

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences
Département de Chimie



Domaine : **Science de la matière**
Filière : **Chimie**
Spécialité : **Chimie Physique**

Mémoire de Master

Thème

**Elaboration, Caractérisation et comportement à la
corrosion des revêtements d'alliage ZnNi**

Présenté par :

HADJ SAID Selma

GHEZAL Assia

Soutenu, le 29 /09/ 2022, devant le Jury composé de :

| | | | |
|--------------------------|-------------------|----------------------|---------------------|
| Mr BOUDINAR Salem | MCA | UMMTO | PRESIDENT |
| Mme MELLIL Baya | Professeur | UMMTO | ENCADREUR |
| Mme IDIRI Naima | MAA | UMMTO | EXAMINATRICE |
| Mme MEZINE Zaina | Docteur | CRTSE (Alger) | Co-ENCADREUR |

Session 2021 / 2022

Dédicaces

Avec l'aide de Dieu le tout puissant.

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers et précieux parents biens aimés, Qui ont eu la patience de nous élever et nous enseigner, et pour tout leur sacrifice pour nous conférer une meilleure vie
Que Dieu les garde pour nous. « Que dieu les protège»*

Je tiens à remercier ma mère qui était toujours derrière moi

A mon très cher frère : Ibrahim

A ma très chère soeur : Madiha

A toutes la famille Hadj-Said

A mes très chères ami(e)s : Mennas, amina, souad et tous les autres.

A toute l'équipe du laboratoire LPCM

A ma collègue Assia ainsi qu'à sa famille.

A Tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire

A toute la promotion de Master-II Chimie Physique- promotion 2022.

Selma

Dédicaces

Avec l'aide de Dieu le tout puissant.

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers et précieux parents biens aimés, Qui ont eu la patience de nous élever et nous enseigner, et pour tout leur sacrifice pour nous conférer une meilleure vie
Que Dieu les garde pour nous. « Que dieu les protège»*

Je tiens à remercier ma mère qui était toujours derrière moi

A mes très chères sœurs : Sihem et Kaouther

A mes très chers frères : Bellal et Ammar

A mon très cher beau-frère : Mouloud. A mes neveux : Abd el raouf, Abd el rahim et Abd el ghafour, A ma nièce : Anfal

A mon très cher époux : Bilal

A toutes la famille Ghezal et Belhadj

A toute l'équipe du laboratoire LPCM

A ma collègue Selma ainsi qu'à sa famille

A toutes les amies

A Tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire

A toute la promotion de Master-II Chimie Physique- promotion 2022.

Assia

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de L'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu tout-puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail

*Nous tenons à exprimer nos reconnaissances et nos profonds remerciements à Monsieur **ADKHIS Ahmed** directeur du laboratoire **LPCM**, Professeur à l'**UMMTO**, de nous avoir accueillis au sein de son laboratoire et pour avoir mis à notre disposition tous les moyens nécessaires pour accomplir ce travail.*

*Nous exprimons nos sincères remerciements à Madame **MELLIL née BENFEDDA Baya**, Professeur à l'**UMMTO** pour avoir accepté de nous encadrer et pour la confiance qu'elle nous a témoignée malgré nos connaissances plutôt légères et pour nous avoir guidés, encouragés et conseillés, elle a fait preuve de patience et d'écoute, pour cela nous lui exprimons nos plus profond respect. Nous tenons également à la remercier pour le temps qu'elle a consacré pour le bon déroulement de ce mémoire que ce soit pendant les manip ou pendant la phase de rédaction, mais aussi et surtout pour son aide scientifique et son suivi permanent « sachant que nous ne pourrons jamais autant vous remercier »*

*Nous tenons à remercier Monsieur **KADRI Aziz**, Professeur à l'**UMMTO**, pour son accueil chaleureux au sein du laboratoire **LPCM** et pour ses perpétuels conseils.*

*Nos remerciements vont aussi à Monsieur **BOUDINAR Salem**, Maitre de conférences classe A à l'**UMMTO** pour l'intérêt et le soutien qu'il nous a toujours témoigné durant la préparation de notre mémoire, Nous le remercions également pour son aide précieuse, ses conseils pertinents, sa générosité et pour tout le temps qu'il a consacré pour nous faire de belles images **MEB**, « merci beaucoup ». Nous le remercions aussi pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Nous voudrions remercier Madame **IDIRI Naima**, Maitre Assistante classe A à l'**UMMTO** pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant d'expertiser et d'évaluer ce modeste travail.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à madame **MEZINE Zaina** chercheur au centre de recherche en Technologie des semi-conducteurs pour les énergétiques (**CRTSE-Alger**), pour différentes analyses **MEB-EDX**.*

*Nous voudrions également exprimer toutes nos sincères reconnaissances à Monsieur **MERZOUK Tahar** et Monsieur **AMIROUCHE Saïfi** pour le rôle fondamental qu'ils ont manifesté pour le bon déroulement de notre travail expérimental. Leurs conseils et qualités humaines ont permis d'accomplir notre tâche dans les meilleures conditions.*

Nous remercions aussi très chaleureusement tous nos amis qui par leurs conseils, soutiens et encouragements ont permis de bien concrétiser ce travail

Table de matières

Introduction générale..... 10

Chapitre I : Mise au point bibliographique, rappels et définitions..... 3

| | |
|---|----|
| I.1 Généralités sur la corrosion | 4 |
| Types de corrosion | 4 |
| Corrosion uniforme ou généralisée..... | 4 |
| I.2.2 Corrosion localisée | 5 |
| Moyens de protection..... | 6 |
| Protection électrochimique..... | 6 |
| Protection cathodique | 6 |
| a) Protection par anode sacrificielle | 6 |
| b) Protection par courant imposé..... | 6 |
| Protection anodique | 7 |
| Protection par inhibition..... | 7 |
| Protection par revêtements..... | 8 |
| Revêtements métalliques..... | 8 |
| a) Revêtements nobles ou cathodiques | 8 |
| b) Revêtements anodiques ou sacrificiels..... | 8 |
| Revêtements non métalliques | 10 |
| Revêtements organiques | 10 |
| Revêtements inorganiques | 10 |
| a) Couches de conversion..... | 10 |
| b) Couches étrangères au substrat | 10 |
| Aperçu sur les revêtements sacrificiels | 11 |
| Généralités sur le zinc et le nickel | 12 |
| Le zinc | 13 |
| Le nickel..... | 12 |
| Diagramme E-pH du zinc et du nickel | 14 |
| Diagramme E-pH du zinc | 14 |
| Diagramme E-pH du nickel..... | 15 |
| L'alliage ZnNi..... | 16 |
| Diagramme de phase du système ZnNi..... | 16 |
| Etat de la recherche sur le système ZnNi..... | 18 |
| II. Méthodes d'élaboration..... | 21 |
| Electrodéposition | 21 |
| Principe de l'électrodéposition | 22 |
| Paramètres influençant l'électrodéposition..... | 23 |
| II.1.3 Mécanisme d'électrodéposition..... | 23 |
| Quelques définitions et rappels de base | 24 |
| Réaction électrochimique | 24 |
| Système électrochimique | 25 |
| Potentiel d'équilibre | 26 |
| III. Références bibliographiques | 27 |

| | | |
|---|--|-----------|
| <u>Chapitre II</u> : | Matériels, techniques et méthodes expérimentales..... | 29 |
| Produits et matériels | | 30 |
| Techniques d'élaboration..... | | 30 |
| Dispositif de mesures électrochimiques..... | | 30 |
| Les électrodes | | 32 |
| Electrode de référence (ER) | | 32 |
| Contre électrode (Electrode auxiliaire(CE))..... | | 33 |
| Electrode de travail (ET)..... | | 33 |
| L'électrolyte | | 35 |
| Solution des tests de corrosion | | 36 |
| Méthodes d'analyse électrochimiques | | 37 |
| Voltammétrie cyclique | | 37 |
| Chronopérométrie | | 38 |
| Potentiométrie | | 38 |
| Méthode des droites de Tafel..... | | 38 |
| Techniques de caractérisation non électrochimiques | | 41 |
| Microscope électronique à balayage (MEB) | | 41 |
| Références bibliographiques..... | | 42 |
| | | |
| <u>Chapitre III</u> | Résultats et discussions | 43 |
| | | |
| <u>Partie I</u> | Etude électrochimique de la cinétique de dépôt du système ZnNi et caractérisations physicochimique et morphologique des alliages ZnNi | 44 |
| Introduction | | 45 |
| Analyse voltampérométrique de la réaction d'oxydoréduction de l'électrolytesupport... 45 | | |
| Analyse voltampérométrique de la cinétique de dépôt du zinc | | 47 |
| Analyse voltampérométrique de la cinétique de dépôt du nickel | | 49 |
| Analyse voltampérométrique de la cinétique de dépôt du système ZnNi | | 51 |
| Evolution du rendement des dépôts | | 56 |
| Analyse chrono-ampérométrique de la cinétique de dépôt des alliages ZnNi | | 57 |
| Caractérisations physicochimiques et morphologiques des revêtements d'alliage ZnNi | | 59 |
| a) Analyse morphologique des dépôts de zinc et de nickel..... | | 59 |
| b) Analyse morphologique des revêtements d'alliage ZnNi..... | | 60 |
| c) Analyse élémentaire de la composition chimique des revêtements..... | | 64 |
| | | |
| <u>Partie II</u> | Comportement à la corrosion des revêtements d'alliage ZnNi et leur aspect microstructural après les tests de corrosion..... | 67 |
| Comportement à la corrosion des revêtements d'alliage ZnNi | | 68 |
| Mesures OCP | | 68 |
| Courbes de polarisation potentiodynamique | | 69 |
| Aspect morphologique des revêtements après les tests de corrosion | | 71 |
| Conclusion..... | | 72 |
| Références bibliographiques | | 73 |
| | | |
| Conclusion générale | | 74 |

Introduction générale

Le phénomène de corrosion a pris de nos jours une importance considérable en raison de l'utilisation plus grande de métaux et alliages dans la vie moderne. En effet, elle est considérée comme étant l'une des principales sources de défaillance des structures métalliques et des équipements industriels. Sur le plan économique, les conséquences de la corrosion sont relativement lourdes et même désastreuses, parmi lesquelles on peut citer : arrêt des travaux et de production, cout de maintenance plus élevé, risque de blessure ou accident pour le personnel, contamination de l'environnement...etc.

Pour pallier au phénomène de corrosion et minimiser les dégâts, beaucoup d'efforts ont été déployés pour trouver des solutions efficaces et respectueuses de l'environnement. A cet effet, au niveau de l'industrie, la recherche et le développement semble être cruciale pour mettre au point des techniques de production plus avancées afin de concevoir des équipements plus performants et d'améliorer la productivité. C'est pourquoi, les concepteurs ont mis à profit de nombreux moyens de protection anticorrosion incluant principalement l'application d'un revêtement, protection cathodique, l'utilisation d'inhibiteur de corrosion...etc

Généralement la protection des substrats en acier contre la corrosion est assurée au moyen d'un revêtement sacrificiel électrodéposé. A ce propos, les alliages Zn, Zn-Ni, Zn-Co et les alliages de cadmium font partie des revêtements sacrificiels les plus utilisés. Parmi eux, les revêtements de cadmium sont considérés comme très fiables en raison de leurs remarquables propriétés en matière de corrosion et d'ingénierie. En revanche, les revêtements de cadmium sont hautement toxiques et sont généralement préparés à partir de bains de cyanure connus pour leur forte toxicité. De plus, le cadmiage induit une grande quantité d'hydrogène dans le substrat sous-jacent provoquant ainsi sa fragilisation.

Au cours de ces dernières années, les préoccupations écologiques croissantes ont conduit à la recherche d'un revêtement alternatif pouvant remplacé efficacement le cadmium. Les dépôts de zinc présentent un excellent comportement sacrificiel. Cependant, leur utilisation reste limitée dans l'industrie automobile en raison d'un taux de dissolution élevé et des propriétés mécaniques médiocres. A cet effet, le recours à l'emploi des alliages à base de zinc constitue une stratégie très intéressante pour renforcer le caractère protecteur des revêtements de zinc pur. Ceci repose donc sur l'ajout de quelques éléments à la matrice de zinc en formant ainsi une large gamme de combinaisons métalliques de type ZnX_i . Parmi ces dernières, l'alliage zinc-nickel se porte comme un candidat potentiel vu qu'il constitue une alternative viable aux revêtements de cadmium. En effet, les alliages Zn-Ni contenant 15 à 20 % en poids de nickel sont dotés d'une résistance à la corrosion quatre fois

supérieure à celle relative aux revêtements de cadmium et de titane. Ainsi, ce type d'alliage a attiré une attention assez particulière dans l'aérospatiale et la production d'énergie vu qu'il possède une excellente résistance à la corrosion à haute température et même à des conditions d'oxydation relativement sévères.

Un axe de recherche étendu porte un intérêt particulier pour l'élaboration et la caractérisation de cet alliage. L'enjeu consiste à optimiser les paramètres d'élaboration en vue de concevoir des revêtements de plus en plus performants en termes de protection face à la corrosion. Notre travail s'insère dans ce contexte d'idées. Plus précisément, nous nous sommes intéressés à l'électrodéposition des revêtements d'alliages ZnNi à partir d'un bain chlorure exempt d'additifs. L'objectif visé consiste à mettre en évidence l'influence de certains paramètres expérimentaux, en l'occurrence, le potentiel et la concentration en Ni^{2+} sur la cinétique du dépôt de système ZnNi et sur ses propriétés physicochimiques, et structurales ainsi que sur son comportement à la corrosion dans un milieu NaCl à 3%.

Le présent manuscrit s'articule autour de trois chapitres qui sont structurés de la manière suivante : Le premier chapitre englobe une étude bibliographique en adéquation avec la thématique de recherche étudiée dans ce mémoire. Après une succincte présentation de quelques généralités sur la corrosion, nous allons nous intéresser aux moyens de protection anti corrosion les plus répandus tout en s'appuyant sur la protection par revêtement. Un intérêt particulier sera réservé aux revêtements anodiques dits « sacrificiels ». Par la suite, nous présenterons quelques généralités sur le zinc, le nickel et le système ZnNi, qui sera suivi d'un relevé sommaire de certains travaux consacrés au système ZnNi. On achèvera ce chapitre par quelques aspects théoriques englobant le principe de l'électrodéposition et certaines notions de base d'électrochimie.

Le deuxième chapitre est réservé à la description de l'ensemble des techniques et méthodes expérimentales utilisées dans ce travail. Les conditions expérimentales choisies pour mener notre étude seront également élucidées.

Quant au dernier chapitre, il sera dédié à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus et leurs discussions.

Ce manuscrit sera clôturé par une conclusion générale qui récapitule l'essentiel des résultats et quelques perspectives envisagées pour la suite de ce travail.

Chapitre I

Mise au point bibliographique, rappels et définitions

Le présent chapitre recense une revue de littérature autour de la thématique de recherche étudiée dans le présent mémoire. A ce propos, deux parties essentielles y seront développées. Dans la première, on donnera, tout d'abord, un bref aperçu sur quelques généralités de la corrosion et ses différents types, qui sera suivi d'un état de connaissances assez détaillé sur les moyens de protection les plus pratiqués pour pallier au phénomène de corrosion. Par la suite, nous allons décrire, les revêtements anticorrosion les plus répandus tout en s'appuyant sur les revêtements sacrificiels. Dans cette partie, il sera également question de rappeler quelques généralités sur le système ZnNi tout en donnant au préalable certaines propriétés de ses éléments constitutifs (Zn et Ni). Nous dresserons enfin un état de la recherche sur le système ZnNi. Dans la deuxième partie, on s'intéressera au principe de l'électrodéposition et à quelques notions de base qui lui sont associées.

I.1 Généralités sur la corrosion

La corrosion est la détérioration d'un matériau par une attaque ou une réaction chimique avec son milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible car il détruit le matériau et réduit ses diverses propriétés, le rendant ainsi inutilisable pour une application prévue. Mais d'un autre point de vue, la corrosion est un phénomène bien venu, voir souhaité, car elle détruit et élimine un nombre important d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion (anodisation de l'aluminium, polissage électrochimique, etc.). La corrosion est le résultat de l'interaction entre un métal et son milieu environnant provoquant ainsi sa destruction progressive [1].

En revanche, dans la majorité des cas, le phénomène de corrosion est devenu un problème majeur auquel sont soumis de nombreux matériaux. Ce qui engendre une dégradation rapide des ouvrages métalliques. En effet, il touche toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes au plus petites : l'électronique, transport, secteur médical, construction, production de l'énergie, aéronautique...etc.

Sur le plan économique et social, les conséquences de la corrosion sont relativement lourdes et importantes dans plusieurs domaines et plus particulièrement celui du secteur industriel, notamment : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques. Ces phénomènes dépendent non seulement du métal envisagé mais aussi de l'environnement dans lequel il est placé (humidité, pH, concentration des ions et gaz présents, présence de bactéries, température..).

Types de corrosion

Les principaux types de corrosion sont répertoriés en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée

Corrosion uniforme ou généralisée

C'est une forme de corrosion qui se traduit par l'apparition de micro-piqures de façon uniforme sur la totalité de la surface. Cela laisse à considérer que la perte en métal est presque identique sur toute la face exposée au milieu. Dans ce cas, l'attaque s'effectue avec la même vitesse sur tous les points du matériau sans distinction de sites anodique et cathodique (**Fig.I.1.a**). De façon globale, la corrosion généralisée progresse sur la surface du métal exposé au milieu corrosif [2]. Le cas le plus courant de ce type de corrosion est celui de l'acier mis en contact d'un milieu acide où sa dégradation s'effectue pratiquement avec une vitesse uniforme.

I.2.2 Corrosion localisée

La corrosion localisée découle toujours de la corrosion uniforme, par couplage galvanique entre les zones hétérogènes. Il suffit alors d'une petite anode et d'une grande cathode pour générer des vitesses de pénétration locales très importantes. Ces hétérogénéités locales peuvent être préexistantes dans le métal ou dans le milieu corrosif. Contrairement à la corrosion uniforme, on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques (**figure I.1.b**). Généralement, cette corrosion se produit lorsque de très petites zones de la surface d'un métal se corrodent beaucoup plus facilement par rapport aux autres zones de la surface [3]. Pour ce type de corrosion, la vitesse ne peut être mesurée par la perte de poids ou par la diminution de l'épaisseur. Pour se faire, on doit réaliser des observations métallographiques, et des mesures électrochimiques. **La Figure I.1** illustre les deux types de Corrosion.

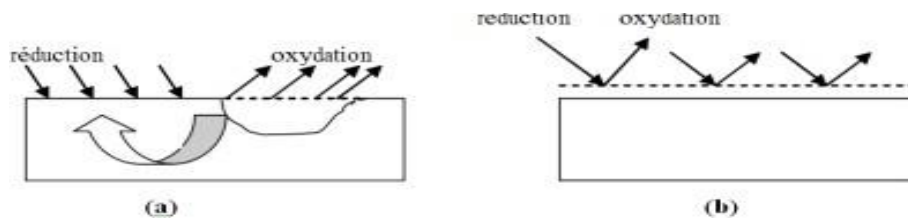


Figure I.1 Types de Corrosion (a) Corrosion localisée et (b) Corrosion uniforme d'un métal

On distingue plusieurs formes de corrosion localisée que nous pouvons schématiser sur la **figure I.2**.

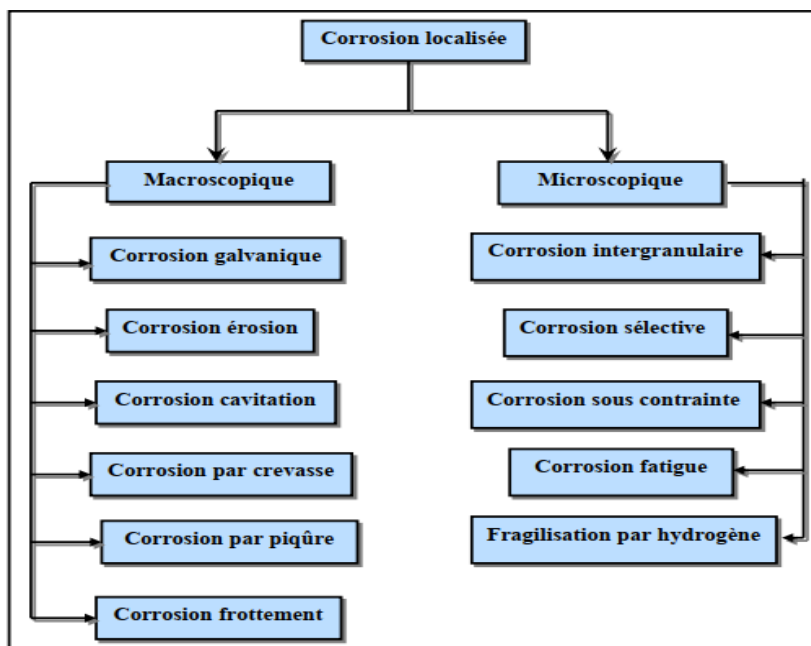


Figure I.2 Schéma illustrant les différentes formes de la corrosion localisée [4]

Moyens de protection

Pour lutter contre la corrosion et maintenir la durabilité des structures métalliques, plusieurs moyens de protection ont été développés, parmi ceux qui sont fréquemment utilisés, on peut citer les revêtements, les inhibiteurs de corrosion, la protection électrochimique (cathodique, courant imposé, anode sacrificielle). On se propose dans les paragraphes suivants de fournir un état des connaissances sur chacune de ces méthodes.

Protection électrochimique

Ce type de protection permet d'agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors d'un phénomène de corrosion. On peut distinguer la protection cathodique et anodique.

Protection cathodique

La protection cathodique est une technique de protection active contre la corrosion des matériaux au contact de leur milieu environnant (électrolyte conducteur : sol, eaux, béton). Il s'agit donc d'un système de prévention électrochimique basé sur la diminution du potentiel de corrosion jusqu'à un niveau où la vitesse de corrosion du métal est réduite de manière significative. Son principe de base consiste à contrôler les grandeurs électriques de telle sorte à ramener le métal dans son domaine d'immunité. Ce procédé peut être réalisé de deux manières, elles sont décrites dans ce qui suit :

a) Protection par anode sacrificielle

Cette technique est réalisée au moyen d'un couplage électrochimique de la structure à protéger avec un autre métal plus facilement oxydable, c'est-à-dire ayant un potentiel inférieur à celui du métal constituant l'ouvrage à protéger, les deux composantes ainsi formées sont reliées entre elles à l'aide d'un contact électrique et immergées dans un milieu électrolytique suffisamment conducteur. On forme ainsi une pile ayant comme anode le métal actif, qui joue le rôle d'anode sacrificielle, et cathode le matériau que l'on souhaite protéger. Dans de telle configuration, le métal le moins noble (c.à.d l'anode) se corrode au bénéfice du métal constituant la cathode. Ce dernier sera donc le siège de la réduction de l'agent oxydant présent dans le milieu.

Les anodes sacrificielles sont généralement fabriquées à partir des alliages d'aluminium, de zinc ou de magnésium. La protection par anode sacrificielle est souvent appliquée pour réduire la corrosion marine (navire, sous-marin...etc)

b) Protection par courant imposé

La mise au point d'un tel procédé nécessite un générateur de courant continu et des anodes à base de métaux nobles. Le principe de base repose sur la polarisation cathodique de l'ouvrage à protéger. Celui-ci est relié au pôle négatif du générateur, il constitue donc la cathode. L'autre électrode, l'anode est reliée au pôle positif et parfois on utilise plusieurs anodes montées en parallèle, formant ainsi ce qu'on appelle « déversoir ». Ce montage est conçu de telle sorte à amener la structure à protéger dans sa zone d'immunité. Cette technique est largement utilisée pour protéger les ouvrages enterrés notamment les pipelines et les canalisations diverses. Notons que le circuit électrique requiert un entretien régulier

Protection anodique

Il s'agit tout simplement d'une protection électrochimique par passivation, elle est en effet réservée aux métaux passivables. Son principe consiste à déplacer le potentiel de corrosion de la structure à protéger jusqu'à ce qu'il soit dans son domaine de passivation.

La protection anodique est souvent pratiquée dans des environnements hautement corrosifs pour protéger des matériaux métalliques mis en contact des solutions inhabituellement acides ou basiques.

Protection par inhibition

La protection par inhibition est l'une des meilleures méthodes pratiquées au niveau industriel pour ralentir la corrosion des équipements et des installations industrielles au contact des milieux acides. Elle constitue donc le seul moyen permettant de contrôler la vitesse de corrosion à partir du milieu corrosif. Les inhibiteurs de corrosion sont des composés que l'on ajoute en faible quantité au milieu agressif, leur but est de diminuer, par un mécanisme propre à chaque inhibiteur, la vitesse de corrosion d'un matériau. Par ailleurs, le mécanisme d'inhibition peut se traduire par différents phénomènes, notamment :

- Adsorption d'une molécule organique à la surface du substrat
- Passivation du métal grâce au pouvoir oxydant de l'inhibiteur
- Précipitation de sels à la surface du métal (formation du tartre)
- Elimination de l'agent corrosif comme l'oxygène

En pratique, plusieurs sortes d'inhibiteurs peuvent être utilisées, on distingue les inhibiteurs cathodiques, anodiques et mixtes comme l'illustre la **figure I.3** ci-dessous.

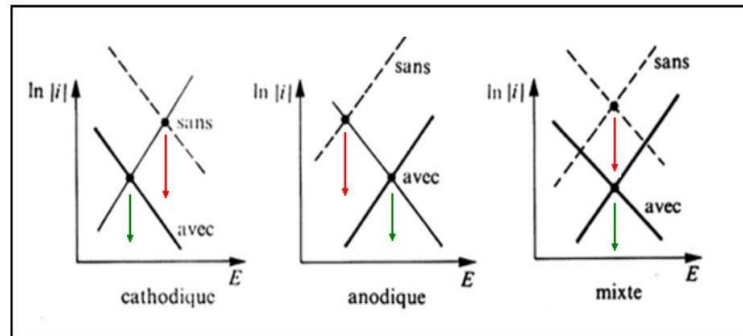


Figure.I.3 Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion en fonction de la nature de l'inhibiteur [5]

Protection par revêtements

La structure à protéger de l'agressivité de l'environnement corrosif est isolée à l'aide de différents revêtements, qui peuvent être métalliques ou non métalliques.

Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont généralement utilisés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, car elle peut être appliquée sur d'autres substrats "cuivre et laiton", on peut distinguer deux types de revêtements métalliques :

a) Revêtements nobles ou cathodiques

Ces revêtements ont la particularité d'être plus nobles que le substrat à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur acier. Néanmoins leur efficacité dépend fortement de leur état de surface. Celui-ci ne doit contenir aucun défaut. En effet, les défauts superficiels sont à l'origine de toute dégradation future. Un tel comportement s'explique par la formation d'une pile de corrosion provoquant ainsi une perforation rapide du métal de base, ce phénomène est fortement aggravé du fait que le rapport de surface anodique/cathode est très petit, ce qui entraîne une attaque rapide de l'acier (densité de courant élevée). La caractéristique essentielle que doit avoir un revêtement cathodique est donc l'absence de défauts (porosité, fissure,... etc). A cet effet, le contrôle impératif de la continuité et de l'homogénéité de la couche s'impose.

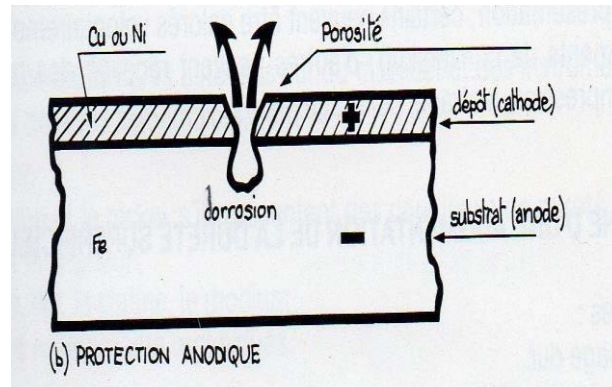


Figure I.4 Schéma représentatif d'un revêtement Cathodique.

b) Revêtements anodiques ou sacrificiels

Pour cette catégorie, le substrat est plus noble que le revêtement, c'est le cas du procédé de galvanisation (dépôt de zinc sur acier) qui consiste à appliquer une couche de zinc sur la surface du métal. Le phénomène s'inverse, autrement dit, le revêtement joue le rôle de l'anode et se dégrade, alors que le substrat, qui est la cathode, reste protégé. Dans ce cas, la durée de vie du revêtement dépend fortement de son épaisseur. En effet, plus le revêtement est épais, plus la protection est prolongée. En cas de défaut, il y aura formation d'une pile locale et le revêtement se corrodé en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente, L'épaisseur est un élément important pour ce type de revêtement. Elle est en générale comprise entre 100 et 200 μm [6]. A priori, ce revêtement est efficace même en cas de fissures ou d'épaisseurs trop faibles à condition que les oxydes formés ne soient pas éliminés constamment par une action mécanique.

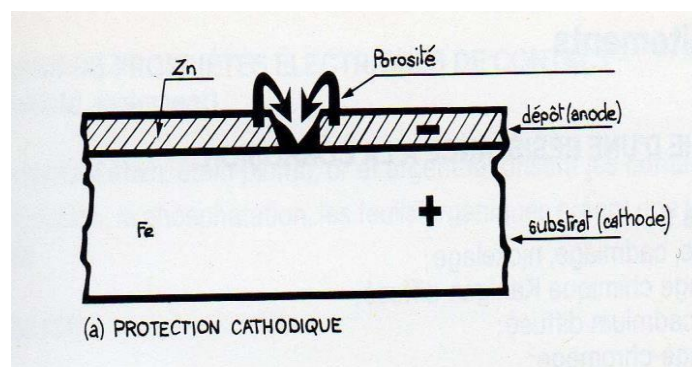


Figure I.5 Schéma illustrant un revêtement anodique

Revêtements non métalliques (organiques)**Revêtements organiques**

Ce type de revêtement constitue un domaine important pour l'utilisation très diversifiée des polymères à grande échelle. En effet, ils sont présents dans notre environnement quotidien, urbain et industriel. Ils sont principalement composés de matériaux polymères et de pigments qui donnent la couleur aux revêtements. Egalement, ils ont l'avantage de s'appliquer sur divers substrats métalliques, notamment, l'acier au carbone, l'acier inoxydable, l'aluminium...etc.

Pour cette catégorie de revêtements, la protection anticorrosion est assurée au moyen d'une barrière plus au moins imperméable qui se forme sur le substrat métallique et l'isole du milieu environnant. Il existe trois sortes :

- Les revêtements en bitumes et les revêtements polymériques (caoutchoucs)

L'efficacité de la protection polymérique dépend de la résistance chimique intrinsèque du revêtement dans le milieu et de son taux de recouvrement. Son épaisseur est d'environ 100 à 500 μm , mais elle est variable d'un cas à l'autre.

- Les revêtements par peinture et vernis

L'importance économique des peintures dépasse de loin celle des autres méthodes de protection contre la corrosion. La plupart des métaux sont protégés par des peintures. Il est alors nécessaire d'appliquer deux ou plusieurs couches. Certaines peintures contiennent des pigments qui agissent comme éléments primaires anticorrosifs. Ils ont la caractéristique d'être plus fins, leur épaisseur ne dépasse pas les 100 μm . Si le constituant du film est transparent, on parle de vernis, s'il est opaque, on parle alors de peinture. Dans les deux cas la substance de base est une espèce macromoléculaire (polymère) appelée liant, dont la fluidité peut être ajustée par l'ajout de solvant ou de diluant [7].

Revêtements inorganiques

Il peut s'agir des couches obtenues par conversion chimique de la surface du substrat ou des couches étrangères déposées directement sur le substrat sans qu'il y ait réaction avec ce dernier.

a) Couches de conversion

Elles sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi, on obtient ainsi un film d'oxyde protecteur comme dans le cas de l'anodisation de l'aluminium. Le but est de renforcer le film d'oxyde naturel par une oxydation anodique. Dans cette optique, deux autres procédés sont également pratiqués, il s'agit de la phosphatation et la chromatisation.

b) Couches étrangères au substrat

Elles sont fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas une réaction avec le substrat. Dans ce cas, la composition chimique est indépendante de celle du substrat. Ce type

de couches inclut les revêtements inorganiques non métalliques tels que : les émaux, les dépôts de ciment, céramiques réfractaires....etc.

I.5. Aperçu sur les revêtements sacrificiels

Le zinc qui est plus anodique que l'acier a été largement utilisé comme élément de base de toute la gamme des revêtements sacrificiels pour les substrats ferreux [8]. En outre, dans le cas de la corrosion galvanique, le Zn devient l'anode tandis que le substrat ferreux devient la cathode, ce qui permet la protection de l'acier d'une dégradation ultérieure[9]. Depuis plusieurs années, le zingage traditionnel a été considérablement utilisé en tant que revêtement résistant à la corrosion des aciers, cependant dans des environnements agressifs ou à des températures élevées, sa protection contre la corrosion demeure insuffisante [10, 11].

A cet effet, le recours à l'emploi des alliages à base de zinc semble être une alternative assez intéressante pour renforcer le caractère protecteur du zinc. Ceci repose donc sur l'ajout de certains éléments à la matrice de zinc en formant ainsi une gamme fascinante de revêtements de type ZnX (X=, Fe, Co, Ni, Mn), qui sont connus d'être plus résistant à la corrosion comparativement aux dépôts de zinc pur [12,13].

Au cours de ces dernières années, l'utilisation des alliages à base de zinc, pour protéger les structures en acier, a pu émerger et se faire une place importante dans divers domaines d'application au niveau du secteur industriel, à l'instar, de l'industrie automobile, aéronautique, aerospace, construction et électrique [14].

Certains alliages à base de zinc présentent un meilleur comportement à la corrosion qu'un dépôt de zinc pur d'épaisseur similaire. Cette meilleure résistance à la corrosion a été reportée dans les travaux de Gabe et Wilcox [15]

Concernant les alliages de zinc associés aux éléments Fe, Ni et Co, les différentes études ainsi réalisées ont indiqué que la cinétique de corrosion du revêtement diminue et ceci est dû à la présence d'un métal plus noble que l'élément de base. Dans ce cas, le potentiel de corrosion de ces alliages est alors décalé vers des valeurs moins cathodiques. Il a été également rapporté que l'anoblissement du potentiel d'abandon dépend fortement de la teneur en élément d'alliage. Un tel comportement permet de réduire la dissolution du revêtement lors de couplage galvanique avec le substrat contrairement au cas des revêtements de zinc purs [15]. De plus, une nette amélioration de la dureté du revêtement a été observée suite à l'incorporation d'éléments d'alliage comme le nickel, le fer ou le cobalt comparativement à celle du zinc pur. Notons que ces caractéristiques ont été confirmées dans plusieurs travaux de recherche. A titre d'exemple, Felloni et al [16] ont indiqué des valeurs de dureté pour des alliages Zn-Ni (20% en poids) de

430 HV alors qu'un revêtement de zinc pur d'épaisseur comparable (12 µm) possède une dureté relativement faible, elle est de 50 HV environ. Dans la même optique, Panagopoulos [17] évoque des valeurs de micro dureté allant de 56 à 197 HV respectivement pour des alliages Zn-Fe (1,8% pds) et Zn-Fe (14% pds) [18] tandis que pour les alliages Zn-Co (0,6% pds) et Zn-Co (4% pds), les micro-duretés ainsi obtenues sont 72 et 85 HV respectivement [19]. Ce durcissement est associé à la présence de phases spécifiques aux alliages de type Zn-Co, Zn-Fe et Zn-Ni.

Un autre objectif suscité par la communauté scientifique était de trouver un élément plus actif que le zinc et qui se dissout préférentiellement par rapport à celui-ci. De plus, cet élément devrait former des composés susceptibles de protéger le dépôt. Le manganèse répond mieux à ces caractéristiques en raison de son fort caractère réducteur qui lui permet d'être plus négatif que le Zn. Malgré la codéposition des alliages ZnMn est assez délicate, vu les potentiels éloignés des deux éléments, la littérature relate un nombre considérable de travaux consacrés à l'élaboration des alliages ZnMn et à leurs caractérisations. Les objectifs envisagés étaient d'optimiser les paramètres de dépôt en vue de concevoir des revêtements de plus performant vis-à-vis de la protection anti- corrosion [20-23]

Les données bibliographiques fournies sur ce système révèlent que la gamme de composition en manganèse permettant d'obtenir de bonnes propriétés anticorrosion est assez large, elle varie de 20 à 75% en poids. En ce qui concerne les relations entre la résistance à la corrosion et la composition de l'alliage, les conclusions des différents auteurs restent parfois différentes, mais la majorité d'entre eux affirme que les revêtements d'alliage zinc-manganèse sont plus résistants à la corrosion que celui du zinc pur, et ce, en raison notamment de l'incorporation de composés du manganèse dans les produits de corrosion du revêtement, favorisant ainsi la formation d'hydroxychlorure de zinc (la simonkolleite de formule $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$) connu pour son caractère insoluble [24].

Généralités sur le zinc et le nickel

Le zinc

Le zinc (Zn) est un métal solide blanc, brillant et légèrement bleuâtre qui est toujours bivalent dont la température normale d'ébullition est voisine de 907 °C justifiant ainsi son caractère volatil. Il est également malléable et ductile entre 100 °C et 150 °C. On le trouve dans la nature sous deux formes : l'état de sulfure dans la blende (sulfure de zinc) et l'état de carbonate dans la calami (carbonate de zinc). Il est présent dans l'eau, le sol et l'air.

De plus, il constitue une composante essentielle et indispensable du corps humain. Il est également un élément conducteur de l'électricité et de la chaleur. À l'air humide, il se recouvre d'une couche protectrice d'hydrocarbonate [25-26]. De façon générale, le zinc est peu altérable car il est connu d'être un bon protecteur des aciers face à la corrosion. L'action des acides dilués sur le zinc provoque le dégagement du dihydrogène.

Le zinc est le 4^{ème} métal le plus utilisé au monde en raison de ses remarquables propriétés physico-chimiques et mécaniques. Il est utilisé principalement pour la galvanisation (le dépôt sur les aciers pour les protéger de la corrosion), il est impliqué dans la composition de nombreux alliages utilisés dans les équipements automobiles (pneumatiques), dans les bâtiments (sous forme de larges plaques pour recouvrir les toitures ou pour les gouttières). Il constitue également un élément principal assez appréciable dans de nombreuses combinaisons métalliques et plus particulièrement celles de types ZnX, notamment, ZnNi, ZnCo, ZnFe, ZnMn. Ces derniers ont la particularité d'être plus résistants à la corrosion que les revêtements de zinc pur [27-28]. La mise en œuvre économique du zinc et son aspect esthétique, en font un métal apprécié dans de nombreuses applications [29].

Le nickel

Le nickel (Ni) est un métal blanc à reflet jaune, légèrement noble, brillant et dur qui est extrait essentiellement sous forme de minerais sulfurés, oxydés et silicatés présents à la surface de la terre [27]. Il possède une bonne tenue à la corrosion dans différents milieux. De plus, il est doté de propriétés mécaniques appréciables telles que la malléabilité (facilement déformé par laminage) et la ductilité (étirable en fils ou en barres sans rupture) et de propriétés magnétiques à l'état pur [30- 32]. C'est l'un des éléments d'addition les plus répandus dans les alliages ferreux pour leurs propriétés physiques notables. Il fait partie également des constituants des poussières en suspension dans l'atmosphère, comme il est présent dans le sol en tant qu'une substance indéfiniment persistante. Ceci justifie donc sa forte absorption par les sols avec une forte mobilité [33].

L'utilisation du nickel est très ancienne avec les bronzes ou dans les alliages d'acier où il est couramment utilisé en raison de son caractère protecteur face à la corrosion. Egalement, il constitue un revêtement décoratif pour les autres métaux [34]. Grâce à son caractère protecteur, il est couramment utilisé pour concevoir des alliages de métaux solides et durables (aluminium, cuivre et fer). Il est impliqué dans de nombreux objets à usage quotidien comme les casseroles inoxydables, les batteries nickel-cadmium [35,36]. Sur le plan pratique, le nickel est très sollicité pour répondre à de multiples fabrications. En effet, il est largement utilisé pour

fabriquer des équipements ménagers (évier, couverts, casseroles, plats...), de l'électroménager (machines à laver, fours à micro-ondes, cuisines pour restauration), des outils de production de l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique et encore du matériel chirurgical [37].

Le tableau ci-dessous illustre les principales propriétés physico-chimiques du zinc et du nickel.

Tableau I.1 : Propriétés physicochimiques du zinc et du nickel [38].

| Symbole | Zn | Ni |
|--------------------------------|---|--|
| Numéro atomique | 30 | 28 |
| Masse atomique | 65,37 g.mol ⁻¹ | 58,71 g.mol ⁻¹ |
| Electronégativité de Pauling | 1,6 | 1,8 |
| Masse volumique | 7,11 g.cm ⁻³ à 20°C | 8,9 g.cm ⁻³ à 20°C |
| Température de Fusion | 420 °C | 1453°C |
| Température d'ébullition | 907 °C | 2732 °C |
| Rayon atomique (Van der Waals) | 0,138 nm | 0,124 nm |
| Rayon ionique | 0,074 nm (+2) | 0,069 nm (+2) ; 0,06 nm (+3) |
| Isotopes | 5 | 5 |
| Configuration électronique | [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² | [Ar] 3d ⁸ 4s ² |
| Energie de première ionisation | 904,5 kJ.mol ⁻¹ | 735 kJ.mol ⁻¹ |
| Energie de deuxième ionisation | 1723 kJ.mol ⁻¹ | 1753 kJ.mol ⁻¹ |
| Potentiel standard | - 0,763 V/ESH | - 0,25 V/ESH |

Diagramme E-pH du zinc et du nickel

Diagramme E-pH du zinc

D'après le diagramme de Pourbaix de zinc représenté sur la figure I.6, on note que le domaine de stabilité du zinc métallique ne comporte aucune zone commune avec celui de l'eau [39]. Ceci indique que le zinc présente une réactivité importante en milieu aqueux. Il s'oxyde avec formation du dihydrogène en milieu acide ou fortement basique désaéré sous la forme divalent, c. à d, il se transforme en Zn²⁺ dans un milieu acide et en ZnO₂²⁻ dans des milieux suffisamment basiques. Sur le plan thermodynamique, la position du zinc sur l'échelle des potentiels standard par rapport à celle du nickel (E° Zn²⁺/Zn = -0,76 V/ESH, E° (Fe²⁺/ Fe) = -0,44 V/ESH), justifie amplement son utilisation en tant que revêtement protecteur à caractère sacrificiel des pièces en acier. Le diagramme E-pH indique également que les ions Zn²⁺ sont stables dans le domaine

de pH allant de 0 à 5,6. Ce qui affirme que l'électrodéposition du zinc métallique peut être réalisée dans des solutions ayant des $\text{pH} < 5,6$.

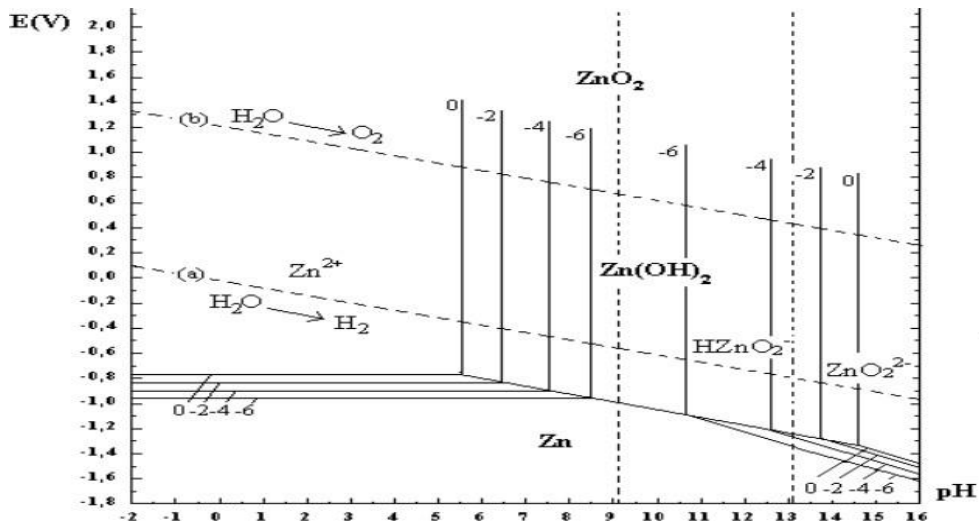


Figure I.6 Diagramme d'équilibre E-pH du système zinc-eau, à 25°C [39].

Diagramme E-pH du nickel

Le diagramme E-pH correspondant au système nickel-H₂O est représenté sur la **figure I.7**. Il ressort de ce tracé, que le nickel métallique possède une zone commune très réduite avec l'eau et cela pour le domaine de pH [8,2- 13,3], zone pour laquelle le nickel est stable en milieu aqueux. Quant aux ions métalliques bivalents du nickel, leur stabilité en milieu aqueux est repérée aussi bien pour des valeurs de pH acide que pour celles de pH basique. Ainsi, les ions Ni²⁺ sont stables dans la zone de pH allant de 0 à 8,8. A priori, d'après ces données thermodynamiques, il est clair que l'électrodéposition du nickel en milieu aqueux est possible dans ce domaine de pH [42].

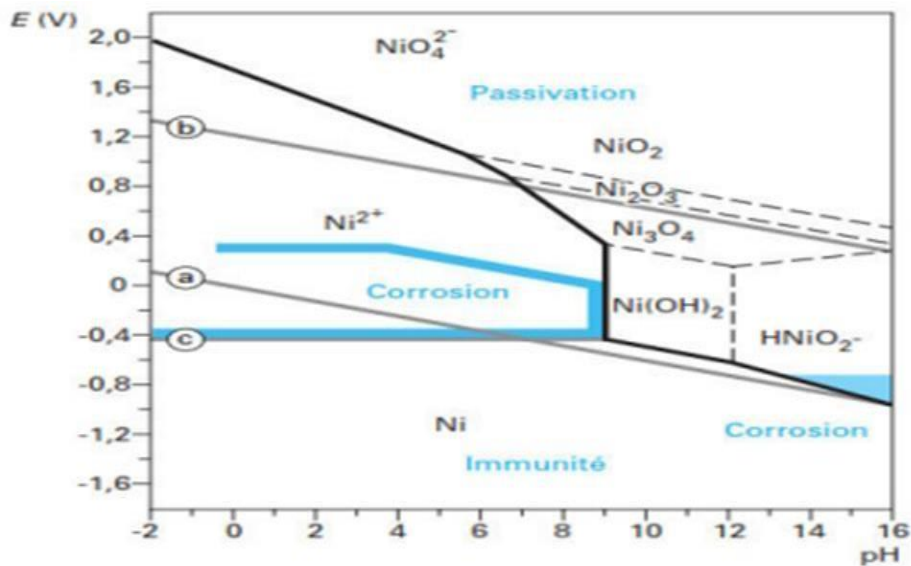


Figure I.7 Diagramme potentiel-pH du système nickel-eau à 25 °C [30].

L'alliage ZnNi

Au cours de ces dernières années, l'élaboration des alliages à base de zinc a pris un essor considérable et ce en raison de leur remarquables propriétés tant de point de vue fonctionnel que décoratif. Sur le plan pratique, plusieurs combinaisons d'alliages de type ZnX peuvent être distinguées, parmi lesquelles, figure le système ZnNi [43]. Ce dernier est un alliage binaire composé de deux métaux de transition, ayant des potentiels d'équilibres standards assez éloignés, $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.25 \text{ V/ENH}$ et $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V/ENH}$ [39]. Ces alliages sont essentiellement produits par co-électrodéposition, qui est assez délicate à mettre en œuvre que l'électrodéposition monométallique. En effet, la codéposition simultanée de deux métaux nécessite, dans la plus part des cas, une bonne compréhension du processus mis en œuvre, un contrôle judicieux de certains paramètres expérimentaux et leur optimisation. De manière générale, deux principaux types de paramètre peuvent être explorés. Il s'agit des grandeurs électriques (potentiel, densité de courant) à mettre en œuvre pour aboutir aux dépôts ayant les compositions les plus recherchés et de la composition des bains (rapport de concentration en ions métallique, type du bain, pH, additifs...etc). Cette dernière doit, en revanche répondre aux exigences de sécurité et de protection de l'environnement.

Diagramme de phase du système ZnNi

Le **figure I.8** illustre le diagramme de phase du système ZnNi. On peut noter sur ce diagramme que les températures de fusion des deux éléments sont très éloignées (Ni = 1453°C et Zn = 419.4°C). Il a été rapporté dans la littérature que les différentes phases cristallographiques observées sur les alliages ZnNi électrodéposés font partie de celles révélées sur ce diagramme.

Ce dernier met en exergue plusieurs transformations de phases en fonction de la température et de la composition de l'alliage en éléments constitutifs, qui peuvent induire la formation de composés monophasiques, bi phasiques ou poly phasiques. De manière générale, deux principaux domaines peuvent être distingués sur le diagramme : un domaine où les alliages possèdent moins de 70% en zinc. Celui-ci comprend trois phases ayant des intervalles suffisamment larges, il s'agit des phases δ , η , et γ . D'après certains auteurs, ces phases peuvent être obtenues par électrodéposition et qui dépendent fortement de la teneur en nickel [44, 45]. Un autre domaine pour lequel on note la présence des alliages faiblement alliés au nickel. En effet, pour les alliages ayant un pourcentage en nickel de 7 % ont la même structure cristallographique que le zinc, c.à.d celle de la phase η alors que ceux possédant entre 9 à 10 % en nickel, ils sont caractérisés par une mixture de phase (η et γ). Pour des pourcentages en nickel compris en 10 et 17 %, les alliages ZnNi sont monophasiques avec émergence de la phase γ [46]. Ainsi, il a été rapporté que les phases δ et β ne se forment pas par électrodéposition. Leur obtention ne peut avoir lieu que par des procédés métallurgiques [47].

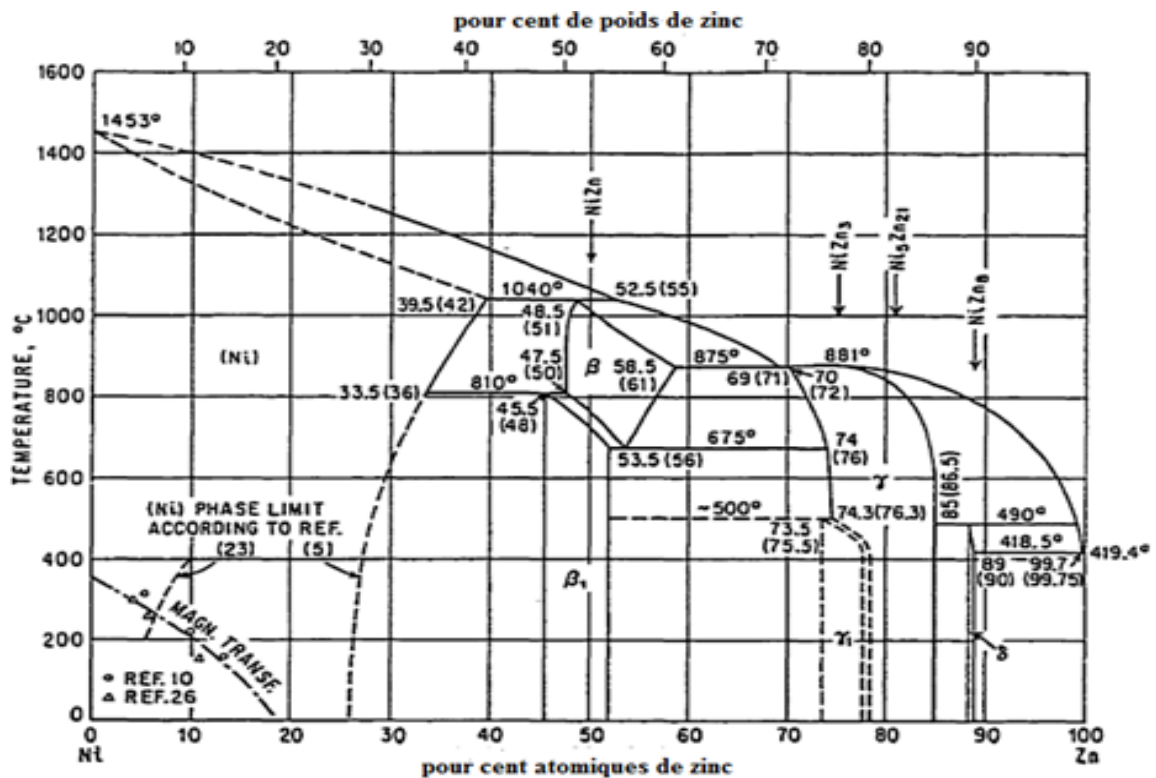


Figure I.8 Diagramme de phase du système Zn-Ni.

