

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le Grade de

MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux

Par

M^{elle} DJEBBAR Tassadit

Thème

**ELABORATION ELECTROCHIMIQUE D'UN REVÊTEMENT EN
CuZn POUR LA PROTECTION DE L'ACIER ET SON
COMPORTEMENT A LA CORROSION**

Soutenu le **19 Septembre 2013**, devant le jury composé de :

| | | | |
|-----------------|-------------------------|--------------------|--------------|
| M ^r | KADRI Abdelaziz | Professeur - UMMTO | Président |
| M ^{me} | BOUGHRARA Dalila | MCB - UMMTO | Rapporteur |
| M ^{me} | HAMMADOU Lamia | MCA - UMMTO | Examinatrice |
| M ^{me} | BENFEDDA Baya | MCB - UMMTO | Examinatrice |

Remerciements

Le présent travail a été effectué au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou sous la direction de **M^{me} D. Bougrhara**.

Je remercie **M^r A. Kadri**, Directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a manifesté pour mon travail, pour sa disponibilité et pour m'avoir apporté ses nombreuses réflexions d'électrochimiste. Je le remercie aussi pour l'honneur qu'il me fait en présidant mon jury de mémoire de Master.

Mes vifs remerciements et ma profonde reconnaissance vont à l'encontre de **M^{me} D. Bougrhara** pour m'avoir proposé et suivi ce travail de Master. Je la remercie aussi bien pour son apport scientifique que pour ses qualités humaines, pour ses nombreuses réflexions, conseils et orientations durant toute la période qu'a pris l'aboutissement de ce travail.

Je tiens aussi à remercier ceux, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail : **M^{me} L. Hammadou** et **M^{me} B. Benfedda**.

Je remercie particulièrement tous les membres de l'équipe électrochimie et corrosion du laboratoire LPCM.

Mes remerciements vont aussi à **M^r Amirouche**, responsable du microscope électronique à balayage pour sa disponibilité à réaliser les analyses MEB dans le cadre de ce mémoire.

Mes sincères remerciements vont à messieurs **Boudinar Salem, Tahar Marzouk, Bait larbi** et le **Professeur Mohammed Ouamrane** pour leurs aides, leurs conseils, leurs gentillesse et leurs sympathies.

Je remercie tout les enseignants du département de chimie en particulier **M^{me} Benkhamou** et **M^r Redjal**, sans oublier bien sûr les enseignants du département de physique.

Bien sûr je n'oublierai pas de remercier **mon futur mari Kaced Elyamene** pour son soutien et sa compréhension durant toutes mes années universitaires.

Je remercie ma famille de m'avoir soutenu durant ce travail et plus particulièrement ma très chère mère pour leur encouragement et leur amour qu'elle m'a apporté tout au long de mes études.

Enfin je remercie mes amis en dehors du laboratoire qui m'ont entouré de leur soutien moral et de leur sympathie.

*Je dédie ce modeste travail à ma
famille en particulier à :*

-ma très chère mère

-mon futur mari

-ma petite nièce Thélili

Sommaire

| | |
|------------------------------------|---|
| Introduction générale | 1 |
|------------------------------------|---|

Partie théorique

Chapitre I : Corrosion des matériaux métalliques

| | |
|--|---|
| I.1 Généralité | 2 |
| I.1.1 Définitions de la corrosion | 2 |
| I.1.2 Processus de la corrosion..... | 2 |
| I.1.3 Aspect économique de la corrosion | 3 |
| I.1.4 Influence de la corrosion dans le choix d'un matériau..... | 4 |
| I.2 Les différents types de corrosion | 4 |
| I.3 Facteurs de corrosion | 6 |
| I.4 Diagramme d'équilibre thermodynamique de POURBAIX | 8 |

Chapitre II : Protection contre la corrosion

| | |
|---|----|
| II.1 La protection électrochimique | 11 |
| II.1.1 La protection cathodique | 11 |
| II.1.2 La protection anodique | 13 |
| II.2 La protection par inhibiteur | 14 |
| II.2.1. Nature des molécules de l'inhibiteur..... | 14 |
| II.2.2 Mécanismes d'action électrochimique..... | 14 |
| II.2.3. Mécanismes d'action d'interface..... | 15 |
| II.3 Protection par revêtements | 16 |
| II.3.1 Revêtements non métalliques | 16 |
| II.3.2. Les revêtements métalliques..... | 20 |