Etat de la recherche sur le système ZnNi

Au cours de ces dernières années, une forte activité de recherche s'est considérablement développée sur l'élaboration et la caractérisation des revêtements à base zinc, plus particulièrement ceux de type ZnX [48, 49, 50] et ce en raison de leur remarquables propriétés tant de point de vue mécanique que de résistance à la corrosion. En effet, cet axe de recherche a suscité un énorme intérêt au niveau de la communauté scientifique. L'enjeu consiste à optimiser les paramètres d'élaboration en vue de concevoir des revêtements de plus en plus performant en termes de résistance à la corrosion et de durabilité. Les systèmes les plus étudiées sont entre autre ZnMn, ZnCo, ZnNi, ZnFe...etc.

Les données bibliographiques fournies dans ce domaine révèlent que l'électrodéposition reste la méthode de choix pour élaborer cette catégorie de revêtements, vu qu'elle est connue par sa simplicité, sa facilité de mise en œuvre et son faible coût de revient.

Dans le cadre de ce travail de master, nous nous sommes intéressés à l'élaboration, par électrodéposition, du système ZnNi et à l'étude de ses différentes propriétés morphologiques, structurales et son comportement face à la corrosion dans un milieu simulé à l'eau de mer. Pour mieux comprendre toutes ces caractéristiques et avoir un état de connaissances sur ce matériau, il nous semble alors plausible de faire au préalable un bref aperçu bibliographique de quelques travaux réalisés sur ce système. Les paragraphes suivants font l'objet de la description de ces travaux.

Les travaux réalisés par M.M Abou-Krishna et al [51] ont axé sur l'électrodéposition des revêtements d'alliage Zn-Ni à partir d'un bain sulfate suffisamment acide. Dans cette étude, deux paramètres expérimentaux ont été explorés, il s'agit du temps de dépôt et la concentration en espèces électroactives. Après une panoplie de caractérisations, il a été indiqué que le dépôt du système ZnNi est possible dans ces conditions expérimentales néanmoins le dégagement d'hydrogène reste une réaction secondaire inévitable. De plus, l'analyse voltampérométrique de la cinétique de dépôt ainsi que celle de la diffraction des rayons X ont indiqué que le dépôt obtenu est biphasique, composé de deux phases : γ -ZnNi et δ -ZnNi. Ainsi, l'augmentation de la concentration en nickel (II) dans le bain engendre des dépôts constitués principalement de structures dominées par la phase γ -Ni₅Zn₂₁, ceci s'est traduit par une augmentation notable de l'intensité des pics au niveau des diagrammes de diffraction correspondants. Il a été également révélé que la résistance à la corrosion des alliages est nettement améliorée lorsque la concentration en nickel augmente. Dans ces conditions expérimentales, le dépôt des alliages ZnNi est régi par le phénomène de codéposition anormale.

Dans une autre étude menée par G.A.G.Pedroza et al [52], l'effet de l'acide formique en tant qu'additif sur le processus d'électrodéposition des alliages ZnNi ainsi que sur leur comportement à la corrosion a été exploré. Notons que dans ce cas, un bain chloruré acide a été exploité. Les résultats issus à travers les différentes caractérisations ainsi effectuées ont indiqué que l'ajout de l'acide formique dans le bain d'électrolyse a contribué non seulement à augmenter les rendements des dépôts mais aussi à améliorer la résistance à la corrosion des revêtements d'alliage ZnNi. Il a été également observé que cet additif influe considérablement les propriétés structurales des dépôts. Dans ces conditions, une phase intermétallique de type Zn_5Ni_{21} a été mise en évidence. Par contre, l'aspect microstructural ne reflète aucun changement vis à vis de l'additif étudié.

Dans la même année, S. Ghaziof et al [53] se sont intéressés à l'étude de l'effet de certains paramètres expérimentaux, entre autre, la température, la densité de courant, la vitesse d'agitation et le rapport des ions Ni^{2+}/Zn^{2+} sur les propriétés physicochimiques et mécaniques du revêtement ZnNi. Pour ce faire, un bain sulfate acide exempt d'additif a été exploité. A travers les résultats ainsi obtenus, il a été constaté que la teneur en Ni dans les dépôts dépend fortement des paramètres explorés. En effet, l'augmentation du rapport de concentration $\frac{[Ni^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$ de la température et de la densité de courant engendrent une élévation considérable de la quantité en Ni dans les dépôts. Par contre, une forte agitation de la solution induit des dépôts riches en zinc avec apparition du phénomène de la déposition anormale. Après une analyse plus détaillée des résultats, il a été conclu que les propriétés optimales ont été obtenues sur les revêtements élaborés dans le bain ayant un rapport de concentration de 1, à la température de 40°C en appliquant une densité de courant de 80 mA/cm². Ainsi, la résistance à l'usure est nettement améliorée dans ces conditions.

Une année plus tard, G.Roventi et al [54] ont opté pour l'utilisation d'un autre type de bain en vue de l'électrodéposition des alliages ZnNi. Il s'agit d'un bain mixte de type Watts contenant le saccharinate de sodium et le sodium dodécyl sulfate en tant qu'additifs organiques. Au cours de ce travail, l'effet de certains paramètres expérimentaux sur la cinétique de dépôt du système ZnNi et sur ses diverses propriétés a été examiné. Il ressort des résultats obtenus que l'ajout du zinc (II) au bain du nickel induit une diminution notable de la densité de courant de réduction, un tel comportement a été attribué à l'inhibition du dépôt de nickel en présence des ions Zn^{2+} . De faibles rendements ont été obtenus dans le cas des dépôts contenant des teneurs en Zn dépassant les 7% en poids. Il a été également observé que les dépôts riches en nickel peuvent être formés pour de faibles concentrations en Zn dans le bain d'électrolyse. Dans ce cas, l'incorporation du zinc dans la matrice du nickel a provoqué une nette diminution de la taille

des grains, ce qui a contribué à l'amélioration de l'aspect morphologique des dépôts (adhérence, compacité, brillance...). Le phénomène de la codéposition anormale a été bien observé au cours des mesures expérimentales entreprises dans cette étude.

Dans la même année, une autre étude a été menée par Z.Feng et al [55], celle-ci est portée sur l'électrodéposition des alliages ZnNi à partir d'un bain sulfate suffisamment alcalin contenant le 5, 5-diméthylhydantoin (DMH) en tant qu'agent complexant. Au cours de ce travail, l'effet de certains paramètres expérimentaux a été étudié. A travers l'ensemble des résultats obtenus, des conditions expérimentales optimales ont été cernées, ces dernières ont permis d'obtenir des revêtements ZnNi ayant des teneurs en Ni entre 13 et 16 % en poids, ceux-ci se caractérisent par des grains très fins atteignant l'ordre nanométrique (26 nm environ). Il a été également indiqué que les propriétés structurales, la taille des grains, la micro-dureté ainsi que la résistance à la corrosion des alliages ZnNi montrent une forte dépendance vis-à-vis de la teneur en nickel dans le dépôt. Concernant les propriétés structurales, une transition de phase a été observée au niveau des dépôts lorsque la teneur en Ni varie. En effet, la structure cristalline des dépôts passe d'un mélange de phases η -phase et γ -phase vers une structure monophasique γ lorsque le pourcentage en Ni augmente dans le revêtement. De plus, les alliages possédant 13 % en nickel ont reflété une bonne résistance à la corrosion comparativement aux autres compositions. Des résultats similaires ont été également évoqués dans les travaux de A.Chams et al [56].

Pour renforcer le caractère protecteur des alliages ZnNi, une alternative intéressante a été proposée par M.Diafi et al [57]. Celle-ci repose donc sur l'incorporation du cobalt dans les alliages ZnNi en vue d'élaborer les dépôts ternaires ZnNi-Co. Effectivement, les différents résultats ainsi obtenus ont montré que la résistance à la corrosion des alliages ternaires est nettement meilleure par rapport à celle observée sur les alliages binaires ZnNi, celle-ci dépend fortement de la teneur en Co dans le dépôt. De plus, les propriétés morphologiques, structurales et la micro-dureté ont été également améliorées en présence du cobalt dans les alliages.

A la lumière des travaux décrits précédemment, il ressort que dans la majorité des conditions expérimentales utilisées la codéposition des revêtements d'alliage ZnNi est de type anormal, ce comportement peut être réduit en faisant augmenter la température du bain d'électrolyse. De plus, les propriétés et les caractéristiques des revêtements sont principalement déterminées par leur microstructure et leur composition chimique. Il s'est avéré que les alliages possédant une teneur en Ni entre 13 et 20 % en poids sont monophasiques avec une émergence majoritaire de la phase γ -ZnNi. Cette dernière, est connue pour son excellente résistance à la corrosion comparativement aux autres structures.

II. Méthodes d'élaboration

Sur le plan pratique, plusieurs méthodes ont été mises à profit pour élaborer une large variété de dépôts métalliques (alliages, revêtements, couches minces, oxydes, nanoparticules, nanofils,...etc). A cet effet, deux sortes de méthodes sont à distinguer. Il s'agit des méthodes physiques et celles dites chimiques. Les méthodes physiques, telles que l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique et l'épitaxie per jet moléculaire sont largement utilisées. Cependant, elles demeurent très extensives et difficiles à mettre en œuvre vu qu'elles requièrent des équipements lourds et des conditions ultravides. Ainsi, le contrôle de certains paramètres reste limité. Les techniques chimiques ont été et sont encore largement utilisées. Parmi lesquelles, on peut citer la croissance chimique en phase vapeur (CVD), la voie sol-gel, le dépôt chimique par électroless, l'électrodéposition....etc

Dans le cadre de ce travail de master, nous avons retenu la voie électrochimique l'occurrence, l'électrodéposition pour élaborer les revêtements d'alliage ZnNi. Les paragraphes suivants décrivent d'une façon succincte le principe de l'électrodéposition ainsi que ses différents mécanismes mis en jeu.

Electrodéposition

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique ou bien un potentiel entre deux électrodes plongées dans une solution électrolytique, contenant un sel métallique de l'élément qu'on souhaite déposer [58]. Suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité de courant, ...etc), il est possible d'obtenir une large gamme de dépôts ayant des propriétés différentes.

Cette méthode s'émerge comme une voie de synthèse la plus adoptée dans plusieurs travaux de recherche consacrés à l'électrodéposition des métaux ou alliages métalliques et ce en raison de son faible cout et sa facilité de mise en œuvre. Ainsi, elle permet de contrôler la composition, la morphologie, l'adhérence entre le dépôt et le substrat et le taux de croissance des films. Ceci est possible, soit, en régulant les grandeurs électriques (potentiel et la densité de courant), soit, en jouant sur la composition de la solution électrolytique. Elle permet également d'assurer la reproductibilité des résultats. De plus, elle offre l'avantage d'opérer à basses températures comparativement aux méthodes physiques qui s'opèrent aux températures élevées.

Par ailleurs, l'électrodéposition présente certains inconvénients liés principalement au choix limité du substrat, celui-ci doit être obligatoirement conducteur. Ainsi, en utilisant cette méthode, des impuretés présentes dans la solution électrolytique peuvent s'incorporer dans les dépôts. Ce qui engendre des modifications notables au niveau du comportement

physicochimique des dépôts mis en œuvre. Cet inconvénient reste toutefois négligeable devant les nombreux avantages que présente encore cette méthode car ceci peut être réduit en utilisant des produits chimiques de haute pureté tout en faisant un contrôle rigoureux de certains paramètres expérimentaux.

Principe de l'électrodéposition

L'électrodéposition est mise en œuvre par des techniques de polarisation potentiostatique ou potentiostatique et ce en mode continu ou pulsé. Le principe de base consiste à imposer à l'électrode de travail, qui joue le rôle de cathode, une surtension suffisante pour pouvoir réduire les ions métalliques se trouvant dans le bain d'électrolyse afin de former un dépôt métallique sur cette électrode. A l'issue de la polarisation, les ions migrent vers la cathode où ils vont interagir avec les électrons présents à la surface de l'électrode. Par conséquent, un dépôt métallique solide se forme sur cette électrode. La réaction traduisant une telle transformation peut être symbolisée sous la forme :



Dans le cas de l'électrodéposition d'alliages métalliques, cela semble moins aisé à réaliser que celle d'un métal seul. Ceci est dû à la complexité des électrolytes utilisés. Pour assurer une codéposition simultanée de deux métaux, il suffit de porter le potentiel de la cathode à une valeur inférieure à celles des potentiels d'équilibres thermodynamiques des systèmes mis en jeu. De point de vue pratique, la codéposition devient très délicate, voire impossible lorsque les deux éléments constituant l'alliage ont des potentiels très éloignés. Pour y remédier à ce problème et rendre la codéposition faisable, deux stratégies peuvent être suivies adoptées :

- Diminuer la concentration en ions de l'élément le plus noble, cela induira certes une diminution de son potentiel d'équilibre, ce qui favorisera le rapprochement des potentiels des systèmes en question. Cependant, cette stratégie est appliquée uniquement dans le cas du dépôts 'éléments possédant des potentiels standards peu éloignés l'un de l'autre.
- Ajouter dans le bain d'électrolyse des agents complexants, de type organique ou inorganique afin de complexer les cations métalliques. Il est bien connu que la complexation stabilise les espèces en solution et contribue à une diminution notable des potentiels d'équilibres thermodynamiques. Ainsi, le potentiel d'équilibre est considérablement déplacé vers le côté cathodique. Un tel comportement contribue au rapprochement des potentiels des éléments constituant l'alliage à déposer. Ce qui favorisera d'avantage la codéposition simultanée des éléments mis en présence en donnant souvent des dépôts de bonne qualité.

Paramètres influençant l'électrodéposition

Au cours de l'électrodéposition, différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques des dépôts élaborés. Ces paramètres sont généralement classés suivant deux catégories : les conditions initiales qui sont imposées par l'expérimentateur et les conditions dites temporelles qui dépendent de l'évolution du système (Tableau I.2). Le rôle de ces paramètres est complexe et dépend du système considéré [34].

Tableau I.2: Conditions influençant les caractéristiques des revêtements

| Conditions initiales | Conditions temporelles |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ❖ Nature du substrat ❖ Préparation du substrat ❖ Type d'anode ❖ Electrolyte (concentration, PH, additifs, pureté des sels) ❖ Paramètres électriques ❖ Distance entre cathode et anode ❖ Agitation ❖ Température du bain ❖ Autre condition | <ul style="list-style-type: none"> ❖ Electrolyte (concentration, PH, ❖ Evolution de la surface ❖ Paramètres électriques ❖ Réactions parasites ❖ Autre condition |

Mécanisme d'électrodéposition

Le processus d'électrodéposition peut être assuré par trois étapes principales, elles sont décrites dans ce qui suit :

- 1) **Le transfert de matière** : concerne le déplacement de la matière du plein bain de la solution vers le voisinage immédiat de l'électrode, appelée aussi zone interfaciale. Il est régi par trois processus distincts :
 - *La migration* : il s'agit du déplacement des espèces chargées sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique
 - *La diffusion* : déplacement des espèces suite au gradient de concentration engendré par la réaction à l'électrode
 - *La convection* : concerne le déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de température ou de pression ou d'agitation.

- 2) **Réactions chimiques** : il peut s'agir des réactions : acido-basiques, complexation, précipitation, adsorption et désorption. Ces réactions peuvent se produire avant ou après le transfert de charge.
- 3) **Le transfert de charge** correspond au transfert d'électrons au voisinage de l'électrode, c'est-à-dire à l'interface électrode – solution
- 4) **Cristallisation**

Les atomes vont, au cours de cette étape de cristallisation, soit consolider l'édifice cristallin en favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt sera alors constitué de petits cristaux

La **figure I.9** suivante schématise l'ensemble des étapes élémentaires caractérisant une réaction électrochimique se produisant à l'interface métal/sol.

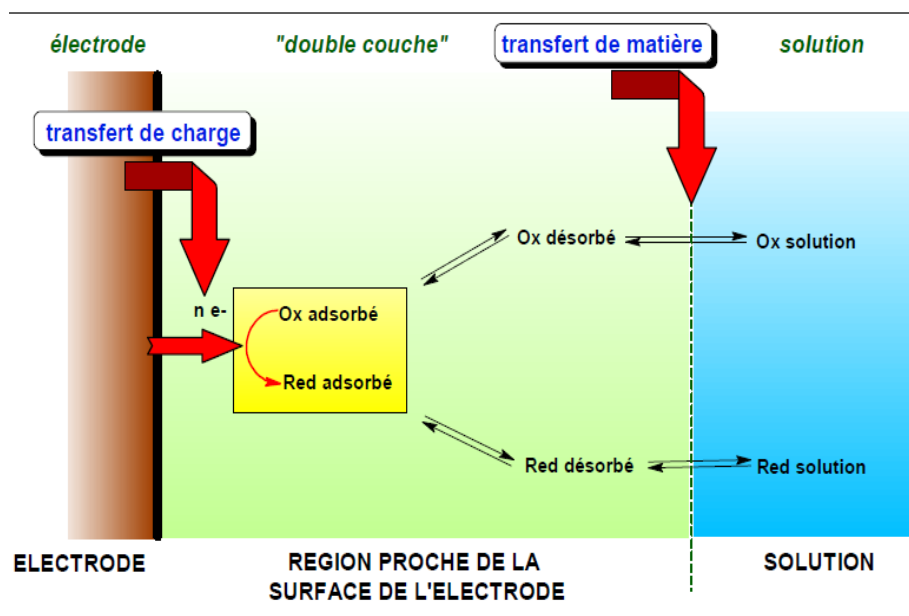


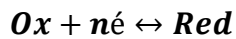
Figure.I.9 Schéma illustrant les étapes élémentaires d'une réaction électrochimique se produisant à l'interface métal/sol.

Quelques définitions et rappels de base

Réaction électrochimique

Une réaction électrochimique est une transformation chimique engendrée par le passage du courant à l'interface métal/sol. Autrement dit, elle correspond à la réaction mettant en jeu un transfert d'électrons à la surface de l'électrode. Selon la polarisation mise en œuvre, on peut

avoir des réactions de réduction cathodique ou d'oxydation anodique ou les deux simultanément. De façon plus générale, une réaction électrochimique s'écrit sous la forme :



Système électrochimique

Un système électrochimique est l'association de deux conducteurs électroniques avec un conducteur ionique. L'un des deux conducteurs métalliques joue le rôle d'une cathode tandis que l'autre représente l'anode. Le conducteur ionique est l'électrolyte dans lequel sont imprégnées les espèces électro-actives. Par ailleurs, l'électrolyte peut être aqueux ou non aqueux. Pour suivre un processus électrochimique à la surface de l'électrode, deux grandeurs électriques peuvent être régulées. Il s'agit, du courant électrique et du potentiel.

Le passage d'un courant électrique à travers un système électrochimique provoque la polarisation de ce dernier. Ce qui engendre par conséquent une réaction électrochimique à l'issue d'un transfert de charge

Par ailleurs, le type de la réaction qui aura lieu à la surface de l'électrode de travail dépendra fortement du potentiel imposé ou bien de la surtension. Cette dernière correspond donc au surplus d'énergie qu'il faut apporter au système pour qu'une réaction électrochimique puisse se produire avec une vitesse notable. Elle est notée η et indique la différence entre le potentiel appliqué et le potentiel d'équilibre, soit :

$$\eta = E - E_{eq} \qquad \text{éq.I.1}$$

Deux cas peuvent être considérés :

Dans le cas d'une polarisation cathodique ($\eta < 0$), on enregistre des courants négatifs par convention, cela se traduit par une réaction de réduction ($Ox + n e \rightarrow Red$) tandis que pour une polarisation positive ($\eta > 0$), des courants positifs seront obtenus. Dans ce cas, l'électrode de travail sera le siège d'une réaction d'oxydation anodique ($Red \rightarrow Ox + n e$). L'allure générale d'une courbe $i(E)$ est représentée sur la **figure I.10**.

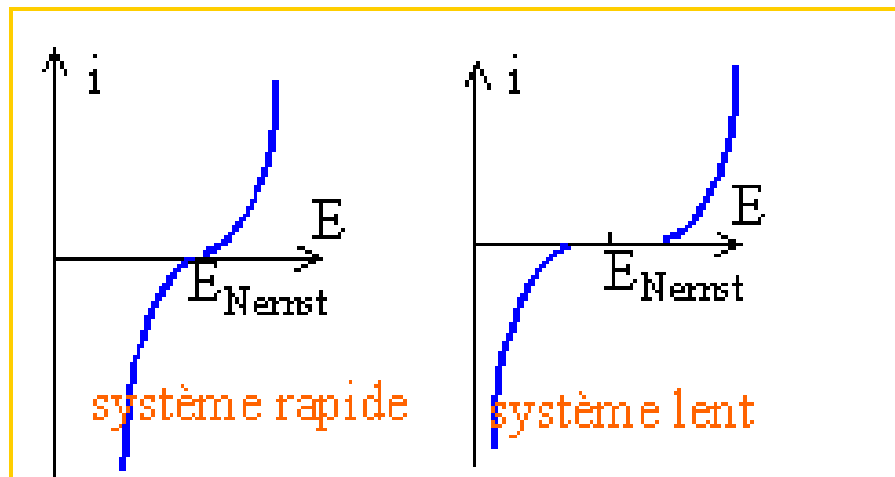


Figure I.10 Allure générale des courbes $i(E)$ relatives aux deux types de système électrochimique

Potentiel d'équilibre

La mise en contact d'un métal avec une solution forme une électrode. Expérimentalement, le potentiel d'une telle électrode n'est pas accessible vu qu'il s'établit entre deux phases distinctes (solide et liquide). Cela se caractérise donc par un potentiel absolu, appelé aussi ddp interfaciale, exprimé sous la forme : $V_{abs} = V_{métal} - V_{sol}$. Par conséquent, seule la différence de potentiel entre deux électrodes est mesurable. De ce fait, l'ajout d'une deuxième électrode en tant que référence à ce système est indispensable. Dans ces conditions, la différence du potentiel mesuré entre les deux électrodes correspond au potentiel d'équilibre du système considéré par rapport à l'électrode de référence, noté : $E_{eq} = (V_{métal} - V_{sol}) - (V_{réf} - V_{sol})$. Théoriquement, ce potentiel d'équilibre peut être déterminé en utilisant la relation de Nernst. Cette loi relie le potentiel d'équilibre thermodynamique E d'un système électrochimique en solution à son potentiel standard E^0 et les activités des couples Ox / Red intervenant à la réaction d'électrode. Pour une électrode à l'équilibre, cette relation est donnée par :

$$E_{th} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad \text{Eq .I.2}$$

Avec :

E^0 : potentiel standard caractéristique du système électrochimique considéré,

F : constante de Faraday, (96500 C/ mole d'électrons)

n : nombre d'électrons mis en jeu.

R : constante des gaz parfaits, (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹)

T : température absolue,

C_{Ox}, C_{Red}, : concentrations des espèces Ox et Red.