Chapitre III : Les méthodes d'étude électrochimique

| | |
|---|-----------|
| III.1. Rappels d'électrochimie..... | 24 |
| III.1.1 Condition de dépôt..... | 24 |
| III.1.2 Réactions parasites..... | 24 |
| III.1.3 Dépôt métallique par voie électrochimique..... | 25 |
| III.2 Paramètres qui structurent la morphologie du dépôt | 28 |
| III.2.1 Nature de la surface de la cathode | 28 |
| III.2.2 Conditions d'électrolyse | 29 |
| III.3 Approche cinétique..... | 33 |
| III.3.1 Cinétique du transport de matière | 33 |
| III.3.2 Processus de transfert de charge | 35 |
| III.3.3 L'électrocristallisation | 38 |
| III.4 Méthode gravimétrique | 39 |
| III.4.1 Loi de Faraday | 39 |
| III.4.2 Calcul de rendement faradique | 39 |
| III.5 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)..... | 40 |
| III.5.1 Définition et principe | 40 |
| III.5.2 Circuit électrique équivalent | 43 |
| III.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 45 |

Partie expérimentale

Chapitre I : Dispositifs et conditions expérimentales

| | |
|---|-----------|
| I.1 Dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques..... | 49 |
| I.1.1 Cellule électrochimique | 49 |
| I.1.2 Composition du bain | 52 |
| I.2 Techniques d'études électrochimiques..... | 55 |
| I.2.1 Voltamétrie cyclique | 55 |
| I.2.2 Chronoampérométrie | 56 |
| I.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique | 56 |
| I.2.4 Conditions d'élaboration expérimentales | 58 |
| I.3 Méthode non-électrochimique..... | 58 |
| I.3.1 Analyse morphologique | 58 |
| I.3.2 Mesure d'épaisseur | 59 |

Chapitre II : Résultats, discussions et interprétations

| | |
|---|-----------|
| II.1 Etude cinétique..... | 61 |
| II.1.1 Etude de l'évolution de l'hydrogène | 61 |
| II.1.2 Réduction des espèces zinc | 63 |
| II.1.3 Réduction des espèces cuivre | 67 |
| II.1.4 Etude du dépôt de l'alliage Cu-Zn | 69 |
| II.1.5 Influence de la valeur du potentiel imposé sur le dépôt de Cu-Zn | 72 |
| II.1.6 Influence de la concentration des ions zinc sur le dépôt de Cu-Zn | 75 |
| II.1.7 Effet des citrates sur le dépôt de Cu-Zn | 77 |
| II.1.8 Effet du substrat sur le dépôt de Cu-Zn | 79 |
| II.2 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique..... | 80 |
| II.3 Etude gravimétrique..... | 81 |
| II.4 Détermination de l'épaisseur du dépôt par MEB..... | 82 |
| II.5 Calcul du rendement d'un bain de codéposition de deux éléments..... | 83 |

| | |
|--|-----------|
| II.5.1 A partir de la quantité de charge | 83 |
| II.5.2 A partir de la masse du dépôt | 83 |
| II.5.3 A partir de l'épaisseur déposée | 84 |
| II.6 Etude du comportement en corrosion du dépôt Cu-Zn..... | 85 |
| II.6.1 Evolution du potentiel de corrosion | 85 |
| II.6.2 Etude potentiodynamique | 86 |
| II.6.3 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique | 89 |
| Conclusion générale..... | 92 |
| Références bibliographiques..... | 94 |
| Annexes..... | 96 |

INTRODUCTION GENERALE

Les aciers largement utilisés dans l'industrie, soumis à l'action de l'eau et de l'air en atmosphères chlorée ou soufrée, sont sensibles à différents types de corrosion (corrosion uniforme, corrosion par piqûre, ...).

Cependant la protection contre la corrosion des matériaux et des structures repose sur la réalisation des traitements de surface. Par ailleurs, le traitement le plus couramment employé est le revêtement anticorrosion qui présente un intérêt économique et technique. Le revêtement qui a été le plus utilisé est le dépôt d'un métal à faible coût, le zinc.

Les dépôts de zinc ne suffisant plus à assurer une garantie suffisante contre la corrosion pour des durées de plus de trois ans, l'ensemble des constructeurs ont axé leurs recherches sur des revêtements électrodéposés de plus en plus performants permettant de plus en plus d'applications. Une voie consiste à développer les systèmes alliés à base de zinc qui présentent une résistance à la corrosion supérieure aux dépôts de zinc.

Ainsi le zinc-cuivre, le zinc-nickel, le zinc-fer, et le zinc-cobalt reçoivent un vif intérêt dans le milieu industriel car ils permettent de très bonnes finitions (phosphatations, chromations, cosmétiques...) et des applications spécifiques (adhésion de caoutchouc...). Le cuivre-zinc est largement utilisé en industrie, pour ces caractéristiques attractives telles la protection contre la corrosion, l'adhésion du caoutchouc à l'acier et pour des raisons décoratives.

Pour comprendre l'intérêt de l'utilisation des zincs alliés, il faut considérer deux aspects. Le premier aspect concerne la modification de la cinétique d'électrocrystallisation par l'introduction d'un second métal. Cet aspect est difficile à appréhender et nous ne pouvons pas attribuer à priori de préférence à un métal en particulier. Le deuxième aspect concerne le rôle du second métal dans le dépôt.

De la même manière que l'on considère la valeur relative du potentiel du zinc par rapport au fer, il est nécessaire de considérer la valeur relative du potentiel de l'élément

d'alliage par rapport au zinc. Si on examine les potentiels relatifs des différents couples, nous constatons que le nickel, le fer, le cobalt, le cuivre ont des potentiels plus nobles que le zinc. Ces éléments ne peuvent donc pas jouer de rôle sacrificiel par rapport au zinc. De plus, ils sont susceptibles d'accélérer le processus de corrosion en induisant des couplages galvaniques qui conduisent à une dézincification.

En considérant les lois thermodynamiques, le zinc puis l'acier et enfin le cuivre doivent être successivement oxydés. Etant donné la différence entre les potentiels électrochimiques du zinc et du cuivre, ils ne peuvent pas se déposer simultanément et un additif est nécessaire pour rapprocher les potentiels d'électrocrystallisation. Les dépôts de cu-zn commerciaux à partir de bains cyanures produisent des dépôts de grande qualité mais avec des problèmes environnementales de l'utilisation des cyanures. Le citrate en milieu sulfate a été utilisé dans les études publiées sur le codépôt du zinc et du cuivre avec certaines conditions opératoires.

Les conditions opératoires (nature et concentration de l'électrolyte, pH, potentiel appliqué, etc.) déterminent les propriétés intrinsèques du revêtement: composition, épaisseur, porosité, adhérence, etc.

Dans ce contexte, l'objet de notre travail consiste particulièrement en la caractérisation électrochimique des dépôts de l'alliage cuivre-zinc réalisés par voie électrolytique sur un substrat en acier.

Notre travail s'articule autour de deux parties :

- La première partie concerne l'étude bibliographique, elle englobe 3 chapitres:
 - le 1^{er} chapitre est réservé aux notions théoriques des phénomènes de corrosion et les paramètres influençant.
 - le 2^e chapitre consiste en la présentation des moyens de lutte contre la corrosion.
 - le 3^e chapitre est réservé aux techniques d'études et les conditions de codéposition de deux métaux.

- La partie expérimentale, est scindée en deux chapitres :

- Un premier chapitre présente la méthodologie expérimentale adoptée pour la réalisation des dépôts de l'alliage cuivre-zinc par voie électrolytique, et par la suite, les techniques expérimentales de caractérisation physico-chimique et électrochimique.

- Le deuxième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus par ces caractérisations ainsi que leurs interprétations. Dans une première partie de ce chapitre nous avons présenté les courbes de voltamétrie cyclique et chronoampérométrie de l'élaboration du Cu-Zn ainsi que les caractérisations de la morphologie du revêtement pour différentes conditions de potentiel et de concentration du bain.

Nous avons ensuite caractérisé le comportement électrochimique à la corrosion du revêtement dans une solution neutre ($\text{pH} = 6.5$) contenant 3% en poids de NaCl. Ainsi, les courbes de polarisation et la spectrométrie d'impédance électrochimique seront utilisées pour cette caractérisation.

L'ensemble du travail a été parachevé par une conclusion générale qui précède la section des références bibliographiques, qui est suivie d'une annexe.