III. Références bibliographiques

- [1] Z. Ahmad, Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control (2006)
- [2] C.F. PEREZ BROKATE, thèse de Doctorat, Université de Pierre et Marie Curie (2016)
- [3] S. Harsimran, K.Santosh , K. Rakesh, overview of corrosion and its control: A Critical Review, 3 (2021) 18
- [4] M. Chaouki NEBBAR, mémoire de magister, université de Mohamed Khider – Biskra (2010)
- [5] A. ALIOUALI, Mémoire de Magister, Université de BATNA 2 (2017)
- [6] k. Clarisse, Moyens de Protection contre la Corrosion, EPAC/GME5
- [7] Q. Hatte, Thèse de Doctorat, Université de Nantes (2019)
- [8] G. D. Wilcox et D. R. Gabe, Corrosion Science 35 (1993) 1251-1258
- [9] N. Pistofidis, G. Vourlias, S. Konidakis, E. Pavlidou, A. Stergiou, et G. Stergioudis, Materials Letters 60 (2006) 786-789
- [10] N. Boshkov, S. Nemska, et S. Vitkova, Metal Finishing, 100 (2002) 14-20
- [11] N. Boshkov, K. Petrov, S. Vitkova, et G. Raichevsky, Surface and Coating Technology, 194 (2006) 276-282
- [12] G. D. Wilcox , B. Petersen, Transactions of the IMF, 74(1996), 115-118
- [13] J. Wang, P. F. Chong, S. C. Ng, et L. M. Gan, Materials Letters, 30 (1997) 217-221
- [14] S. Ghaziof, W. Gao, Applied Surface Science, 311 (2014) 635-642
- [15] D.R. Gabe Protective layered electrodeposits. Electrochimica Acta 39 (1994) 1115-1121
- [16] L. Felloni, R. Fratesi, E. Quadrini, G. Roventi, Journal of Applied Electrochemistry 17 (1987) 574-582
- [17] C.N. Panagopoulos, P.E. Agathocleous, V.D. Papachristos, A. Michaelides Sliding Surface and Coating Technology 123(1) (2000) 62-71
- [18] C.N. Panagopoulos, K.G. Georganakos, S. Petroutzakou Sliding, Journal of Materials Processing Technology 160(2) (2005) 234-244
- [19] M. V. Tomić, M. M. Bučko, M. G. Pavlović, J. B. Bajat, Contemporary Materials 1(2010), 87-93
- [20] S. Ganesan, G. Prabhu, E. Branko. N. Popov, Surface and Coating Technology, 238 (2014). 143-151
- [21] M. Bedir, D. Korkmaz, O. F. Bakkaloglu, M. Oztas, İ. H. Karahan, et M. Y. Hacıbrahimoglu, International Journal of Electrochemical Science 10 (2015)
- [22] S. Fashu, C. D. Gu, J. L. Zhang, H. Zheng, X. L. Wang, et J. P. Tu, , Journal of Materials Engineering and Performance 24 (2015) 434-444
- [23] D. Close et al. Surface and Coating Technology 298, (2016) 73-82
- [24] N. Boshkov, S. Nemska, et S. Vitkova, , Metal Finishing., 100 (2002) 14-20
- [25] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-zinc-14800/>
- [26] S. Derbal, Mémoire de Magister en Génie électrochimique, Université de Sétif (2014).
- [27] G. Roventi. R. Cecchini. A. Fabrizi. T. Bellezza, Surface and Coating Technology 276 (2015) 1-7.
- [28] S. Boutalbi, A. Ferrah. Mémoire de Master en chimie. Université de Bordj Bou Arreridj (2021).
- [29] R.S. Bhat. K.B. Manjunatha. K. Venkatakrishna. A. Chitharanjan Hegde, Protection of Metal and Physical Chemistry of Surface 58 (2022) 99-108
- [30] I. Anoune, Mémoire de Magister en science des matériaux. Université de Batna (2014).
- [31] Z. Gacem, Mémoire de Master en Physique des Matériaux, Université de Biskra (2019).
- [32] C. Meudre. Thèse de Doctorat en Chimie Physique, Université de Franche-comté (2015).
- [33] <http://www.Oeil.NC>. (Fiche nickel).

- [34] A. Godon, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique, Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle (2010).
- [35] S. Fashu, C.D. Gu, J.L. Zhang, H. Zheng, X.L. Wang, and J.P. Tu, Journal of Materials Engineering and Performance 24 (1) (2015) 435-444.
- [36] Z.F.Lodhi, M.C.Mol, A.Hovestad, H.Terryn, J.H.W.de Wit, Surface and Coatings Technology, Volume 202, Issue 1, 15 November 2007, Pages 84-90
- [37] W.Drissi, I.Lahag. Thèse en Master Génie procédés. Université de Guelma (2019).
- [38] <https://www.Lenmtech.fr>
- [39] M.J.N. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques; Gauthier-Villars, Paris, (1963).
- [40] <https://www.larousse.fr/Encyclopedie/divers/zinc/102833>
- [41] Wikipédia, site de l'académie Orléans-Tours, dictionnaire Hachette
- [42] E.Hechmat. Thèse Doctorat en chimie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Paris (1981).
- [43] G.A.G. Pedroza, C.A.C. de Souza, M.D. de Jesus, L.R.P. de Andrade Lima, D.V.Ribeiro, Surface and Coating Technology 258 (2014) 232-239
- [44] Z. Wu, L. Fedrizzi, P.L. Bonora, Surface and Coatings Technology 85 (1996) 170-174.
- [45] GP. Vassilev Tomas Gomez-Acebo Jean-laude Tedenac, Thermodynamic Optimization of the Ni-Zn system, International Journal of Phase Equilibria 21 (2000) 287-301 .
- [46] M. M. Abou-Kirsha, A. M. Zaky et A. A. Toghan, Corrosion Science Engineering ISSN. 7 (2005) 1466.
- [47] A. Petrauskas, L. Grinceviciene, A. Cesuniné, R. Juskenas, Electrochimica Acta 51 (2006) 6135.
- [48] R. Fratesi, G. Roventi, G. Giuliani and C. R. Tomachuk, Journal of Applied Electrochemistry 27(9), (1997), 1088-1094
- [49] F. L. G. Silva, D. C. B. Do Lago, E. D'Elia and L. F. Senna, Journal of Applied Electrochemistry, 40(11) (2010) 2013-2022.
- [50] F. Ebrahimi and H. Li, Materials Sciences Engineering A (2003), 347, 93.
- [51] M.M.Abou-Krishna, F.H.Assaf, A.A.Toghan, Journal of Solid State and Electrochemistry (2007) 244-252
- [52] G.A.G. Pedroza, C.A.C. de Souza*, M.D. de Jesus, L.R.P. de Andrade Lima, D.V. Ribeiro, Surface and Coatings Technology 258 (2014) 232-239
- [53] S. Ghaziof, W. Gao ; Applied Surface Science 311 (2014) 635-642
- [54] G. Roventi, R. Cecchini , A. Fabrizi , T. Bellezze , Surface and Coatings Technology 276 (2015) 1-7
- [55] Z.Feng, Qingyang L. Jinqiu Zhang, P.Yang, H. Song, M.An, Surface and Coatings Technology 270 (2015) 47-56
- [56] A. Shams, Z. Yahui and F. Khan, RSC Advance, 8 (2018), 28861
- [57] M. Diafil, K. Degheche, H. Ben Temam, Journal of Fundamental and Applied Science 9(1) (2017), 89-101
- [58] D.Lebbaz, Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou (2016).

Chapitre II

Matériels, techniques et méthodes expérimentales

Dans ce deuxième chapitre, on se propose de présenter un bref aperçu sur les différentes techniques utilisées, au cours de ce travail, pour l'élaboration et la caractérisation des revêtements ZnNi. Dans un premier temps, on fera une description des dispositifs expérimentaux utilisés pour réaliser l'ensemble des mesures électrochimique en adéquation avec la thématique proposée tout en indiquant au préalable la composition chimique des bains d'électrolyse et les conditions expérimentales ainsi adoptées. Dans un second temps, il sera question de décrire les méthodes d'analyses électrochimiques que nous avons été amenés à utiliser pour caractériser la cinétique et le comportement à la corrosion des revêtements d'alliage ZnNi. En dernier, on s'intéressera aux techniques de caractérisations morphologiques, physicochimiques et structurales, à savoir, la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X (MEB-EDX). Le principe et l'intérêt de cette technique seront également élucidés.

II.1 Produits et matériels

Les différentes solutions employées dans le cadre de notre travail expérimental ont été préparées dans l'eau distillée en utilisant les produits chimiques mentionnés dans le **tableau** suivant:

Tableau II.1 Liste de produits chimiques utilisés pour l'élaboration des revêtements d'alliage ZnNi

| Produit | Formule chimique | Masse molaire | Nature du produit |
|---------------------------------------|---------------------|---------------|-------------------|
| ZnCl ₂ , H ₂ O | Chlorure de zinc | 136,30 g/mol | Solide (poudre) |
| NiCl ₂ , 6H ₂ O | Chlorure de nickel | 237,30 g/mol | Solide (poudre) |
| NH ₄ Cl | Chlorure d'ammonium | 53,49 g/mol | Solide (poudre) |
| HCl | Acide chlorhydrique | | Liquide |
| NaCl | Chlorure de sodium | 58,5 g/mol | solide |

Pour compléter la préparation des solutions et fixer certaines conditions expérimentales, nous avons fait appel à l'utilisation de certains matériels de base, à savoir, une balance analytique, un agitateur magnétique et un pH-mètre.

Techniques d'élaboration

Dispositif de mesures électrochimiques

Pour réaliser notre travail expérimental, nous avons eu recours à l'emploi de deux dispositifs de mesures qui se différencient par la nature du potentiostat. Le premier, nous l'avons utilisé pour effectuer l'étude électrochimique de la cinétique de dépôt du système ZnNi et élaborer des revêtements en faisant varier certains paramètres expérimentaux, à savoir, le potentiel et le rapport de concentrations en ions métalliques. Quant au deuxième montage, nous l'avons exploité pour examiner le comportement à la corrosion de certains alliages mis en contact d'une solution simulée à l'eau de mer. Dans les paragraphes suivants, on se propose de décrire chacun de ces deux montages.

Pour la partie qui traite l'étude de la cinétique de dépôt et à l'élaboration des revêtements d'alliage ZnNi, nous avons utilisé le montage présenté sur la **figure (II.1)**. Il consiste en une cellule électrochimique, en téflon, à trois électrodes (**Fig.II.1.a**): une électrode de référence (ER), une contre électrode (CE) et une électrode de travail (ET). Elles sont reliées à un

Potentiostat-Galvanostat de type EGG modèle 273A à l'aide d'un électromètre. L'ensemble étant piloté par un ordinateur grâce au logiciel "Power suite" qui permet de contrôler les données expérimentales selon la technique choisie. Le schéma illustrant la partie électrique du dispositif de mesures électrochimiques est représenté sur la figure (II. 1). b)

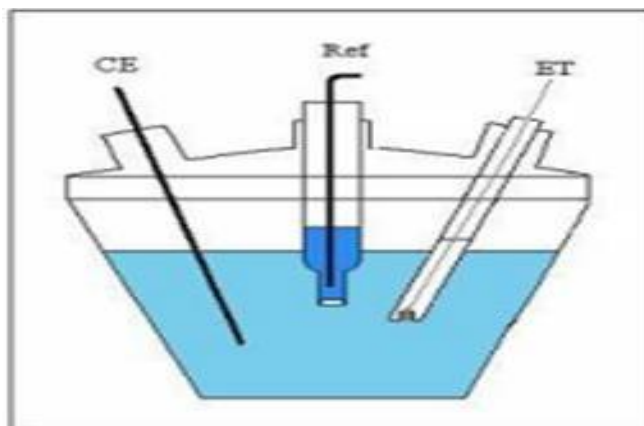


Figure II.1.a Cellule électrochimique à trois électrodes

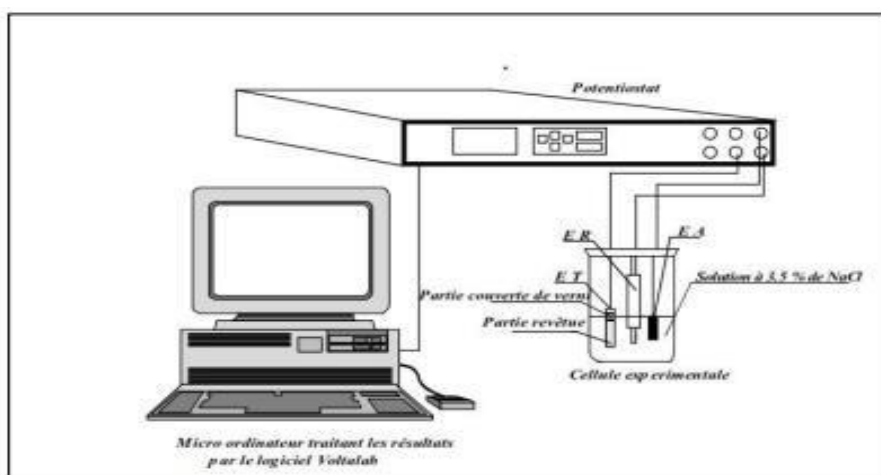


Figure II.1.b Dispositif de mesures électrochimiques

Concernant la partie consacrée à l'étude du comportement à la corrosion des revêtements ZnNi, nous avons eu recours à l'emploi du dispositif expérimental schématisé sur la **figure II.2**. Celui-ci est doté d'un potentiostat de type AUTOLAB PGSTAT 30, modèle 273. Le contrôle des paramètres de mesures et leurs acquisitions est assuré à l'aide d'une carte d'acquisition installée sur un ordinateur et pilotée par le logiciel FRA –ECOCHIMIE LTD). La **figure II.2** illustre le montage utilisé pour effectuer les tests de corrosion.

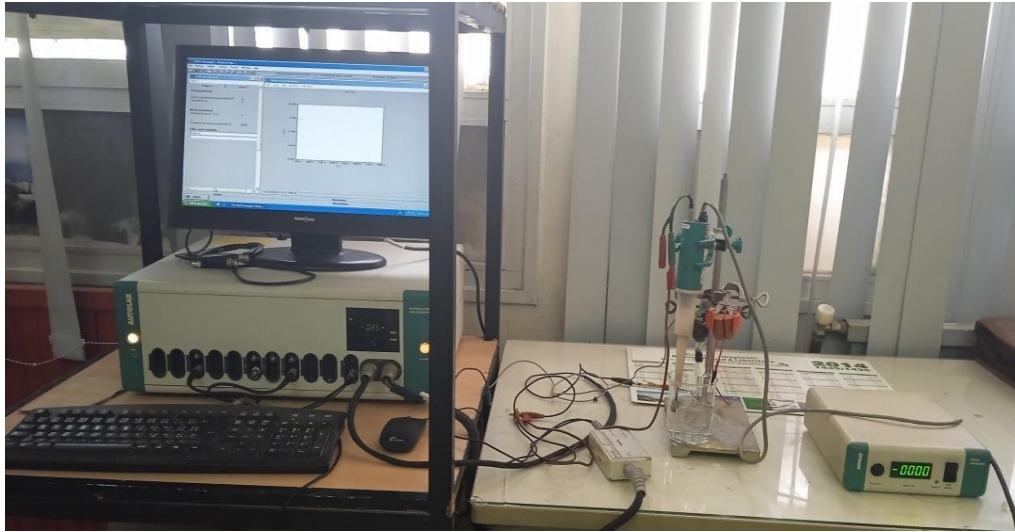


Figure II.2 Dispositif expérimental utilisé pour les tests de corrosion

Les électrodes

Electrode de référence (ER)

L'électrode de référence est une électrode non polarisable, elle fait partie des électrodes de deuxième espèce, dites secondaires, dont la configuration comporte un métal M mis en contact d'une phase solide S contenant les ions de l'élément M, le tout est immergé dans une solution qui contient l'anion de la phase S. Ce type d'électrode garde pratiquement un potentiel constant tout au long d'un processus électrochimique. Ainsi sa mise en œuvre est plus aisée par rapport aux autres références. Sur le plan pratique, on distingue plusieurs électrodes de référence. Pour notre part, nous avons utilisé une électrode de référence au calomel saturé ayant la chaîne électrochimique suivante : Hg/Hg₂Cl₂/KCl

La réaction caractérisant une telle électrode s'écrit sous la forme :



Son potentiel est donné par la relation de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \quad \text{Eq.II.1}$$

Le potentiel standard de cette électrode, à une température de 25 °C, par rapport à l'électrode normale à hydrogène est égal à 242 mV/ECS. Pour éviter toute contamination de cette électrode, elle est souvent introduite dans une allonge contenant l'électrolyte support.

Dans le cadre de ce travail, tous les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode au calomel saturé.

Contre électrode (Electrode auxiliaire(CE))

Elle est généralement constituée d'un métal inerte qui permet le contrôle de la densité de courant qui traverse la cellule d'électrolyse. Elle peut être en platine, en carbone, ou bien constituée du matériau que l'on souhaite déposer. De façon générale, cette électrode possède une grande surface par rapport à l'électrode de travail afin d'éviter que la réaction se produisant sur la contre électrode soit l'étape limitante du processus électrochimique. Dans notre cas, nous avons utilisé une contre électrode en platine. Rappelons que cette dernière est souvent positionnée parallèlement à l'électrode de travail afin d'obtenir une homogénéité du champ électrique. Ce qui favoriserait l'obtention des dépôts uniformes.

Electrode de travail (ET)

Elle correspond à l'électrode sur laquelle s'effectue une réaction électrochimique. Dans le cas d'un processus cathodique, elle constitue donc, un site d'échange entre les électrons et les ions du métal que l'on souhaite déposer. Elle peut être de plusieurs natures (Au, Pt, Carbone, Cu, Acier....etc). Pour éviter la chute ohmique, on la positionne de très près de l'électrode de référence. Au cours de ce travail, nous avons utilisé deux types d'électrode de travail. Leur description est résumée dans les paragraphes ci-dessous.

➤ Carbone vitreux

L'utilisation d'un embout en carbone vitreux nécessite la mise en œuvre d'un montage expérimental bien conçu. Celui-ci repose sur l'utilisation d'une électrode à disque tournant sur laquelle est monté l'embout. La surface active de ce dernier est de $0,2 \text{ cm}^2$. L'ensemble est relié à un boîtier qui permet de régler la vitesse de rotation de l'électrode comme le montre la **figure II.3**. Une telle configuration confère au processus électrochimique s'effectuant à l'interface électrode /sol un régime hydrodynamique. Ce dernier permet d'homogénéiser la solution et de faciliter l'apport des espèces électroactives du plein bain de la solution vers le voisinage immédiat de l'électrode de travail.

L'étude électrochimique de la cinétique d'un processus donné est souvent mise en œuvre via ce type d'électrode. Dans notre travail, nous l'avons exploité pour étudier la cinétique de dépôt du zinc, du nickel, ainsi que celle du système complet ZnNi.

**Figure II.3 (a)** Embout en carbone vitreux**(b)** Electrode tournante

Avant chaque utilisation, l'embout en carbone vitreux est poli mécaniquement sur un tissu feutré avec une suspension d'alumine de $1\mu\text{m}$, ensuite rincé à l'eau distillée puis dégraissé à l'éthanol, enfin, rincé avec de l'eau distillée et séché.

➤ **Substrats en acier**

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé des substrats en acier A 60 pour élaborer des revêtements d'alliage ZnNi et explorer leur comportement à la corrosion.

Il est important de noter que l'état de surface de l'électrode de travail est un paramètre primordial à contrôler avant chaque mesure électrochimique. De ce fait, avant toute utilisation, nous avons procédé à la préparation de surface, qui est une étape cruciale à tout dépôt ultérieur. Le but le plus important de cette opération est d'éliminer tous les impuretés qui se trouvent à la surface et d'éviter les éventuels problèmes d'adhérence. Cela permettra donc d'induire une activation de la surface. Cette étape permet également le bon déroulement des expériences et évite le problème d'irreproductibilité des résultats entre plusieurs essais.

Les différentes étapes de préparation de surface des plaquettes en acier sont résumées ci-dessous.

- 1) Polissage mécanique sous eau avec du papier abrasif à granulométrie décroissante allant de 400 à 4000.
- 2) Polissage mécanique à l'aide d'un tissu feutré avec différentes suspensions d'alumine (de $3\mu\text{m}$ à $1\mu\text{m}$)
- 3) Rinçage à l'eau distillée
- 4) Dégraissage dans un bain d'acétone sous ultrasons pendant 10 min

5) Rinçage à l'eau distillée et séchage à l'air chaud.

La **figure II.4** illustre l'aspect final des plaquettes en acier ayant subi un processus de préparation de surface discuté précédemment.



Figure II.4 Photographie des substrats en acier ayant un aspect miroir

L'électrolyte

Les données bibliographiques fournies sur l'étude des propriétés du système ZnNi électrodéposé indiquent que les bains sulfates et chlorures sont les plus utilisés pour élaborer ce type de système [1-5]. Parfois, certains auteurs utilisent un mélange de deux sels [6], des sulfamates [7] ou des acétates [8]. Notons que ces bains contiennent le plus souvent des additifs organiques et certains agents tampons dont le rôle est déterminant. Concernant le pH, certaines études ont été effectuées en milieu acide [9] tandis que d'autres ont été menées dans des milieux basiques [10]. De manière générale, la majorité de ces bains sont acides et rarement alcalins. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un bain chlorure acide, exempt d'additifs, pour élaborer les revêtements d'alliages ZnNi. Notre bain se caractérise par la présence du chlorure d'ammonium concentré et ce dans le but d'améliorer la conductivité du bain et de complexer les cations métalliques Zn^{2+} et Ni^{2+} . Cela permettra donc de maintenir leur stabilité en solution tout en empêchant la formation de composés indésirables lors de l'électrodéposition de nos revêtements, en l'occurrence, les hydroxydes.

Notons que nos mesures ont été effectuées dans trois bains ayant la même force ionique et qui se différencient uniquement par le rapport de concentration en ions métalliques, c.à.d en espèces électroactives. Les compositions de ces bains sont indiquées dans le **tableau II.2** ci-dessous.

Le pH des différents bains utilisés est fixé à pH=2 par ajout de quelques gouttes d' une solution de HCl.

| N° du bain | Rapport [Ni ²⁺]/[Zn ²⁺] | Espèce | Nom | Concentration (mol/L) |
|------------|--|--|-----------------------------------|--------------------------|
| 1 | 0,66 | ZnCl ₂ , 6 H ₂ O | Chlorure de zinc | 0,3 M |
| | | NiCl ₂ , H ₂ O | Chlorure de nickel | 0,2 M |
| | | NH ₄ Cl | Chlorure d'ammonium (Chloruré) | 2,8 M |
| 2 | 1 | ZnCl ₂ , 7 H ₂ O | Chlorure de zinc | 0,3 M |
| | | NiCl ₂ , 4H ₂ O | Chlorure de nickel | 0,3 M |
| | | NH ₄ Cl | Chlorure d'ammonium (Chloruré) | 2,5 M |
| 3 | 1,5 | ZnCl ₂ , 7 H ₂ O | Chlorure de zinc | 0,3 M |
| | | NiCl ₂ , 4H ₂ O | Chlorure de nickel | 0,45 M |
| | | NH ₄ Cl | Chlorure d'ammonium (Chloruré) | 2,05 M |

Tableau II.1 Composition des bains d'électrolyse exploités pour l'électrodéposition des revêtements d'alliages ZnNi

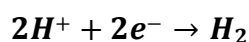
Les espèces électroactives sont Zn²⁺ et Ni²⁺. Le zinc se dépose suivant la réaction écrite ci-dessous :



Tandis que le nickel se dépose suivant la réaction :



Rajoutons aux réactions précédentes, celle de réduction des protons H⁺, qui constitue une réaction secondaire inévitable lors de l'électrodéposition des alliages ZnNi vu que le milieu utilisé est acide.



Solution des tests de corrosion

L'électrolyte utilisé pour étudier le comportement à la corrosion des alliages ZnNi est une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 3% en poids.

Méthodes d'analyse électrochimiques

Ce sont des méthodes électrochimiques qui peuvent être mises en évidence en soumettant le système étudié à un échelon de courant ou de potentiel. On se propose dans les paragraphes suivants de décrire celles que nous avons été amenées à utiliser pour effectuer les différentes mesures électrochimiques relatives à notre travail de master.

Voltammétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique potentiodynamique. Elle permet d'illustrer qualitativement, les différents processus électrochimiques qui peuvent avoir lieu à l'interface dans la zone de potentiel balayé.

L'objectif principal de cette méthode est d'obtenir une réponse en courant $I(t)$ du système étudié lors d'une variation progressive de potentiel $E(t)$. La courbe ainsi obtenue est appelée un voltammogramme, à partir de son allure, nous pouvons donc tirer des conclusions sur la réversibilité des réactions mises en œuvre et sur leur cinétique. Le principe de cette méthode consiste à imposer deux balayages linéaires aller-retour en potentiel en fonction du temps $E(t)$, et à mesurer simultanément la réponse en courant.

Lors du premier balayage « aller », c.à.d dans la zone de potentiel pour laquelle $E < E_{eq}$, on enregistre des courants négatifs par convention caractérisant ainsi un processus cathodique, qui est dû non seulement au dépôt métallique mais aussi au dégagement de l'hydrogène.

Quant au second balayage, dit « retour », celui-ci a lieu dans le cas où le potentiel appliqué est supérieur au potentiel d'équilibre ($E > E_{eq}$). Dans cette région, on a l'apparition d'un courant positif par convention, lié à un processus anodique. Ce dernier est dû à l'oxydation (dissolution) du dépôt métallique formé lors du balayage cathodique. La **figure II.4** illustre l'allure générale d'un voltammogramme cyclique.

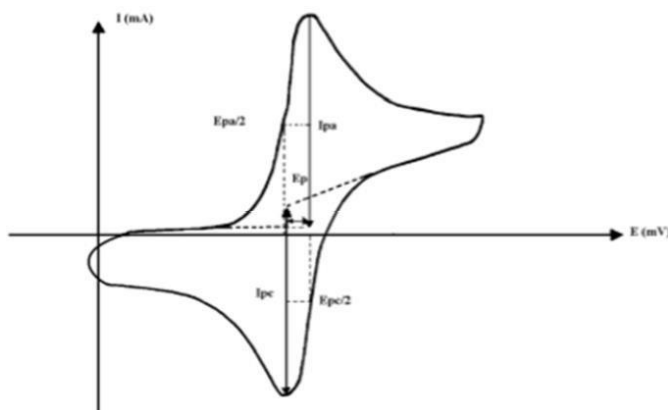


Figure II.4 Allure générale d'un voltammogramme cyclique

Notons qu'à travers l'analyse voltampérométrique, il est possible d'identifier les potentiels auxquels démarrent le dépôt et la dissolution de chacun des couples mis en présence. Elle permet également de calculer, de manière approximative, les rendements du dépôt.

Chronopérométrie

La chronopérométrie est une technique de mesure électrochimique qui fait partie des méthodes transitoires. Son principe de base consiste à imposer à l'électrode de travail un échelon de potentiel et avoir en réponse un courant qui évolue en fonction du temps. La courbe ainsi enregistrée est appelée « chrono-ampérogramme ». Une analyse des courbes $i(t)$ à différents potentiels nous permet de mettre en évidence le phénomène de nucléation et de croissance cristalline du dépôt en utilisant des modèles théoriques adéquats [11]. La courbe $i(t)$ offre également la possibilité d'accéder à la vitesse d'une réaction électrochimique.

Potentiométrie

La potentiométrie consiste à mesurer le potentiel d'abandon de l'électrode en fonction du temps. Rappelons que le potentiel d'abandon, appelé encore potentiel de repos, est le potentiel de l'électrode à courant nul. Par conséquent, il est noté: $E_{I=0}$ ou encore E_{abandon} . Dans le cas d'une électrode métallique susceptible de subir un phénomène de corrosion, le potentiel d'abandon porte couramment le nom « potentiel de corrosion », désignée par E_{corr} . Le métal est alors dans les conditions de corrosion spontanée. La mesure de E_{corr} en fonction du temps d'immersion de l'électrode métallique dans l'électrolyte considéré peut nous renseigner d'une façon qualitative sur les modifications qui peuvent avoir lieu à la surface de l'électrode suivant les conditions expérimentales auxquelles elle est soumise. En se servant des diagrammes de Pourbaix $E = f(\text{pH})$, il est également possible de tirer un ensemble de conclusions quant aux régions de corrosion et de passivation du métal étudié.

Méthode des droites de Tafel

Le recours à l'emploi d'une telle méthode pour caractériser un processus de corrosion nécessite une forte polarisation du système autour du potentiel de corrosion en appliquant des surtensions de l'ordre de ± 250 mV, Cela permettra donc d'obtenir la courbe de polarisation englobant les deux portions anodique et cathodique comme l'illustre la **figure II.5**. Cette courbe traduit essentiellement les différentes réactions pouvant se produire à l'interface métal/sol.

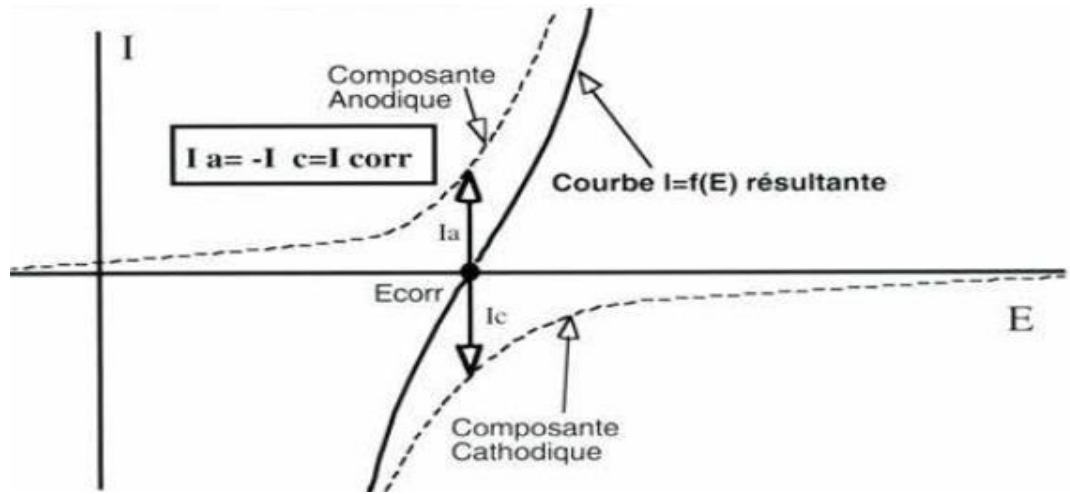


Figure II. 5 Courbe de polarisation globale d’un système électrochimique au voisinage de son potentiel de corrosion

Pour accéder aux paramètres cinétiques d’un processus électrochimique (i_{corr} , E_{corr} , R_p) , on procède par la méthode de Tafel, qui consiste à convertir les données précédentes sous forme $[\log(i) = f(E)]$, cela permet d’établir les droites de Tafel dans un domaine de potentiel de $\pm 250\text{mV}$ autour du potentiel de corrosion (Fig.II.5). Une telle représentation est basée sur l’extrapolation de la loi de Butler Volmer (eq.I.1) ci-dessous.

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

Pour des surtensions η élevées ($|\eta| > 100 \text{ mV}$), l’une des composante devient prépondérante devant l’autre.

- η élevée et anodique ($\eta > 0$) $\Rightarrow i_r = i_a = i_0 e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}}$ \Leftrightarrow

$$\log i_a = \log i_0 + \frac{\alpha n F}{2,3 RT} \eta a \quad \text{éq.II.2}$$

- η élevée et cathodique ($\eta < 0$) $\Rightarrow i_r = i_c = -i_0 e^{-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}}$ \Leftrightarrow

$$\log |i_c| = \log i_0 - \frac{(1-\alpha) n F}{2,3 RT} \eta c \quad \text{éq.II.3}$$

On pose : $ba = \frac{1}{\text{pente}(a)}$ et $bc = \frac{1}{\text{pente}(c)}$

Avec : pente(a) : pente de la droite anodique

Pente (c) : pente de la droite cathodique

Les termes b_a et b_c représentent respectivement les constantes de Tafel anodique et cathodique, soient :

$$b_c = -2.303 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad \text{et} \quad b_a = 2.303 \frac{RT}{\alpha nF} .$$

En extrapolant les deux droites (cathodique et anodique) illustrées sur la **figure II.6**, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (i_{corr}).

D'une manière générale, il est important de noter que la zone de linéarité de la courbe de polarisation peut être observée pour des valeurs de surtensions (positives ou négatives) comprises entre 100 et 300 mV autour du potentiel de corrosion

Dans ces conditions, la résistance de polarisation peut être déterminée par l'équation de Stern et Geary (**eq.II.4**)

$$R_p = \frac{b_a + b_c}{i_{\text{corr}} 2,3 (b_a b_c)} \quad \text{éq.II.4}$$

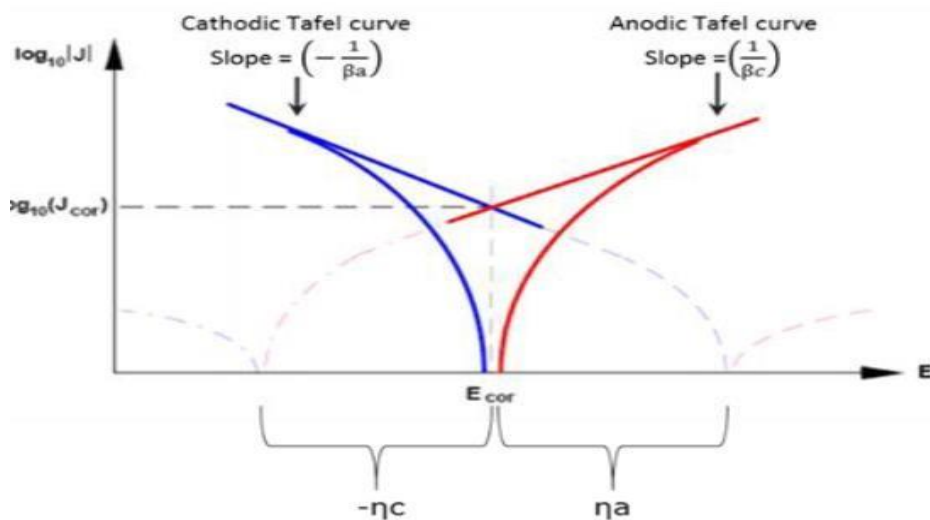


Figure II.6 Droites de Tafel anodique et cathodique d'un système électrochimique polarisé autour de son potentiel de corrosion

Techniques de caractérisation non électrochimiques

Sur le plan pratique, pour appréhender un matériau donné, il est indispensable de le caractériser, c'est-à-dire d'en analyser les différentes propriétés. Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux qui reposent sur différents principes physiques de base, à savoir, les interactions rayonnement-matière, la thermodynamique et la mécanique. Dans le cadre de ce mémoire, une seule technique de caractérisation a été utilisée, il s'agit de la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse chimique (EDX). Dans cette dernière partie de ce chapitre, on se propose donc de rappeler brièvement les principes fondamentaux de ces techniques ainsi que leur mode d'acquisition.

Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante, non destructive, largement employée pour caractériser de nombreux matériaux. Elle est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son mode de fonctionnement est fondé sur le phénomène d'interaction entre la matière et le rayonnement incident.

Son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau finement localisé. En réponse à cette interaction, plusieurs émissions électroniques et électromagnétiques peuvent être réémises, entre autres, les électrons Auger, les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X. Ces diverses émissions sont analysées par des détecteurs spécifiques. Ces derniers permettent ainsi de fournir des informations sur l'échantillon.

Les électrons secondaires, de faible énergie, sont sensibles à la topographie (morphologie) de la surface tandis que les électrons rétrodiffusés, de forte énergie, sont quant à eux sensibles au contraste chimique, ainsi plus une zone est claire, plus l'élément concerné est lourd, c.à.d possédant un numéro atomique élevé. Les zones sombres sont attribuées à la présence d'élément léger.

Les détecteurs de rayons x permettent de faire l'analyse qualitative et quantitative du matériau et d'en déduire la composition chimique en éléments présents dans ce matériau.

De ce fait, le choix du détecteur dépendra des informations que l'on souhaite avoir sur l'échantillon.

Dans le cadre de ce travail de master, l'analyse morphologique des différents revêtements d'alliage ZnNi a été effectuée, en mode électrons secondaires, en utilisant le MEB dont dispose

le laboratoire LPCM de l'université Mouloud Mammeri de Tizi. Il s'agit d'un MEB de type ESEM XL 30 Philips, à filament de tungstène, illustré sur la figure II.7.

Quant aux différentes analyses de compositions chimiques présentées dans ce travail, elles ont été effectuées au centre de recherche en Technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique-CRTSE-Alger à l'aide d'un microscope électronique à balayage couplé à la microanalyse X (EDX) de marque SEM-JEOL, JSM-7610 plus

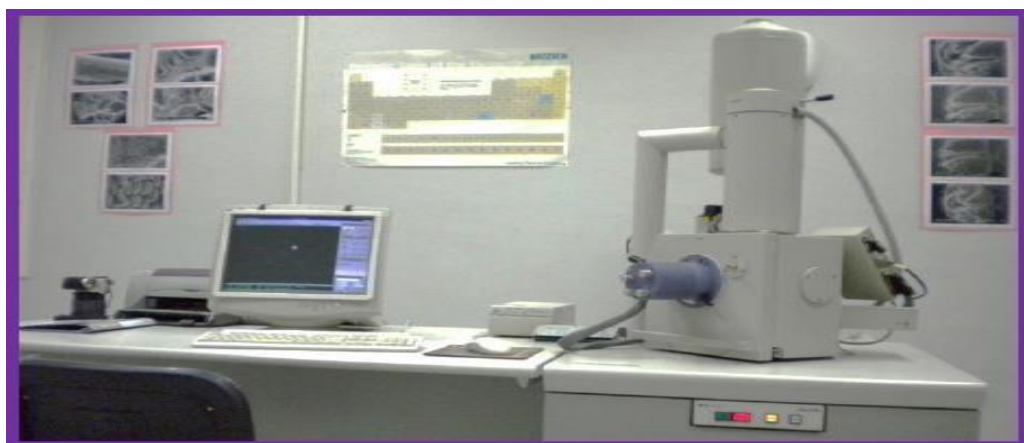


Figure II.7 Photographie d'un microscope Electronique à Balayage (MEB)

Références bibliographiques

- [1] S. Ghziof, W.Gao, Applied Surface Sciences 211 (2014) 635-642
- [2] Z. Feng, Q.Li, J.Zhang, P.Yang, H.Song, M.An, Surface & Coatings Technology 270 (2015) 47-56
- [3] G.Roventi, R.Cecchini, A.Fabrizi, T.Bellezze, Surface & Coatings Technology 276 (2015) 1-7
- [4] G.A.G. Pedroza, C.A.C. De Souza, M.D.De Jesus, L.R.P. de AndradeLima, D.V. Ribeiro, Surface & Coatings Technology 258 (2014) 232-239
- [5] L.Tian, J.Xu, S.Xiao, Vacuum 86 (2011) 27-33
- [6] R. Bapu, Elect. Met. Finish., 85 (2) (1987) 49.
- [7] V.Ravindran, VS. Miralidhoran, J. Sci. Research, 62(2003) 718-22.
- [8] A. Petrauskas, L. Grincevičiene, A. Česūniene, E. Matulionis. J of Surface & Coatings Technology 192(2005)299–304.
- [9] S. Anwar, Y. Zhang F. Khan, RSC Advances (8) 2018 28861
- [10] V.Narasimhamurthy, L.H, Shivashankarappa, Journal of Advanced Electrochemistry 6(2020) 188-191
- [11] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie, Principes, méthodes et applications, Ed MASSON, Paris, (1983)

Chapitre III

Résultats et discussions

Au cours de ce dernier chapitre, on s'intéressera aux différents résultats obtenus et leurs interprétations. A ce propos, deux parties essentielles y seront abordées. Dans la première, on se propose d'étudier, par voltammétrie cyclique, la cinétique électrochimique de dépôt du système ZnNi ainsi que celle correspondante à ses éléments constitutifs tout en examinant l'effet de certains paramètres expérimentaux, à savoir, le potentiel et le rapport de concentration en espèces électroactives. L'analyse voltampérométrique de la réaction d'oxydoréduction de l'électrolyte support sera également étudiée.

Par la suite, il sera question de présenter les différents résultats de caractérisations physicochimique et morphologique obtenus sur les revêtements d'alliage ZnNi ainsi élaborés. Quant à la deuxième partie, elle sera réservée à l'étude du comportement à la corrosion de certains revêtements d'alliage ZnNi dans le milieu NaCl à 3 % en poids. L'évolution de l'aspect microstructural après les tests de corrosion sera également évoquée.

Partie I

Etude électrochimique de la cinétique de dépôt du système ZnNi et caractérisations physicochimique et morphologique des alliages ZnNi

Introduction

Dans cette première partie du chapitre, on se propose d'étudier l'effet de certains paramètres expérimentaux sur la cinétique de dépôt du zinc, du nickel et celle du système complet ZnNi. Le but envisagé consiste à mettre au point les potentiels auxquels démarrent le dépôt et la dissolution de chaque élément ainsi que la gamme de potentiel pour laquelle la codéposition simultanée des deux éléments en question est possible. Egalement, cette partie mettra en évidence les propriétés microstructurales et physicochimiques des revêtements d'alliages ZnNi ainsi élaborés.

Analyse voltampérométrique de la réaction d'oxydoréduction de l'électrolyte support

Etant donné que le bain d'électrolyse utilisé pour l'électrodéposition des alliages ZnNi est suffisamment acide, à cet effet, la réaction de réduction des protons (évolution d'hydrogène) constitue une réaction secondaire inévitable. Donc, pour mieux caractériser la cinétique de dépôt et déterminer les potentiels auxquels démarrent le dépôt et la dissolution de chaque élément, il nous semble alors indispensable d'effectuer au préalable l'analyse voltampérométrique de l'électrolyte support. A cette fin, des mesures ont été effectuées en utilisant une électrode à disque tournant avec un embout en carbone vitreux en appliquant plusieurs potentiels. La vitesse de balayage est fixée à 20 mV/s tandis que la vitesse de rotation de l'électrode est maintenue à 250 rpm. Les différents tracés ainsi enregistrés sont portés sur la figure III.1 suivante.

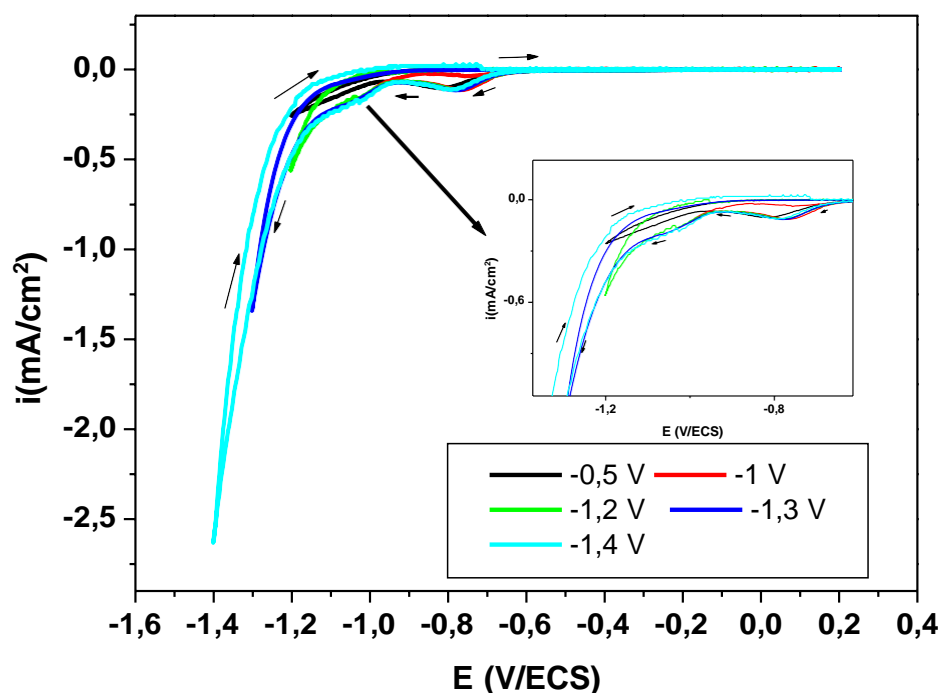


Figure III.1 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de l'électrolyte support obtenus sur une électrode en carbone vitreux, pH = 2, $V_b = 20$ mV/s, $\omega = 250$ rpm

D'une manière générale, les voltammogrammes enregistrés à différents potentiels (figure III.1) ont pratiquement la même allure. On note néanmoins une différence au niveau de la densité de courant. Celle-ci augmente au fur et à mesure que le potentiel appliqué augmente.

Dans la partie cathodique des voltammogrammes, on peut noter la présence de deux pentes, attribuées certainement à la réduction de deux espèces différentes. La première apparaît à partir de $-0,67$ V/ ECS (insert de la figure III.1). Celle-ci est attribuée à la réaction de réduction de l'oxygène vu que nos différentes manipulations ont été menées en milieu aéré. Ainsi, l'oxygène est plus oxydant que les protons, donc sa réduction démarre en premier. Quant à la deuxième pente, elle est attribuée à la réduction des ions H^+ . Celle-ci débute à partir de -1 V environ.

Sur la partie anodique des voltammogrammes, aucun pic de dissolution n'a été décelé. Ce résultat est évident vu que le milieu étudié est exempt d'espèces électroactives. Ce qui confirme l'absence du dépôt lors du balayage cathodique.

Analyse voltampérométrique de la cinétique de dépôt du zinc

La figure III.2 regroupe les différents voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction du zinc, obtenus sur une électrode au carbone vitreux à différents potentiels appliqués. Notons que cette série d'essais est réalisée dans un bain contenant du zinc (II) et de l'électrolyte support ayant un pH de 2. La vitesse de balayage est fixée à 20 mV/s tandis que la vitesse de rotation de l'électrode est maintenue à 250 rpm.

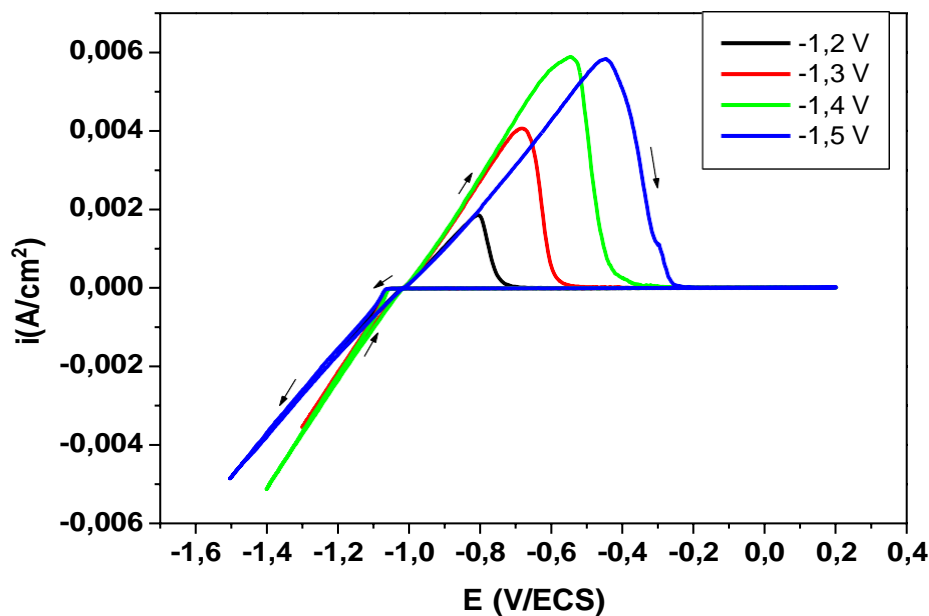


Figure III.2 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du zinc, obtenus sur une électrode en carbone vitreux, pH = 2, $V_b = 20$ mV/s, $\omega = 250$ rpm

En partant du potentiel d'abandon et en balayant vers le côté cathodique, on note sur les différents voltammogrammes, un courant cathodique qui apparaît à partir de -1,08 V/ECS. Ce dernier est attribué à la réaction de réduction des ions Zn^{2+} (dépôt du zinc métallique). Ensuite, vers les valeurs plus cathodique, la densité de courant augmente rapidement, indiquant la présence d'une réaction concurrente d'évolution de l'hydrogène) [1-3]. Il est important de noter que la densité du courant de réduction augmente lorsque le potentiel devient plus cathodique. Une telle évolution est signe d'une augmentation de la vitesse de dépôt.

Egalement, dans la partie cathodique, le croisement de la courbe observé à l'aller et au retour est lié au phénomène de cristallisation du zinc. Dans ce cas, on enregistre de faibles surtensions

cathodiques, ce qui indique que le dépôt de zinc s'effectue plus facilement sur lui-même que sur le carbone vitreux.

Dans la partie anodique des voltammogrammes, on observe un seul pic de dissolution, bien symétrique, situé au potentiel de -1 V/ECS. La présence de ce pic confirme bien le dépôt du zinc lors du balayage cathodique. Il est donc, attribué à la dissolution du zinc. Ainsi, ce pic s'élargit et augmente d'intensité lorsque le potentiel appliqué croît cathodiquement. Un tel résultat s'explique par une augmentation considérable de la quantité en zinc déposé. A travers ces mesures, nous avons également évalué le rendement du dépôt en appliquant la méthode décrite dans le chapitre II. Rappelons que le rendement en courant est calculé à l'aide de l'équation III.1 ci-dessous. Le tableau III.1 illustre les valeurs en rendement obtenues à différentes bornes cathodiques.

$$R (\%) = \frac{Q_a}{Q_c} \times 100 \quad \text{eq.III.1}$$

Q_a : quantité de charge anodique (aire du pic anodique) du voltammogramme = $Q_{Zn} + Q_{Ni}$

Q_c : quantité de charge cathodique (aire du pic cathodique) du voltammogramme = $Q_{Zn} + Q_{Ni} + Q_{H2}$

Tableau III.1 Valeurs des rendements relatifs au dépôt du zinc obtenus à différents potentiels cathodiques

| | | | | |
|--------------------------|------|-------|-------|-------|
| Potentiel (V/ECS) | -1,2 | -1,3 | -1,4 | -1,5 |
| Rendement (%) | 93,4 | 98,85 | 98,91 | 99,14 |

Comme nous pouvons le constater sur le tableau III.1, les rendements du zinc obtenus à différents potentiels sont très élevés, ils dépassent les 92%. De plus, le rendement augmente lorsque le potentiel devient de plus en plus cathodique. Un tel comportement s'explique par l'augmentation de la vitesse de dépôt dans la gamme de potentiel explorée engendrant ainsi une élévation au niveau des quantités déposées. Ce qui confirme les résultats de l'analyse voltampérométrique précédente. Il ressort de ces résultats, que le processus de dépôt du zinc est très peu affecté par la réaction d'évolution d'hydrogène.

Analyse voltampérométrique de la cinétique de dépôt du nickel

Pour caractériser la cinétique de dépôt du nickel, nous avons procédé de la même manière que précédemment. Autrement dit, une analyse voltampérométrique relative à la réaction d'oxydoréduction du nickel est effectuée à partir d'un bain d'électrolyse contenant uniquement les sels de nickel (II) et l'électrolyte support. Notons que cette étude a été menée en appliquant les mêmes conditions que celles appliquées pour le zinc. Les différents voltammogrammes ainsi enregistrés sont illustrés sur la figure III.3 ci-dessous.

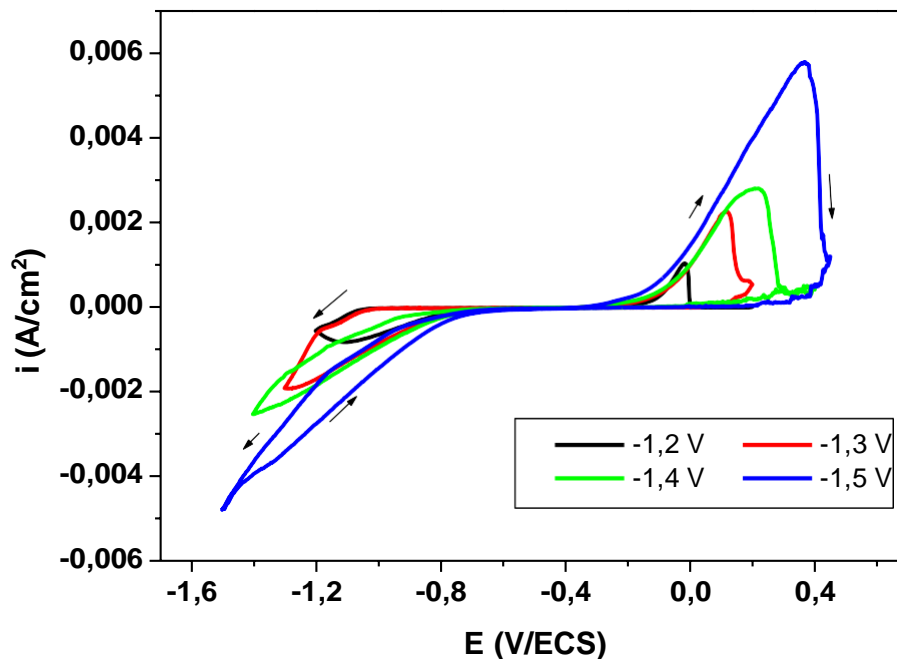


Figure III.3 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du nickel, obtenus sur une électrode en carbone vitreux, pH = 2, $V_b = 20$ mV/s, $\omega = 250$ rpm

Sur les différents tracés cycliques enregistrés, on observe un courant cathodique à partir -0,85V/ECS, ce qui correspond à la réduction des ions Ni^{2+} (formation du dépôt de nickel). Aux valeurs plus négatives en potentiels, la densité de courante croit rapidement, ce qui s'explique par l'émergence de la réaction d'évolution d'hydrogène, qui s'ajoute à celle du dépôt de nickel. Aussi, dans cette zone cathodique, on observe un faible croisement de la courbe au balayage aller et retour, ce qui est associé à la surtension de cristallisation du nickel. Ainsi, l'augmentation du potentiel imposé induit une élévation considérable de la densité de courant. Ceci peut être expliqué par une augmentation de la vitesse de dépôt.

Dans le coté anodique des voltammogrammes, un pic assez symétrique est observé aux environs de -0,3 V/ECS, il est attribué à la dissolution du nickel. L'intensité de ce pic augmente au fur et à mesure que le potentiel appliqué croît. Une telle évolution est associée à l'augmentation de la vitesse de dépôt, un tel résultat corrobore bien nos discussions faites lors du balayage cathodique. Il est important de constater que l'ensemble des résultats obtenus dans cette partie sont similaires à ceux évoqués dans la littérature [4-8]. Dans cette séquence, nous avons également évalué les rendements correspondant au dépôt du nickel, les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III.2 ci-dessous.

Tableau III.2 Valeurs des rendements correspondant au dépôt du nickel obtenus à différents potentiels cathodiques

| | | | | |
|--------------------------|------|-------|-------|-------|
| <i>Potentiel (V/ECS)</i> | -1,2 | -1,3 | -1,4 | -1,5 |
| <i>Rendement (%)</i> | 27 | 52,78 | 58,61 | 61,54 |

A travers les données indiquées dans le tableau III.2, il est clairement visible que le processus de dépôt du nickel est fortement affecté par l'évolution d'hydrogène. Dans ce cas, les rendements obtenus ne dépassent pas les 62%. Ainsi, le rendement reflète une nette augmentation au fur et à mesure que le potentiel de la borne cathodique croît. Cela suggère que le processus de dépôt du nickel est favorisé aux potentiels suffisamment cathodiques. A priori, d'après ces résultats, il est clair que les rendements du zinc restent nettement supérieurs à ceux du nickel, ce qui indique que la réduction des ions Ni^{2+} est fortement concurrencée par l'évolution de l'hydrogène.

Pour une meilleure caractérisation cinétique du processus du dépôt de nickel et de zinc pris séparément, nous avons superposé les voltammogrammes de nickel et de zinc (fig.III.4) obtenus en appliquant les mêmes conditions expérimentales.

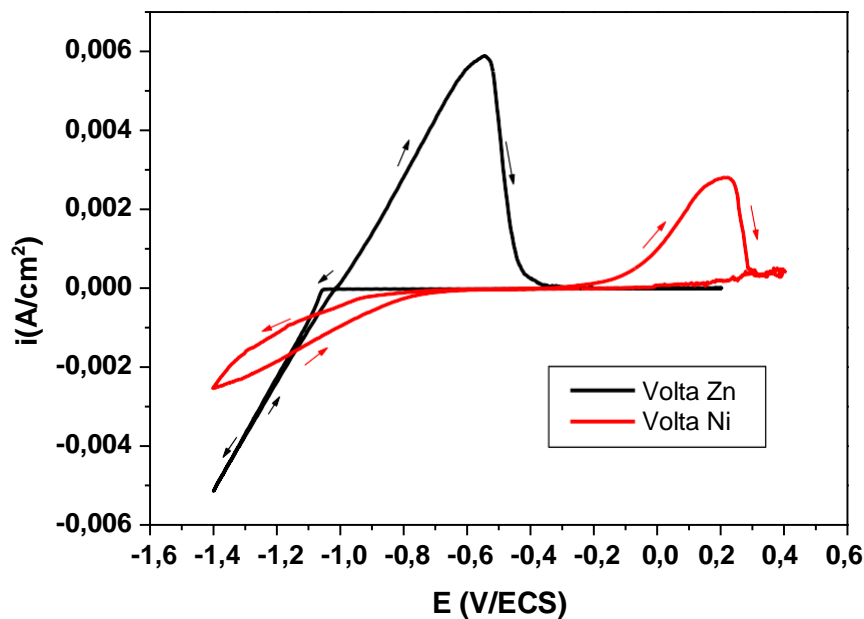


Figure III.4 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction relatifs au nickel et au zinc obtenus sur une électrode en carbone vitreux, pH = 2, $V_b = 20$ mV/s, $\omega = 250$ rpm, $E = -1,4$ V/ECS

Les résultats illustrés sur la figure III.4 mettent bien en évidence la différence au niveau du comportement électrochimique de chacun des deux éléments. En effet, un léger écart entre les potentiels de dépôt et de dissolution des deux éléments (Zn et Ni) est nettement visible en comparant les deux voltammogrammes correspondant. Sur le plan thermodynamique, le nickel est plus noble que le zinc, donc il se dépose en premier par rapport au zinc. Par contre, le processus de dissolution, suit, quant à lui, un ordre inverse, c.à.d le zinc, étant le moins noble, sa dissolution s'effectue en premier, qui sera suivie de celle du nickel. A travers les tracés superposés, il est clair que nos résultats concordent parfaitement avec les données thermodynamiques fournies sur ces deux éléments. En effet, la réduction du nickel s'effectue en premier par rapport au zinc tandis que sa dissolution se produit après celle du zinc. Ainsi, nous pouvons dire que la codéposition simultanée des éléments, en vue de former les alliages ZnNi, est faisable dans nos conditions expérimentales.

Analyse voltampérométrique de la cinétique de dépôt du système ZnNi

Le but de cette partie est d'étudier l'effet du potentiel et de la concentration en ions Ni^{2+} sur le processus d'électrodéposition du système ZnNi. Pour ce faire, nous avons donc préparé trois

bains, notés respectivement, bain 1, 2 et 3. Ces bains ont tous la même force ionique et le même pH, ils se différencient uniquement par la concentration en Ni^{2+} . Pour chacun des trois bains, nous avons effectué une analyse voltampéromérique de la cinétique de dépôt du système ZnNi en appliquant les mêmes paramètres ($V_b = 20 \text{ mV/s}$, $\omega = 250 \text{ rpm}$). Notons que ces mesures ont été effectuées à différents potentiels. Les différents tracés ainsi enregistrés sont regroupés sur la figure III.5 suivante.

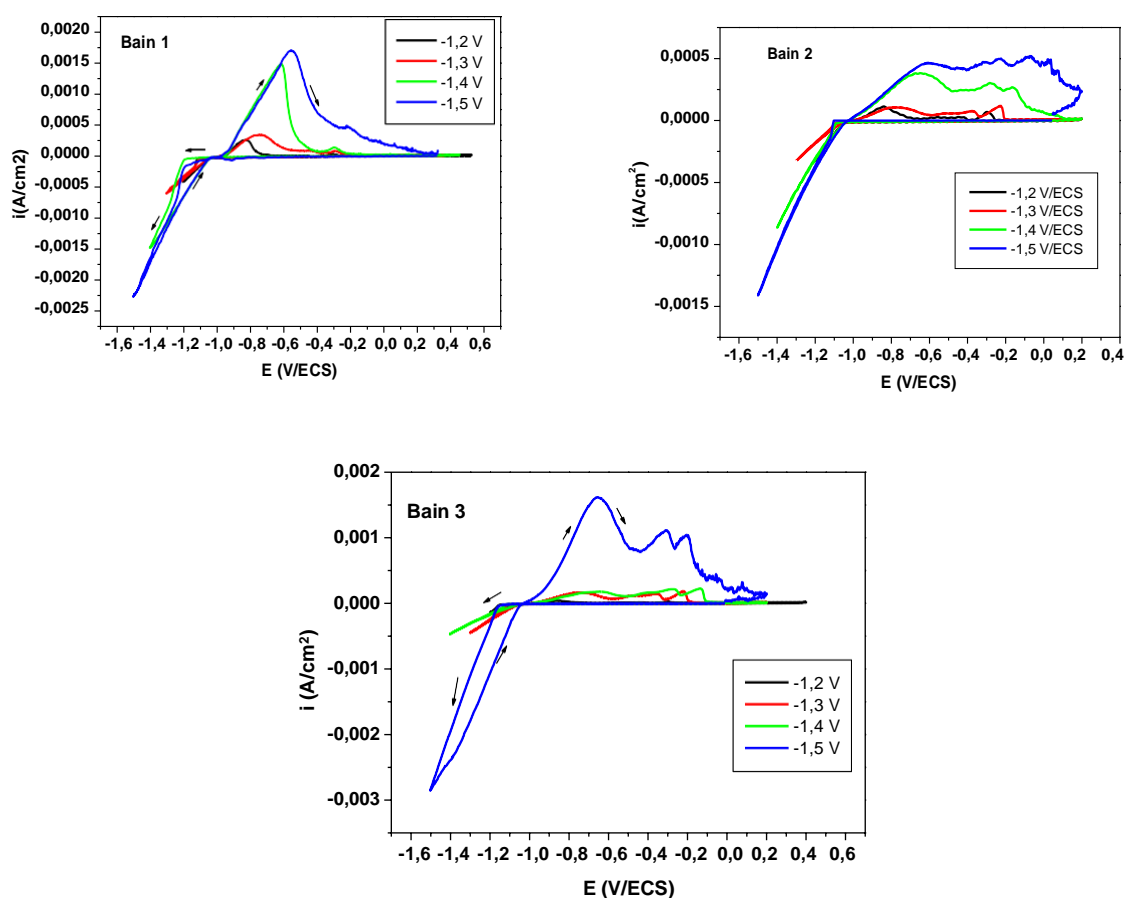


Figure III.5 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du système ZnNi obtenus sur une électrode en carbone vitreux à partir des trois bains, $\text{pH} = 2$, $V_b = 20 \text{ mV/s}$, $\omega = 250 \text{ rpm}$

Globalement, les voltammogrammes présentés sur la figure III.5 ont une allure similaire où on observe une évolution notable des deux processus du voltammogramme (anodique et cathodique) en fonction du potentiel de la borne cathodique. En effet, dans les différents cycles enregistrés, la densité de courant de réduction augmente avec l'augmentation du potentiel imposé. Parallèlement, l'intensité des pics de dissolution révèle les mêmes tendances,

autrement dit, la hauteur des pics anodiques augmente lorsque le potentiel de la borne cathodique augmente. Egalement, les différents tracés montrent plusieurs pics, ce qui implique la présence de plusieurs phases dans les alliages déposés lors du balayage cathodique [9-11]. Un tel résultat laisse à suggérer que la composition élémentaire des alliages change non seulement avec la concentration en Ni^{2+} mais aussi avec le potentiel cathodique. Ainsi, la présence de ces pics confirme la codéposition simultanée du zinc et du nickel.

Il est important de signaler que la hauteur du pic anodique relatif à la dissolution du zinc était supérieure à celle observée dans le cas de la dissolution de l'alliage ZnNi. Pour un tel comportement, plusieurs hypothèses peuvent être proposées. Cette évolution peut être due à la faible quantité en zinc déposée dans l'alliage comparativement au métal pur, ou bien ça peut être attribué au phénomène d'adsorption qui reste compétitif entre les différentes espèces électroactives (Zn^{2+} et Ni^{2+}). Comme, on peut l'associer à la formation d'éventuelles phases avec le nickel [5-11]. A priori, d'après ces résultats, il est clair que la formation des alliages ZnNi à différentes compositions est possible dans nos conditions expérimentales.

Si on examine à présent, du plus près, les voltammogrammes, on note effectivement que la forme des pics anodiques révèle une forte dépendance vis-à-vis de la concentration en Ni^{2+} dans le bain.

Dans le cas du bain 1 où le rapport de concentration $\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$ est de 0,66, c'est-à-dire un bain riche en zinc, on note l'apparition d'un pic assez large et plus prononcé au voisinage de -1 V. Ce pic est attribué à une phase riche en zinc comparativement aux résultats de l'étude cinétique faite sur chaque élément pris séparément discutée précédemment où avait constaté que la dissolution du zinc débute à partir de -1 V/ECS. Aux environs de -0,3 V, un faible pic de dissolution est observé dont la hauteur augmente légèrement avec le potentiel limite cathodique. Ce pic est attribué à la dissolution du nickel [12]

Pour le bain 2 ayant un rapport de concentration en espèces électroactives 1, les pics anodiques observés à différents potentiels sont aplatis et peu symétriques. Ils sont attribués à la dissolution des phases ZnNi, Ainsi, leur intensité reste similaire et comparable, ceci peut être dû à la coexistence de plusieurs phases ZnNi avec des compositions similaires, c'est-à-dire, aucune phase ne prédomine par rapport à l'autre. Dans ces conditions, on peut penser à la formation des phases δ -ZnNi et γ -ZnNi tel qu'il a été déjà signalé dans la littérature [2]. Donc, ce résultat reste à confirmer par les analyses DRX, qui seront discutés dans la suite de ce chapitre.

Concernant le bain 3 avec un rapport de concentration $\frac{[Ni^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$ de 1,5 (bain riche en nickel), pour les trois potentiels imposés (-1,2, -1,3 et -1,4), les pics anodiques ne reflètent aucune dépendance vis-à-vis du potentiel appliqué. Dans ce cas, ces pics de faible intensité, ont tous une forme très aplatie et sont non symétriques, indiquent la dissolution de différentes phases liées au système ZnNi. Par contre, pour le potentiel plus cathodique (-1,5 V), des pics anodiques assez symétriques ont été décelés sur le voltammogramme. Le premier pic est observé au potentiel proche de celui du zinc seul et qui est plus intense par rapport aux autres. Par conséquent ce pic est associé à la dissolution d'une phase riche en zinc. Deux autres pics, de faible intensité par rapport au premier, sont situés respectivement à -0,42 et -0,27 V, qui sont proche du potentiel de dissolution du nickel pur. A priori, ces pics peuvent être attribués à la dissolution des phases ZnNi, probablement riches en nickel.

Egalement, comme nous pouvons le constater sur le voltammogramme, la hauteur des pics de la phase riche en zinc est assez élevé par rapport à ceux des phases riches en Ni. En principe, on devait s'attendre à un résultat inverse, du fait que le nickel est plus noble que le zinc et aussi plus concentré. Ce comportement peut être expliqué par le phénomène de la codéposition anormal, c'est-à-dire, le métal le moins noble se dépose préférentiellement par rapport au métal noble. Ce phénomène a été largement signalé et évoqué dans plusieurs travaux de recherche liés à l'électrodéposition de ce type d'alliage [3,13,14].

Pour mieux voir l'effet de la concentration en Ni^{2+} sur le processus d'électrodéposition du système ZnNi, nous avons porté sur le même graphe les voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du système ZnNi enregistrés à différentes concentrations en Ni(II) en appliquant la même borne cathodique. Nous présentons, à titre d'exemple, sur la figure III.6, les voltammogrammes obtenus à -1,2V et -1,4 V/ECS.

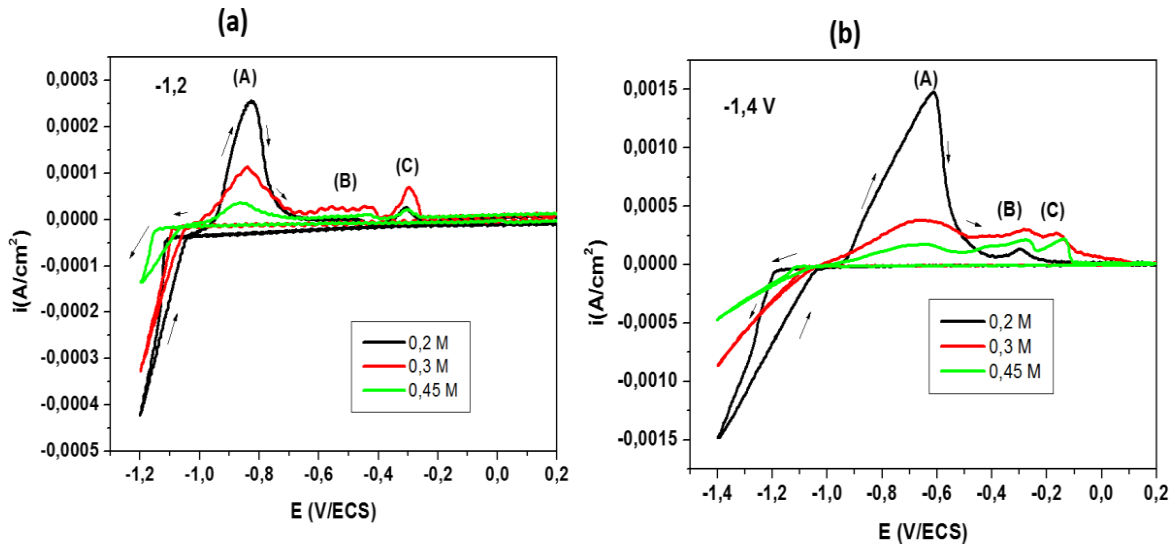


Figure III.6 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du système ZnNi obtenus sur une électrode en carbone vitreux à différentes concentrations en Ni(II), pH = 2, $V_b = 20$ mV/s, $\omega = 250$ rpm, (a) $E = -1,2$ V/ECS, (b) $E = -1,4$ V/ECS

Pour les deux bornes cathodiques appliquées, les voltammogrammes présentés sur la figure III.6 révèlent des comportements similaires. Dans les deux cas, le processus d'électrodéposition du système ZnNi dépend fortement de la concentration en ions Ni^{2+} dans le bain d'électrolyse. En effet, les densités de courants enregistrées dans le domaine cathodique ainsi que les intensités des pics anodiques reflètent une forte dépendance vis-à-vis de la concentration en Ni^{2+} . On note en effet, que la densité de courant de réduction diminue considérablement lorsque la concentration en Ni(II) augmente indiquant une adsorption compétitive entre les ions Ni^{2+} et H^+ à la surface de l'électrode, cela veut dire qu'à faibles concentrations en Ni(II), la réaction de réduction des protons semble être favorisée par rapport au dépôt de nickel. Par contre, lorsque la concentration en Ni(II) augmente, les ions Ni^{2+} se trouvent en proportion majoritaire à la surface de l'électrode, occupant ainsi les sites actifs de réduction, en retardant d'avantage le processus d'évolution d'hydrogène, c'est pour cette raison que la densité de courant cathodique globale diminue avec l'augmentation de la concentration en Ni(II). De telles constatations ont été largement évoquées dans les travaux de M.M. Abou-Krishna [2].

Concernant les zones anodiques des voltammogrammes, on fait apparaître, pour chacune des bornes cathodiques, trois principaux pics de dissolution, leur intensité évolue en fonction de la concentration en ions Ni^{2+} . Le pic (A) observé à $-0,98$ V/ECS, correspond à la dissolution du zinc à partir de la phase δ -ZnNi, qui est une phase riche en zinc [2]. Ce pic diminue d'intensité

et s'élargie lorsque la concentration en Ni(II) croît, ce qui peut être attribué à une adsorption compétitive entre les ions Zn^{2+} et Ni^{2+} . Quant aux pics (B) et (C), situés respectivement à -0,6V et -0,36 V, ils correspondent à la dissolution des phases γ -ZnNi ayant probablement des compositions similaires. De plus, il est important de noter que l'augmentation de la concentration en nickel dans le bain induit une légère élévation de la hauteur des pics (B) et (C). A travers ces résultats, on peut dire que la formation des phases de type γ -ZnNi est favorisée à fortes concentrations en Ni(II) tandis que la formation des phases riches en Zn (δ -ZnNi) l'est à faibles concentrations en nickel dans le bain [15,16]

Evolution du rendement des dépôts

A travers l'analyse voltampérométrique menée précédemment, nous avons pu estimer le rendement des dépôts ZnNi dans chacun des trois bains exploités en appliquant plusieurs potentiels de la borne cathodiques. Les différentes valeurs ainsi calculées sont résumées sur la figure III.7.

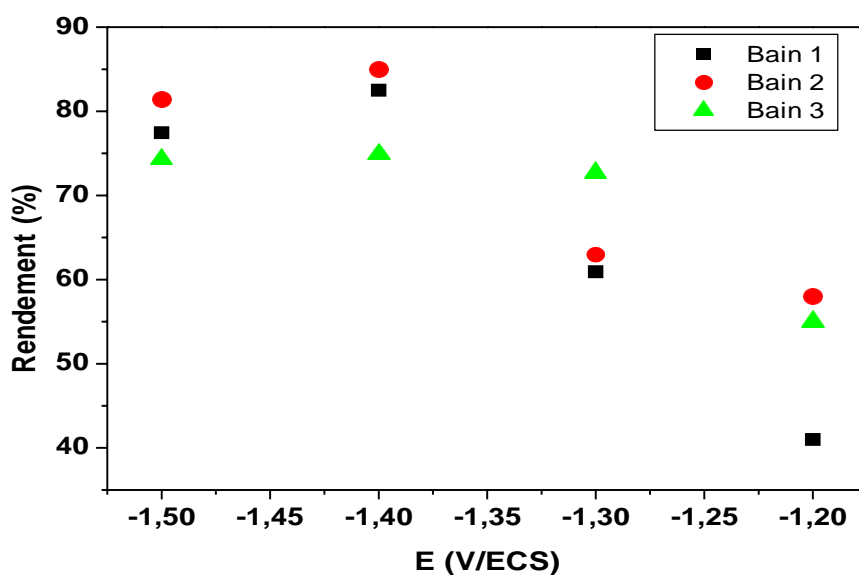


Figure III.7 Evolution du rendement de dépôt des revêtements d'alliage ZnNi dans les trois bains utilisés en fonction du potentiel de la borne cathodique

D'une manière générale, les rendements des alliages ZnNi illustrés sur la figure III.7 révèlent pratiquement des évolutions similaires et ce dans les trois bains utilisés. On note, en effet, une augmentation du rendement de dépôt au fur et à mesure que le potentiel cathodique augmente. Ce qui indique que le dépôt des alliages ZnNi s'effectue avec des vitesses importantes aux

potentiels suffisamment cathodiques. Ainsi, l'évolution d'hydrogène semble être minimisée dans ces conditions. On peut dire que ces résultats mettent bien en évidence le comportement observé lors de l'analyse voltampérométrique décrite précédemment, où on avait constaté une nette augmentation de l'intensité des pics anodiques dans tous les voltammogrammes enregistrés que se soit à différents potentiels ou à différentes concentrations en Ni^{2+} . Nous constatons également que les rendements dépendent de la concentration en Ni(II) dans le bain, les meilleurs rendements ont été obtenus dans le cas des revêtements élaborés à partir du bain 2 où le rapport de concentration est égal à 1. Globalement, les revêtements ZnNi obtenus dans les trois bains à des potentiels suffisamment cathodiques se caractérisent par des rendements conséquents et même très encourageants, la valeur moyenne est estimée à 80,8%.

Analyse chrono-ampérométrique de la cinétique de dépôt des alliages ZnNi

Dans les séquences précédentes, nous avons effectué une étude électrochimique de la cinétique de dépôt du système ZnNi, par voltamétrie cyclique, en faisant varier le potentiel de l'étendue cathodique et la concentration en ions Ni^{2+} . A travers cette étude, nous avons pu cerner les paramètres de dépôt du système ZnNi et confirmer aussi la faisabilité des dépôts d'alliage ZnNi dans nos conditions expérimentale. Dans la présente séquence, nous allons, élaboré une série d'échantillons ZnNi sur des substrats en acier, à partir de chacun des bains utilisés, notés, (bain 1, bain 2, bain 3) ayant respectivement les rapports de concentrations en $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ (0,66, 1 et 1,5) en appliquant deux potentiels différents (-1,3V et -1,4V). La durée du dépôt a été fixée à 600 s (10 min). Les différents relevés chronoampérométriques ainsi enregistrés sont portés sur la figure III.8 ci-dessous.

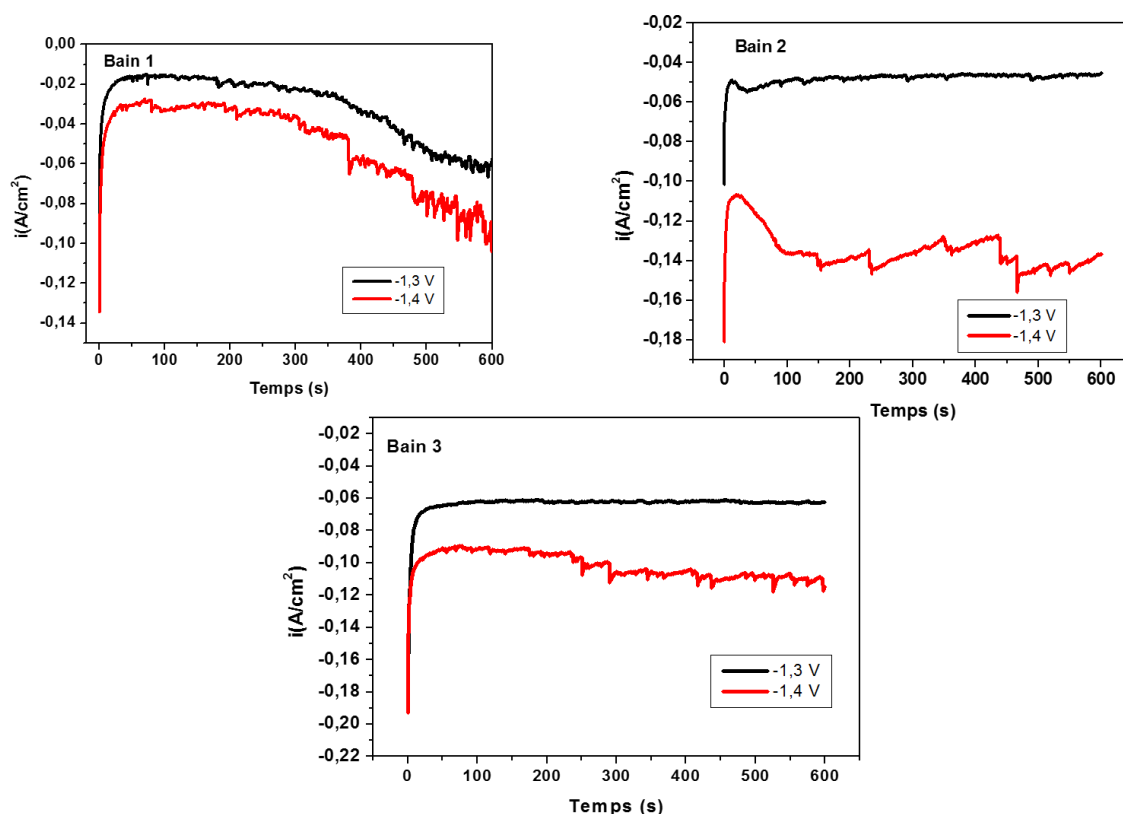


Figure III.8 Chrono-ampérométries relatives au dépôt des alliages ZnNi obtenues sur des substrats en acier à partir des trois bains, $t_{\text{dépôt}} = 600$ s

Globalement, les différents chronoampérogrammes schématisés sur la figure III.8 ont quasiment les mêmes allures et des évolutions similaires. On note, en revanche, que la densité de courant enregistrée change non seulement avec le potentiel mais aussi avec la concentration en ions Ni^{2+} . En effet, plus le potentiel cathodique est élevé, plus la densité de courant augmente. Ce qui peut être attribué à l'augmentation de la vitesse de dépôt induisant certainement des quantités de dépôt assez appréciables. Il est important de noter que les densités de courant enregistrées dans le bain 2 sont plus élevées comparativement à celles obtenues dans les autres bains. Ceci reste en parfaite corrélation avec nos hypothèses avancées précédemment à travers l'évolution des rendements l'analyse voltampérométrique où on avait constaté que le bain 2 a mis en évidence de meilleurs rendements et surtout aux potentiels -1,4V et -1,5 V.

Caractérisations physicochimiques et morphologiques des revêtements d'alliage ZnNi

Suite à l'analyse chronoampérométrique précédente, des revêtements d'alliage ZnNi ont été élaborés. Par la suite, nous avons procédé à l'étude de leurs propriétés morphologiques, et physicochimiques. A cette fin, nous avons caractérisé nos échantillons par la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDX. On se propose dans les paragraphes ci-dessous d'exposer l'ensemble des résultats issus des différentes analyses effectuées accompagnés de leur interprétation.

a) Analyse morphologique des dépôts de zinc et de nickel

Pour mieux explorer l'aspect microstructural des revêtements d'alliages ZnNi et faire une distinction entre les différentes phases de ce type d'alliage, nous avons effectué au préalable l'analyse morphologique du dépôt de chaque métal pris séparément, c'est-à-dire, du zinc et du nickel. Notons que ces dépôts ont été obtenus dans les mêmes conditions expérimentales en appliquant un potentiel de -1,4 V pendant 600s. Les images MEB ainsi obtenues sont montrées sur la figure III.9.

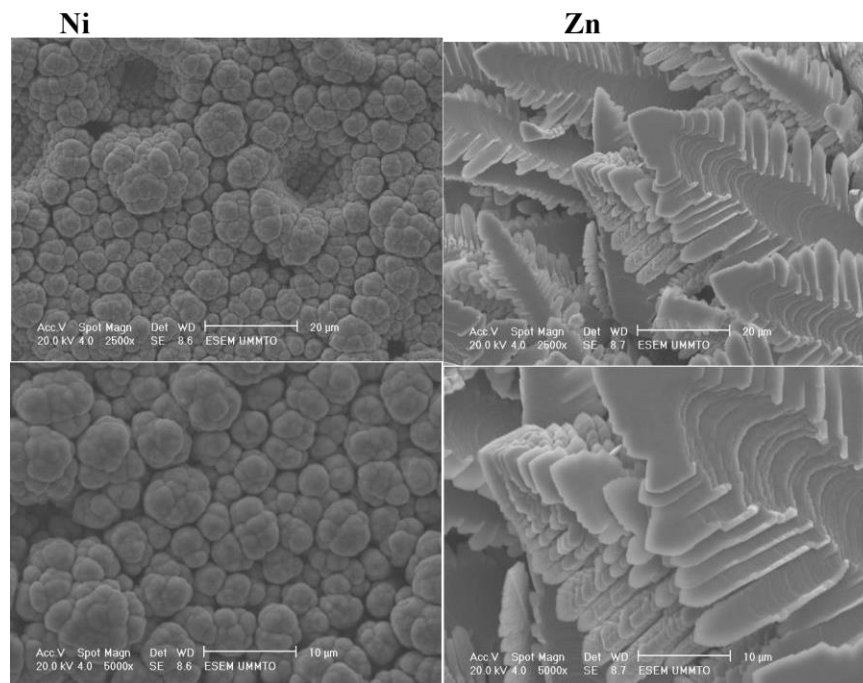


Figure III.9 Images MEB, prises en mode électrons secondaires, relatives au dépôt de nickel et de zinc sur acier, $\text{pH} = 2$, $E_{\text{dépôt}} = -1,4 \text{ V/ECS}$, $t = 600 \text{ s}$

A travers les micrographies présentées sur la figure III.9, il est clairement visible que le zinc et le nickel ont des morphologies très différentes. En effet, le dépôt de nickel est de type granulaire où les grains sont répartis d'une manière assez régulière sur toute la surface du substrat. Ainsi, ces grains ont tendance à former des agglomérats possédant une forme de type chou fleur. On note toutefois que le dépôt se caractérise par la présence de quelques cavités, qui engendrent la forme creuse au niveau de certaines zones de dépôt, ces cavités sont liées principalement au dégagement d'hydrogène qui concurrence le dépôt du nickel [3,14,17] comme nous l'avons déjà signalé lors de l'étude électrochimique. En effet, l'évolution d'hydrogène occupe certains sites actifs de réduction, ce qui provoque l'apparition de la porosité dans le dépôt. Ces résultats corroborent bien nos interprétations faites lors de l'étude électrochimique.

Quant au dépôt de zinc, il reflète une morphologie feuilletée sous forme d'empilements hexagonaux, qui sont disposés de façon homogène sur la totalité du substrat. On note également la présence de quelques pores dans le dépôt, induits probablement par le dégagement de l'hydrogène qui reste une réaction négligeable devant celle de la réduction des ions Zn^{2+} . De tels résultats sont en accord avec ceux de l'analyse électrochimique, qui a montré que le processus de dépôt du zinc est très peu influencé par l'évolution d'hydrogène dans nos conditions expérimentales.

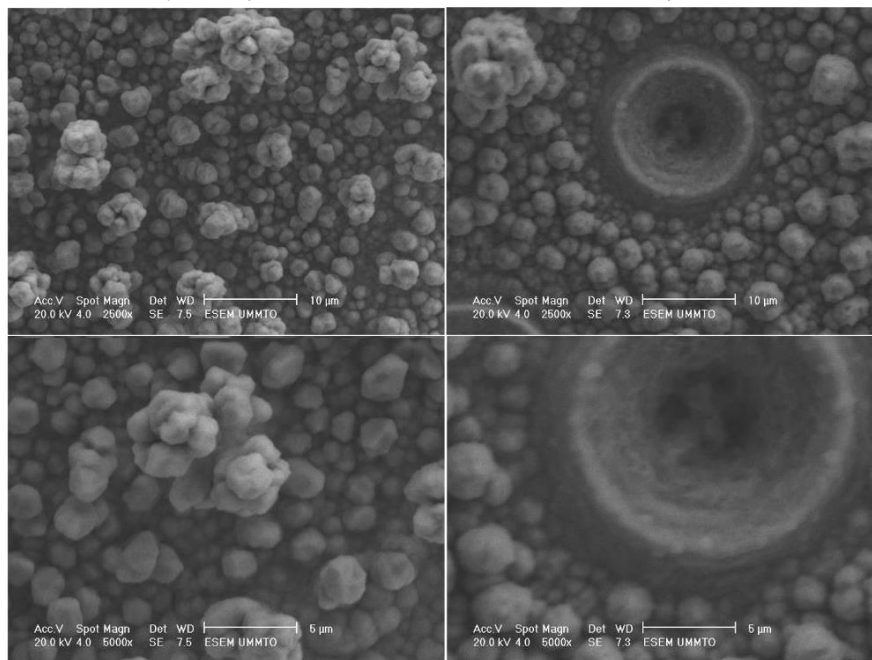
Analyse morphologique des revêtements d'alliage ZnNi

Les micrographies MEB obtenues sur les revêtements d'alliage ZnNi élaborés à partir des trois bains et pour les deux potentiels de dépôt (-1,3 V et -1,4 V) sont représentées sur la figure III.10 suivante.

Bain 1)

(-1,3 V)

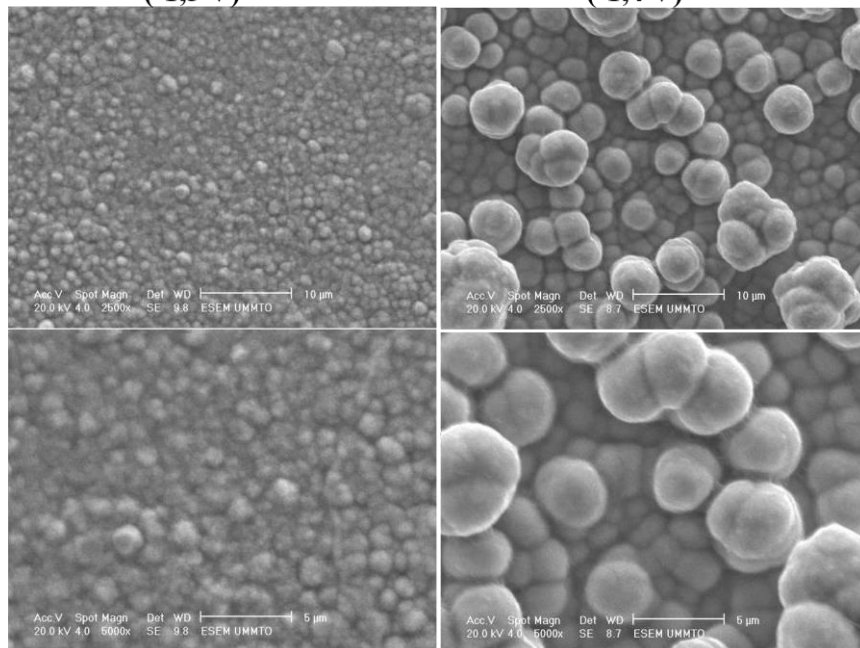
(-1,4 V)



Bain 2)

(-1,3 V)

(-1,4 V)



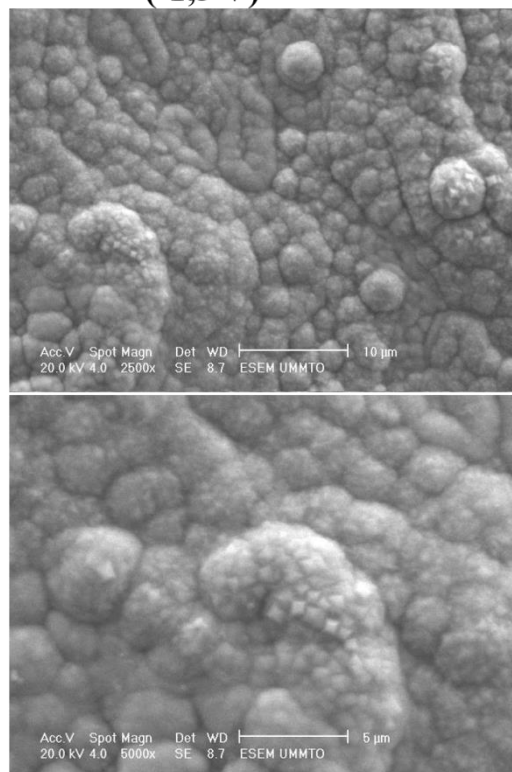
Bain 3)**(-1,3 V)**

Figure III.10 Images MEB relatives aux dépôts ZnNi élaborés sur des substrats en acier à partir des trois bains ayant différentes concentrations en Ni^{2+} , pour deux potentiels cathodiques (-1,3V et -1,4 V), pH = 2, t = 600 s

D'une manière générale, les microstructures illustrées sur la figure III.10 révèlent une forte dépendance vis-à-vis du potentiel imposé et du rapport de concentration en ions métalliques, autrement dit, la morphologie change non seulement avec le potentiel de la borne cathodique mais aussi avec la concentration en ions Ni^{2+} dans le bain d'électrolyse.

Dans le cas du bain 1 où la concentration en Ni(II) est inférieure à celle du zinc, la morphologie observée est globalement granulaire. Le revêtement déposé à -1,3 V/ECS est constitué des grains disposés de manière uniforme en arrière-plan et quelques microstructures, de type choux fleur qui se développent à la surface du dépôt. D'après certains auteurs, l'apparition de la forme choux fleur dans le dépôt est signe de la formation de l'une des phases ZnNi riche en nickel, du moment où cette morphologie est largement comparable à celle observée dans le cas d'un dépôt de nickel seul. Lorsque le potentiel cathodique augmente, (-1,4 V), une légère augmentation de la taille des grains est observée. Ainsi, on remarque l'apparition de certaines

cavités (forme creuse) dans le dépôt, qui peut être attribuée à la présence de sites préférentiels typiques à l'évolution d'hydrogène [17].

Les dépôts élaborés à partir du bain 2 où le rapport de concentration est égal à 1, ont pratiquement un aspect morphologique similaire à celui observé dans le cas du bain 1. On note en revanche, une différence au niveau de la taille des grains. En effet, pour un potentiel moins cathodique (-1,3 V), le dépôt a montré une forte coalescence entre les grains, qui ont tendance à former microstructures de type choux fleur très affinée, qui se répartie de façon homogène sur la surface du substrat. Dans ce cas, le revêtement obtenu est très compact avec un aspect couvrant important. La présence de quelques pores très minuscules, liés à l'évolution d'hydrogène ont été également observés dans le dépôt. De plus, on aperçoit certaines zones claires, qui se répartissent uniformément à la surface du dépôt, une telle morphologie laisse à suggérer la formation de différentes phases ZnNi en proportion similaire. Une nette augmentation de la taille des grains est mise en évidence lorsque le potentiel devient plus cathodique (-1,4 V). Dans ce cas, le dépôt reflète un aspect morphologique globulaire.

Quant au bain 3 ayant un rapport de concentration 1,5, nous avons juste représenté les images relatives au dépôt obtenu à -1,3 V. Comme nous pouvons le constater, la morphologie diffère sensiblement de celle évoquée dans les autres bains. Dans ce cas, on note la présence de grains assez fins possédant une forme pyramidale. Globalement le dépôt est compact mais moins homogène car certaines zones sont très agglomérées par rapport aux autres en formant des bosses de tailles relativement différentes. Ce qui confère au dépôt un aspect hétérogène.

Un tel comportement est la conséquence du phénomène d'adsorption qui devient compétitif entre les ions H^+ et Ni^{2+} , engendrant ainsi des discontinuités au niveau du dépôt. Egalement, La présence de certaines fissures dans le revêtement est signe de l'évolution de l'hydrogène, qui semble être importante dans ces conditions.

Pour mieux illustrer l'effet du rapport de concentrations en ions Ni^{2+} et Zn^{2+} sur l'aspect morphologique des revêtements ZnNi, nous avons porté sur la même figure (Fig.III.11) les images MEB des revêtements ZnNi obtenus à différents rapports de concentrations et pour un potentiel cathodique de -1,3V. Notons que la durée d'électrolyse est 600 s (10 min).

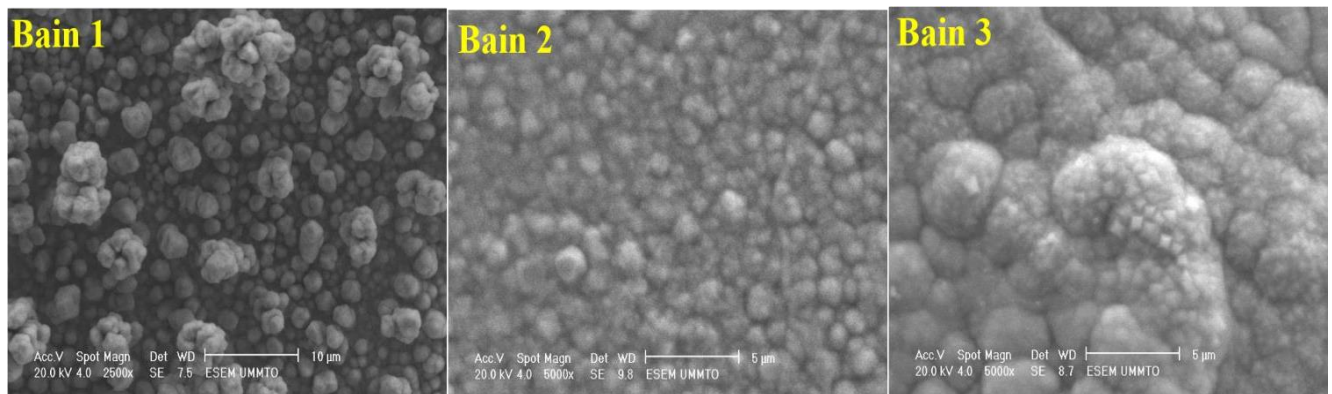


Figure III.11 Images MEB des revêtements d'alliages ZnNi élaborés dans différents bains, $E = -1,3 \text{ V/ECS}$, $t = 600 \text{ s}$

Les images MEB montrées sur la figure III.11 mettent bien en évidence l'effet notable de la concentration en ions Ni^{2+} sur la morphologie des revêtements. On note en effet que l'aspect microstructural change considérablement en fonction du rapport de concentration utilisé. La surface du dépôt élaboré dans le bain 2 présente un bon aspect morphologique par rapport autres dépôts. Elle se caractérise par une microstructure granulaire avec des grains assez fins, elle est aussi homogène et compacte. A la lumière de ces résultats, nous pouvons dire que les revêtements d'alliages ZnNi élaborés à partir du bain 2 semblent avoir un bon comportement à la corrosion.

C) Analyse élémentaire de la composition chimique des revêtements

Au cours de ce travail, nous avons également effectué une analyse de composition chimique des revêtements d'alliage ZnNi élaborés dans les trois bains et à différents potentiels. Celle-ci a été menée par la technique « Energie dispersive des rayons X » autrement dit analyse-EDX. Nous présentons, à titre d'exemple, les spectres relatifs aux dépôts élaborés dans différents bains à un potentiel de $-1,3\text{V/ECS}$ (Fig.III.12). Les autres spectres seront indiqués en annexes.

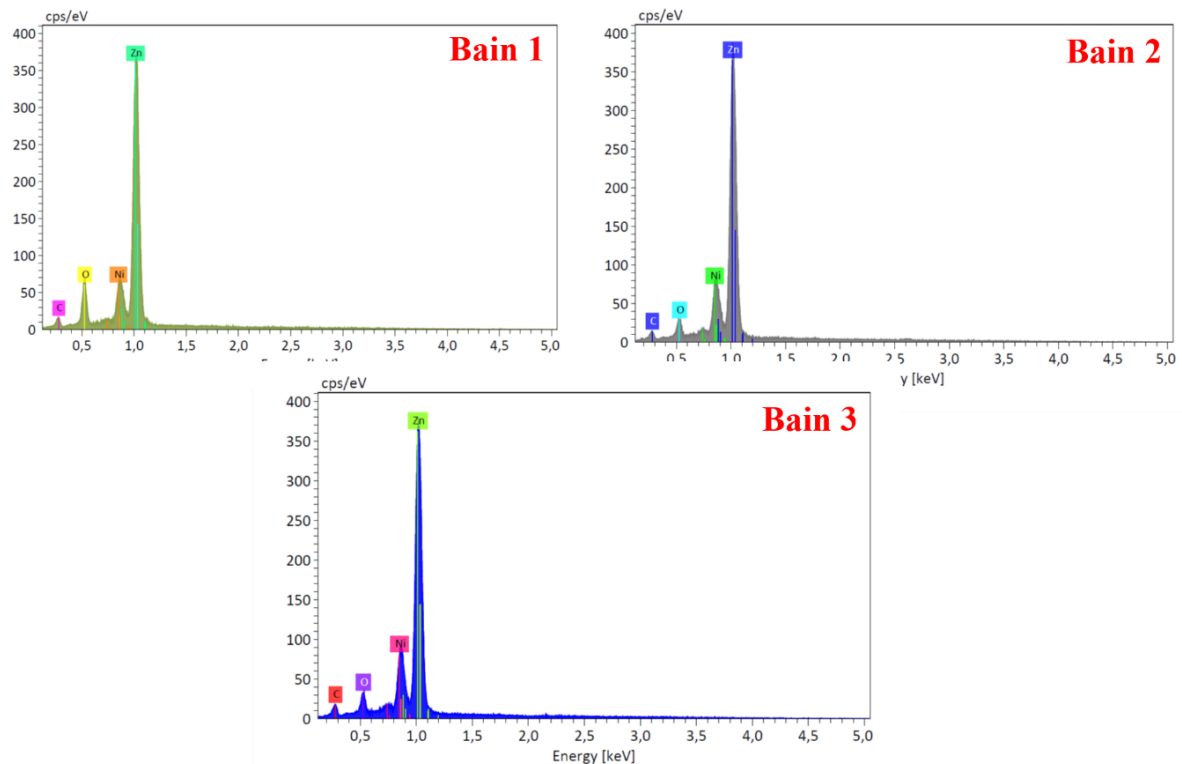


Figure III.12 Spectres EDX des dépôts ZnNi élaborés à partir des trois bains, $E = -1,3$ V/ECS, $t = 600$ s

Les spectres montrent la présence des pics caractéristiques du zinc et de nickel et cela dans les trois bains utilisés. Ce qui confirme la codéposition simultanée des deux éléments lors de l'électrodéposition des revêtements d'alliages ZnNi. On note toutefois une différence au niveau de l'intensité des pics. En effet, pour les trois bains utilisés, le pic du zinc est plus intense que celui du nickel, c'est-à-dire, les dépôts présentent un pourcentage élevé en Zn et un faible pourcentage en Ni. Un tel comportement résulte probablement du phénomène de la codéposition anormale qui régit ce type de système [18], où le zinc se dépose préférentiellement par rapport au nickel. De plus, on note une légère augmentation de l'intensité du pic de zinc et celle relative au pic du nickel lorsque la concentration en ions Ni^{2+} augmente dans le bain. Ce qui est en accord avec les résultats de l'analyse voltampérométrique évoquée dans les séquences précédentes.

D'autres pics de très faible intensité sont aussi observés sur les différents spectres, il s'agit des pics de l'oxygène et du carbone. La présence du pic d'oxygène indique une légère oxydation des dépôts tandis que l'apparition du pic de carbone est liée vraisemblablement à la faible épaisseur des revêtements.

Dans cette séquence, une analyse de composition chimique semi quantitative a été également effectuée sur l'ensemble des dépôts décrits précédemment, c'est-à-dire sur les dépôts élaborés dans chacun des trois bains à deux potentiels différents (-1,3 V et -1,4 V). Le récapitulatif de cette analyse est porté dans le tableau III.3 ci-dessous.

Tableau III.3 Compositions chimiques des revêtements d'alliage ZnNi obtenues par l'analyse EDX

| Bain 1 | -1,3 V | -1,4 V |
|---------------|---------------|---------------|
| % Zn | 78,49 | 81,73 |
| % Ni | 10,11 | 11,36 |
| Bain 2 | -1,3 V | -1,4 V |
| % Zn | 80,78 | 78,39 |
| % Ni | 13,45 | 14,74 |
| Bain 3 | -1,3 V | -1,4 V |
| % Zn | 78,47 | 79,32 |
| % Ni | 17,36 | 14,74 |

D'une manière générale, les données illustrées sur le tableau III.3 indiquent que les dépôts ZnNi élaborés dans les différents bains et à différents potentiels ont un pourcentage élevé en zinc, ce qui résulte du phénomène de la codéposition anormale où le métal le moins noble (le zinc) se dépose préférentiellement. On note toutefois, l'évolution du pourcentage de chacun des deux éléments en fonction du potentiel et de la concentration en Ni^{2+} . En effet, le pourcentage en Zn augmente légèrement avec l'augmentation du potentiel de la borne cathodique et de la concentration en Ni(II) sauf dans le bain 2 où on constate une légère diminution de la teneur en zinc lorsque le potentiel cathodique augmente. Ainsi, l'augmentation de la concentration en Ni(II) dans le bain engendre une sensible augmentation de la teneur en Ni dans le dépôt.

Partie II

**Comportement à la corrosion des revêtements
d'alliage ZnNi et leur aspect microstructural après
les tests de corrosion**

Comportement à la corrosion des revêtements d'alliage ZnNi

Dans cette deuxième et dernière partie du chapitre, nous allons nous intéresser à l'étude du comportement à la corrosion de certains revêtements ZnNi dans une solution simulée à l'eau de mer (solution de NaCl 3% en poids). Pour répondre à cet objectif, nous avons effectué, dans un premier temps, des mesures OCP de l'acier nu et de l'acier revêtu pendant une heure d'immersion. Par la suite, des mesures de polarisation potentiodynamique ont été menées sur l'acier nu et sur les différents échantillons ZnNi. Dans un second temps, nous avons procédé à l'observation par MEB de certains revêtements après une heure d'immersion dans NaCl à 3% en poids. Les paragraphes suivants relatent les différents résultats ainsi obtenus.

Mesures OCP

La figure III.13 présente les courbes OCP ($E = f(t)$) de l'acier nu et de l'acier revêtu de ZnNi élaboré à partir des trois bains en appliquant une tension de $-1,3$ V/ECS. Les mesures ont été effectuées dans une solution aérée de NaCl à 3% en poids pendant une heure d'immersion.

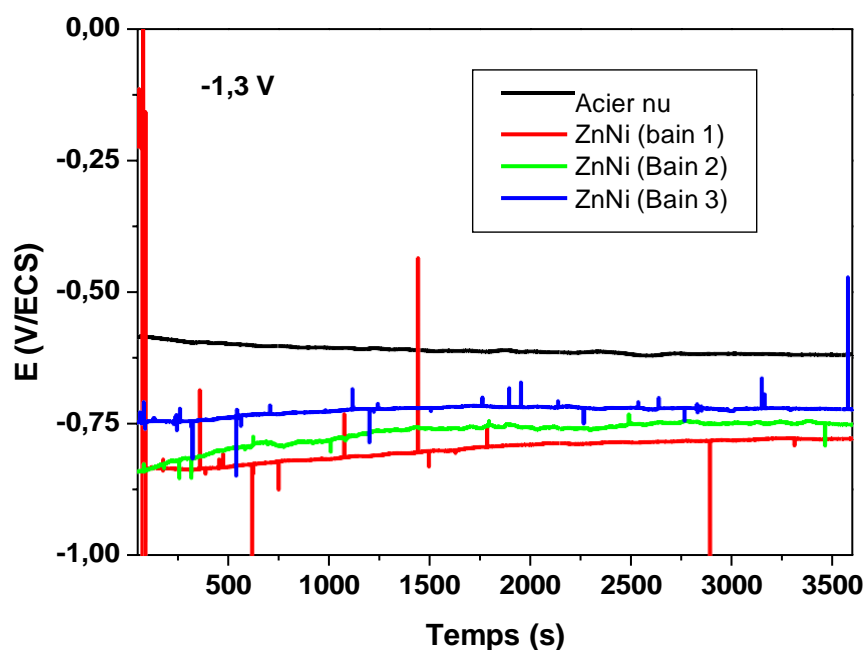


Figure III.13 Evolution du potentiel de corrosion des revêtements ZnNi élaborés à partir des trois bains ($E = -1,3$ V/ECS) et de l'acier nu après une heure d'immersion dans une solution de NaCl à 3% en poids.

Comme nous pouvons le constater sur la figure III.12, le potentiel de corrosion des revêtements est plus cathodique que celui de l'acier. Ce qui confirme leur caractère sacrificiel, autrement dit, ces revêtements anodiques offrent une protection cathodique en jouant le rôle d'anode sacrificielle en cas d'apparitions de piqures et de fissures sur ces derniers. Egalement, les courbes révèlent que le potentiel se déplace vers des valeurs nobles lorsque la concentration en Ni(II) augmente dans le bain. Un tel comportement est une indication que la teneur en Ni augmente dans les dépôts. Des comportements similaires ont été également obtenus dans le cas des revêtements élaborés à -1,4 V/ECS. Il est important de signaler que ces résultats sont en bon accord avec ceux évoqués dans la littérature [4].

Courbes de polarisation potentiodynamique

En vue de mettre en évidence les paramètres cinétiques caractérisant le comportement à la corrosion des revêtements d'alliage ZnNi, nous avons effectué des mesures de polarisation potentiodynamique des différents alliages ZnNi et de l'acier nu dans le milieu NaCl à 3% en poids en balayant le potentiel de ± 250 mV autour du potentiel de corrosion avec une vitesse de balayage de 1mV/s. Notons que les alliages ZnNi concernés par cette étude ont été élaborés dans les trois bains indiqués, c'est-à-dire à différentes concentrations en Ni(II) en appliquant un potentiel de -1,3 V/ECS. Les différentes courbes de Tafel ainsi obtenues sont regroupées sur la figure III.14.

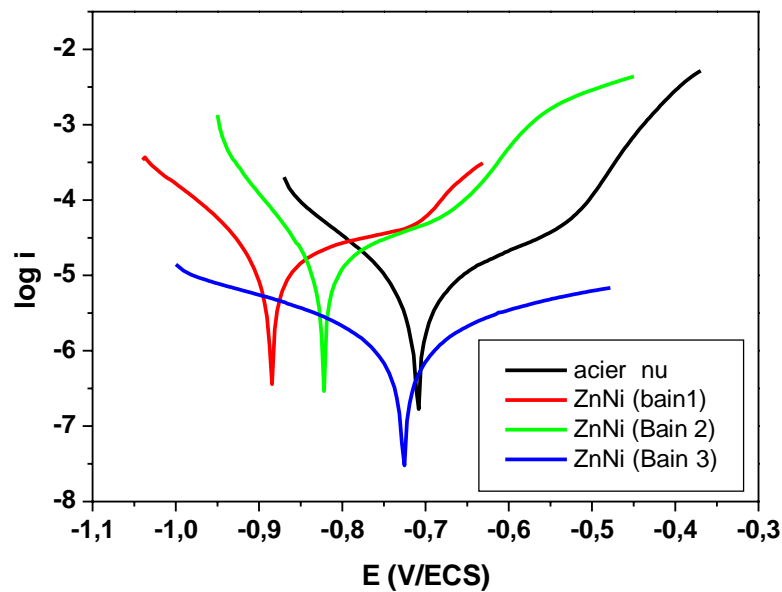


Figure III.14 Courbes de polarisation potentiodynamique des revêtements ZnNi et de l'acier nu après une heure d'immersion dans NaCl à 3% en poids, $V_b = 1$ mV/s,

D'après les courbes présentées sur la figure III.14, il ressort que le comportement à la corrosion des revêtements d'alliage ZnNi dépend fortement de la concentration en Ni^{2+} dans le bain. On note en effet que les courbes de Tafel relatives aux revêtements se déplacent d'avantage vers le coté anodique au fur et à mesure que la concentration en Ni(II) augmente dans le bain d'électrolyse. Cela signifie que le potentiel de corrosion tend vers des valeurs anodiques, un tel comportement est évident vu que la teneur en Ni dans le dépôt augmente suite à l'augmentation de la concentration en Ni^{2+} dans le bain, ce qui est en accord avec les résultats de l'analyse EDX.

Les différentes valeurs de E_{corr} , i_{corr} , b_a et b_c déduites des courbes précédentes sont regroupées dans le tableau III.4 ci-dessous.

Tableau III.4 Paramètres électrocinétiques déterminés à partir des courbes de polarisation (Fig.III.14)

| | E = -1,3 V | | | |
|----------------------|---------------------------------|---|--------------------|--------------------|
| Echantillon | E_{corr} (V/ECS) | i_{corr} (A/cm²) | ba (mV/dec) | bc (mV/dec) |
| Acier nu | -0,700 | 4,57 x 10 ⁻⁶ | 202 | -101 |
| ZnNi (bain 1) | -0,886 | 1,81 x 10 ⁻⁵ | 406 | -118 |
| ZnNi (bain 2) | -0,822 | 1,44 x 10 ⁻⁵ | 237 | -70 |
| ZnNi (bain 3) | -0,725 | 1,5 x 10 ⁻⁶ | 392 | -321 |

A partir des valeurs indiquées dans le tableau III.4, on constate que la densité du courant de corrosion lié au revêtement ZnNi diminue avec l'augmentation de la concentration en Ni²⁺ dans le bain, ce qui confirme encore une augmentation de la teneur en Ni dans les dépôts. Ainsi, les revêtements élaborés dans les bains 1 et 2 reflètent des densités du courant de corrosion plus grandes que celle de l'acier nu, ceci indique que ces revêtements sont moins résistants que l'acier, ce qui justifie donc leur caractère protecteur en tant qu'anode sacrificielle. Par contre, le dépôt élaboré dans le bain 3, il possède une faible densité de courant traduisant certainement une grande résistance à la corrosion vu qu'il contient une quantité importante en Ni (17% environ) par rapport aux autres revêtements. A priori, d'après ces résultats, il est clair que le comportement à la corrosion des revêtements d'alliage ZnNi dépend fortement de leur composition chimique qu'on peut facilement contrôler en modifiant le rapport de concentration en ions métalliques. Des résultats comparables ont déjà été rapportés illustrant l'effet de la teneur en Ni sur la tenue à la corrosion des revêtements d'alliages ZnNi. Dans ce contexte, il a été indiqué que l'augmentation de la teneur en Ni dans le revêtement occasionne une nette amélioration de la résistance à la corrosion [19-21].

Aspect morphologique des revêtements après les tests de corrosion

Comme étape complémentaire à l'étude précédente, nous avons procédé à l'analyse morphologique, par microscopie électronique à balayage, des surfaces de quelques revêtements ZnNi après immersion dans NaCl à 3% en poids. La figure III.15 illustre les micrographies obtenues.

Potentiel de dépôt = -1,3 V/ECS

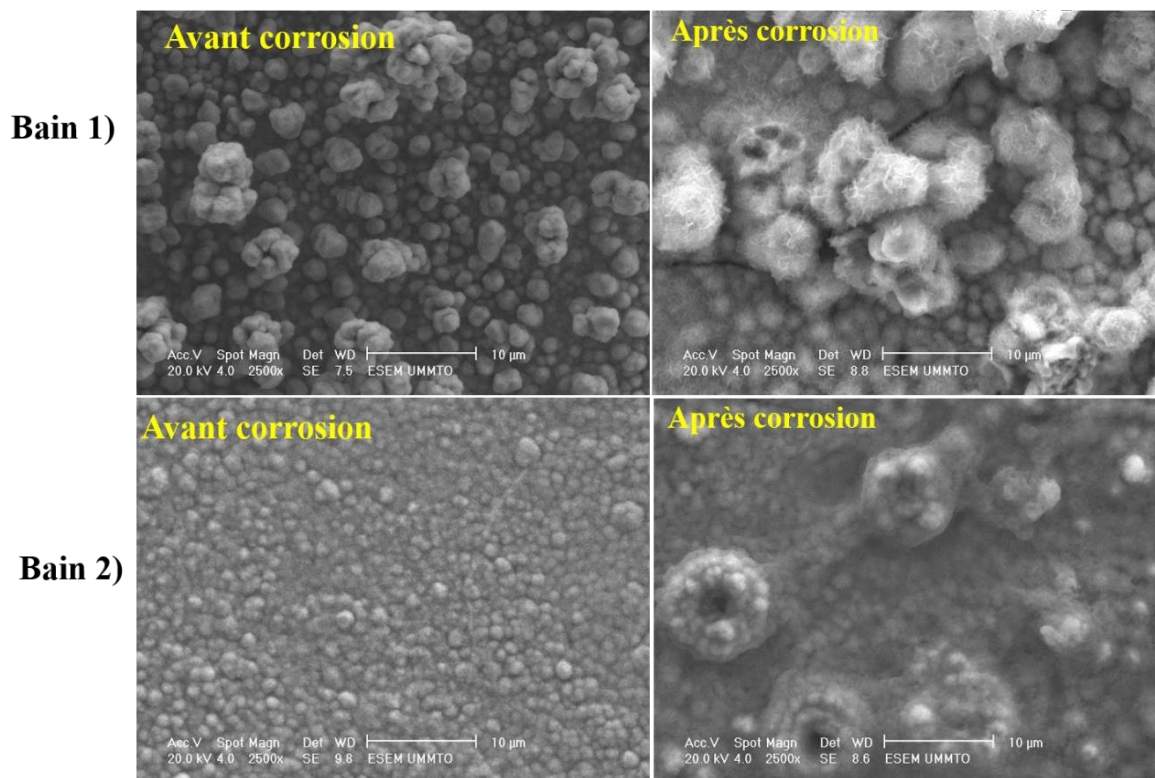


Figure III.15 Micrographies MEB relatives aux revêtements ZnNi avant et après une heure d'immersion dans NaCl à 3% en poids

Pour les deux revêtements examinés, nous remarquons que les microstructures obtenues exhibent une sensible modification après les tests de corrosion. Dans ce cas, les morphologies sont caractérisées par la présence des pores, des fissures et des produits de corrosion plus au moins réguliers. Il est également intéressant de noter que dans le cas du dépôt élaboré dans le bain 1, le phénomène de corrosion (dégradation) est observé au niveau des microstructures agglomérées avec apparition des vides entre les grains engendrant ainsi des morphologies de forme dendritique. Un tel comportement peut être attribué à la dissolution préférentielle du zinc. Nous constatons aussi que l'attaque est moins prononcée dans le cas du dépôt synthétisé dans le bain 2.

Conclusion

A la lumière des résultats décrits dans ce chapitre, il ressort que l'électrodéposition des revêtements d'alliage ZnNi est faisable dans nos conditions expérimentales. De plus, il a été indiqué que la cinétique de dépôt du système ZnNi ainsi que ses propriétés physicochimiques et morphologiques dépendent fortement des paramètres explorés. Les revêtements ZnNi

élaborés à partir du bain 2 ont reflété un meilleur aspect morphologique comparativement à ceux obtenus dans les autres bains. A l'issue de l'analyse chimique par EDX, il a été conclu que les revêtements ZnNi élaborés dans ce travail ont un pourcentage élevé en zinc et une faible teneur en Ni et cela pour les différents bains utilisés, un tel comportement indique que l'électrodéposition du système ZnNi est de type anormal.

L'étude du comportement à la corrosion des revêtements élaborés à différentes concentrations en Ni²⁺ a bien affirmé leur caractère protecteur en tant qu'anode sacrificielle. Ainsi, l'augmentation de la concentration en Ni(II) dans le bain améliore d'avantage la tenue à la corrosion des revêtements ainsi étudiés.

Références bibliographiques

- [1] A. Gomes, M. I. da Silva Pereira, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 863.
- [2] M.M. Abou-Krishna, F.H. Assaf, A.A. Toghan, *Solid State Electrochemistry* 11 (2007) 244-252
- [3] G. Roventi, R. Cecchini, A. Fabrizi, T. Bellezze, *Surface & Coatings Technology* 276 (2015) 1–7
- [4] Z. Feng, Q. Li, J. Zhang, P. Yang, H. Song, M. An, *Surf. Coat. Technol.* 270 (2015) 47.
- [5] M. Lieder, S. Biallozor, *Surf. Coat. Technol.* 26 (1998) 23.
- [6] M. Matlosz, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2272.
- [7] Y. Keith Sasaki, B. Jan Talbot, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 189.
- [8] W.C. Grande, J.B. Talbot, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 675.
- [9] N. Zech, E.J. Poldlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2886.
- [10] O. Hammami, L. Dhouibi, E. Triki, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2863.
- [11] S. Swathirajaan, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 671.
- [12] M-Abou-Krishna Mortaga, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1035.
- [13] S. Ghaziof*, W. Gao; *Applied Surface Science* 311 (2014) 635–642
- [14] A. Shams, Y. Zhang, F. Khan, *RSC Advance.*, 8(2018), 28861
- [15] W. Zhongda, L. Fedeizzi, P.L. Bonera, *Surface Coating Technology* 85(1996) 170
- [16] T.L. Ramacha, S.K. Panikkar, *Electroplating Met Finish* 13 (1960) 405
- [17] G.A.G. Pedroza, C.A.C. de Souza *, M.D. de Jesus, L.R.P. de Andrade Lima, D.V. Ribeiro, *Surface & Coatings Technology* 258 (2014) 232–239
- [18] R. Asseli, M. Benaicha, S. Derbal, M. Allam, O. Dilmi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 847 (2019) 113261
- [19] J.B. Bajat, M.D. Maksimović, V.B. Mišković-Stanković, S. Zec, *Journal of applied Electrochemistry* 31 (2001) 355.
- [20] A.M. Alfantazi, J. Page, U. Erb, *Journal of applied Electrochemistry* 26 (1996) 1225.
- [21] S.H. Mosavat, M.H. Shariat, M.E. Bahrololoom, *Corrosion Sciences* 59 (2012) 81.

Conclusion générale

Au cours de ce travail de master, nous nous sommes intéressés à l'élaboration électrochimique des revêtements d'alliage ZnNi et à l'étude de leurs propriétés physicochimiques et morphologiques ainsi que leur comportement à la corrosion dans une solution simulée à l'eau de mer. L'objectif principal assigné à cette étude était d'explorer l'effet de certains paramètres expérimentaux, à savoir le potentiel et le rapport de concentration en espèces électro-actives sur la cinétique de dépôt du système ZnNi et sur ses diverses propriétés en vue de mettre au point des conditions expérimentales adéquates pour concevoir des revêtements ZnNi ayant les propriétés les plus recherchées. A cette fin, un travail expérimental assez conséquent a été effectué. Celui-ci est basé essentiellement sur l'utilisation des méthodes d'analyse électrochimiques et la microscopie électronique à balayage couplée à la micro-analyse X. Les résultats obtenus sont très prometteurs et nous ont permis d'engager quelques points essentiels, énumérés ci-après.

- ✚ L'étude voltampérométrique de l'électrolyte support nous a permis de déterminer le potentiel auquel démarre la réduction des ions H^+ (évolution d'hydrogène). Cette étape, nous a également indiqué que l'évolution d'hydrogène est très prononcée lorsque le potentiel de la borne cathodique augmente.
- ✚ L'étude voltampérométrique de la cinétique de dépôt du zinc et du nickel effectuée séparément nous a permis de cerner les potentiels auxquels démarrent le dépôt et la dissolution de chaque élément. Ainsi, le dépôt de zinc d'effectue à un potentiel un peu plus cathodique par rapport au nickel et les potentiels de dépôt relevés sur les tracés voltampérométriques sont assez proches, ce qui est un facteur favorable pour la codéposition simultanée des deux éléments. De plus, la cinétique de dépôt du Zn et du Ni dépend du potentiel imposé, elle est très favorisée aux potentiels suffisamment cathodiques.
- ✚ L'analyse voltampérométrique de la cinétique de dépôt du système ZnNi a été effectuée à différents rapports de concentration en espèces électroactives et à différents potentiels. A l'issue des résultats, il a été constaté que la codéposition simultanée des deux éléments Zn et Ni en vue d'élaborer les revêtements d'alliage ZnNi, est possible dans les conditions que nous avons choisi. Néanmoins la cinétique de dépôt a révélé une forte dépendance vis-à-vis du potentiel et du rapport de concentrations $\frac{[Ni^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$. En effet, les deux processus du voltammogramme (anodique et cathodique) évoluent en fonction du potentiel imposé et de la concentration en Ni^{2+} . Dans ce cas, les densités de courant correspondantes augmentent avec le potentiel de la borne cathodique. Quant à l'effet de la concentration en ions Ni^{2+} , l'analyse voltampérométrique a montré que la forme des pics anodiques change considérablement

vis-à-vis du rapport de concentration utilisé. Un tel comportement est dû à l'évolution de la composition chimique des revêtements ZnNi avec la concentration en Ni^{2+} engendrant ainsi l'apparition de plusieurs phases de ZnNi. Dans ce contexte, les résultats ont montré que la formation de la phase γ -ZnNi (phase riche en Ni) est favorisée à fortes concentrations en nickel (II) tandis que l'apparition de la phase δ -ZnNi (phase riche en Zn) est observée à faibles concentrations en Ni^{2+} dans le bain.

- ✚ La caractérisation morphologique des revêtements ZnNi élaborés à différents rapports de concentrations et à différents potentiels a révélé que l'aspect microstructural des dépôts change non seulement avec le potentiel mais aussi avec la concentration en Ni^{2+} utilisée. En effet, dans le cas du bain 1 (ratio = 0,66), le dépôt est globalement granulaire où les grains sont répartis de façon homogène sur le substrat (en arrière-plan) avec des microstructures de type chou fleur qui se développent à la surface du dépôt, une légère augmentation de la taille des grains est observée au potentiel plus cathodique. Pour un rapport de concentration de 1, le même aspect morphologique que précédemment a été décelé mais avec des grains plus fins. Ce qui a induit une forte coalescence entre les grains engendrant ainsi des dépôts compacts et homogènes. Quant aux revêtements élaborés dans le bain 3 ayant un rapport de concentration de 1,5, ils ont reflété un aspect morphologique complètement différent. Dans ce cas, le dépôt est constitué de grains assez fins ayant une forme pyramidale, qui sont répartis d'une manière plus au moins homogène à la surface du substrat. Globalement, le dépôt est hétérogène avec un aspect bosselé.
- ✚ L'analyse EDX appliquée sur les revêtements ZnNi élaborés à partir des trois bains utilisés et à différents potentiels a mis en évidence les pics caractéristiques du zinc et du nickel avec des intensités relativement différentes. En effet, dans tous les cas, le pic de zinc est plus intense que celui du nickel. Ainsi, l'analyse chimique semi quantitative a mis en évidence des pourcentages élevés en zinc (de 78 à 80%) et de faibles pourcentages en Ni (de 10 à 17,36%). De plus, le teneur en Ni augmente lorsque la concentration en Ni^{2+} augmente dans le bain d'électrolyse.
- ✚ L'étude du comportement à la corrosion des revêtements d'alliage ZnNi élaborés à différentes concentrations en Ni^{2+} , dans un milieu NaCl à 3% en poids, a été effectuée. Les résultats obtenus ont montré que le potentiel de corrosion des revêtements est plus cathodique que celui de l'acier. De plus, les revêtements ZnNi élaborés dans le bain 1 et 2 ont des densités du courant de corrosion plus grande que celle de l'acier. Cela veut dire que ces revêtements sont moins résistants que l'acier. Ce qui justifie donc leur caractère protecteur en tant qu'anode sacrificielles en cas d'apparition de piqûres ou de fissures sur ces revêtements. Il a été

également observé que l'augmentation de la teneur en Ni dans le dépôt améliore d'avantage la résistance à la corrosion des revêtements en question. Concernant l'évolution de l'aspect microstructural des revêtements après l'immersion dans NaCl à 3 % en poids, celui-ci a révélé une sensible modification. Dans ce cas, des pores et des fissures induits par la dissolution préférentielle du zinc ont été mis en évidence.

Au vu des résultats obtenus, plusieurs perspectives sont envisageables, notamment :

- Caractériser les revêtements par la diffraction des rayons X afin de mettre en évidence la nature des phases cristallines susceptibles de se former en fonction des paramètres explorés.
- Dans le but d'obtenir des revêtements d'alliages ZnNi plus résistants à la corrosion, il sera très judicieux d'augmenter encore la concentration en ions Ni^{2+} dans le bain d'électrolyse.
- Introduire des additifs organiques dans le bain pour améliorer la qualité et l'adhérence des dépôts.
- Augmenter la durée d'immersion des revêtements dans le milieu corrosif choisi
- Pour une meilleure caractérisation du comportement à la corrosion des revêtements ZnNi, il sera également intéressant de faire appel aux mesures d'impédance électrochimique.

Résumé

Le travail entrepris dans le cadre de ce mémoire s'articule autour d'une thématique très actuelle qui consiste en l'électrodéposition et la caractérisation des revêtements d'alliage ZnNi. L'objectif principal de ce travail était d'explorer l'effet de certains paramètres expérimentaux, en l'occurrence, le potentiel et la concentration des ions Ni^{2+} sur la cinétique de dépôt du système ZnNi et sur ses propriétés morphologiques, physicochimiques ainsi que sur son comportement à la corrosion dans une solution de NaCl à 3% en poids. A cette fin, un travail expérimental adéquat a été mené. Celui-ci est basé essentiellement sur l'utilisation des méthodes d'analyse électrochimiques (voltammétrie cyclique, chronoampérométrie, ocp, polarisation potentiodynamique) et la microscopie électronique à balayage couplée à la micro-analyse X (MEB-EDX). A la lumière des résultats obtenus, il ressort que la codéposition simultanée des deux éléments Zn et Ni est faisable dans nos conditions expérimentales, néanmoins la cinétique de dépôt a reflété une forte dépendance vis-à-vis des paramètres explorés. Egalement, l'aspect morphologique et la composition chimique des dépôts sont fortement influencés par le rapport de concentration $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$. L'étude du comportement à la corrosion a affirmé le caractère protecteur des revêtements en tant qu'anode sacrificielle. De plus, l'augmentation de teneur en Ni dans les dépôts induit une nette augmentation de la résistance à la corrosion. Ainsi, les revêtements ZnNi élaborés à partir du bain 3 (bain riche en Ni(II)) ont mis en évidence une meilleure tenue à la corrosion.

Mots clés : Electrodeposition, corrosion, revêtement sacrificiel, voltammétrie cyclique, OCP, polarisation potentiodynamique, MEB-EDX

Abstract

The work performed in the frame of this memory is mainly based on a very actual thematic which consists on the electrodeposition and the characterization of ZnNi alloy coatings. The aim of this work was to explore the effect of some experimental parameters, namely, the potential and the Ni^{2+} ions concentration on the ZnNi deposition kinetics, on its morphological and physicochemical properties as well as on its corrosion behavior in 3% NaCl solution. For this purpose, an adequate experimental work was carried out. This one is essentially based on the use of electrochemical analysis methods (cyclic voltammetry, chronoamperometry, ocp, potentiodynamic polarization) and scanning electron microscopy coupled with x-ray microanalysis. According to obtained results, it was revealed that the simultaneous co-deposition of both Zn and Ni is possible in our experimental conditions, however, the deposition kinetics is strongly dependent on the explored parameters. Also, the morphological aspect and the chemical composition of the deposits are strongly affected by the $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ratio. The study of corrosion behavior affirms the protector character of coatings as a sacrificial anode. In addition, the increase of Ni content in the deposits induces a strong increase in the corrosion resistance. Therefore, the ZnNi coatings prepared from bath 3 (Ni(II)-rich bath) showed a better corrosion resistance.

Keywords : electrodeposition, corrosion, sacrificial coating, cyclic voltammetry, OCP, potentiodynamic polarization, SEM-EDS