Première partie
Aspect théorique

Chapitre I

Corrosion des matériaux métalliques

I-1. Généralités

I-1.1. Définitions de la corrosion [1]

La **corrosion** correspond :

- à une détérioration des métaux par les agents chimiques du milieu environnant tels que les acides, les gaz, l'eau, les bactéries ou autres.
- à un retour des matériaux et des alliages à leur état naturel de minerais.

I-1.2. Processus de la corrosion [1]

On distingue deux types de processus :

- La corrosion en milieu **humide** ou **corrosion aqueuse** : le milieu est constitué par un liquide ou par des vapeurs humides.

La corrosion aqueuse est de nature électrochimique. Elle est caractérisée par l'apparition de courant électrique en dehors de toute source extérieure, c'est à dire par déplacement d'électrons au sein de la masse métallique. [2]

- La corrosion par **voie sèche** : elle est généralement associée aux hautes températures. Elle correspond à l'attaque d'un métal M par un gaz G selon une réaction du type :



où X est un produit de corrosion le plus souvent solide.

Le gaz considéré est souvent l'oxygène mais il faut aussi tenir compte d'autres gaz tels que CO₂, SO₂, Cl₂, Br₂ ou H₂S. [2]

Pratiquement tous les cas de corrosion peuvent être décrit ou expliqués à partir de concepts électrochimique même si au premier abord ils apparaissent comme ayant un caractère chimique.

Le mécanisme de la corrosion comporte trois phases : [2]

- **Dissolution du métal à l'anode.**
- **Transfert des électrons libérés vers la cathode.**
- **Réaction à la cathode.**

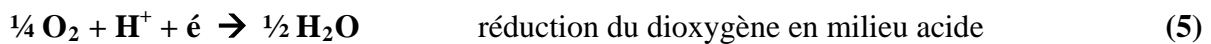
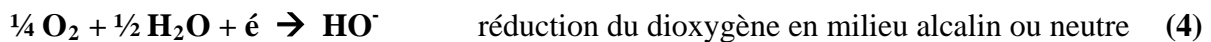
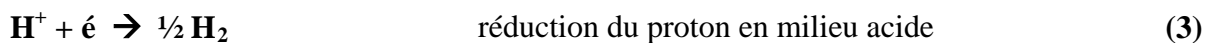
Cela a pour conséquence de pouvoir **inhiber une corrosion** en ne s'intéressant qu'aux réactions de la cathode ou qu'à celles de l'anode.

D'autre part la **vitesse de corrosion** est déterminée par la vitesse de la réaction de la phase la plus lente : celle de l'anode ou celle de cathode.

La réaction fondamentale d'un métal M est la **réaction anodique**:



à laquelle est couplée une **réaction cathodique** qui sera dans la plupart des cas:



Il en résulte que le métal attaqué sera l'anode couplée à une cathode sur laquelle se produira l'une des trois réactions de réduction précédentes. Il y a donc constitution d'une pile électrochimique. La plupart **des réactions de corrosion** ont lieu en présence de l'**eau** dans la phase liquide ou sous forme de **vapeur condensée**. Certaines corrosions « **sèches** » en **l'absence d'eau** ont lieu dans un **électrolyte solide** et sont aussi considérées comme **électrochimiques**.

I- 1.3 Aspect économique de la corrosion [1]

L'objectif principal de l'étude de la corrosion est d'ordre économique. Les effets directs ou indirects de la corrosion peuvent être résumés ci-après:

- arrêt de la production.
- coût de l'entretien et du contrôle.
- coût des pièces à remplacer, des réparations à effectuer.
- coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles.
- contamination du produit par les produits de corrosion solubles.
- perte du produit.
- perte d'efficacité.
- augmentation des coefficients de sécurité (surdimensionnement).

I-1.4 Influence de la corrosion dans le choix d'un matériau [1]

Le choix d'un matériau pour la construction d'un équipement résulte d'un compromis entre plusieurs facteurs:

- compromis entre la résistance à la corrosion et d'autres propriétés comme la résistance mécanique, la facilité de mise en œuvre, le soudage
- compromis entre la durée de vie de l'équipement et la durée de vie estimée du matériau.

I-2 Les différents types de corrosion

I-2.1 La corrosion uniforme(ou généralisée)

Elle entraîne la modification de toute la surface du métal d'une manière uniforme et avec la même vitesse d'attaque .Il s'agit du type de corrosion le moins dangereux parce qu'on peut calculer avec une bonne approximation la durée de vie de la pièce dans le temps (Fig. I-1.a).

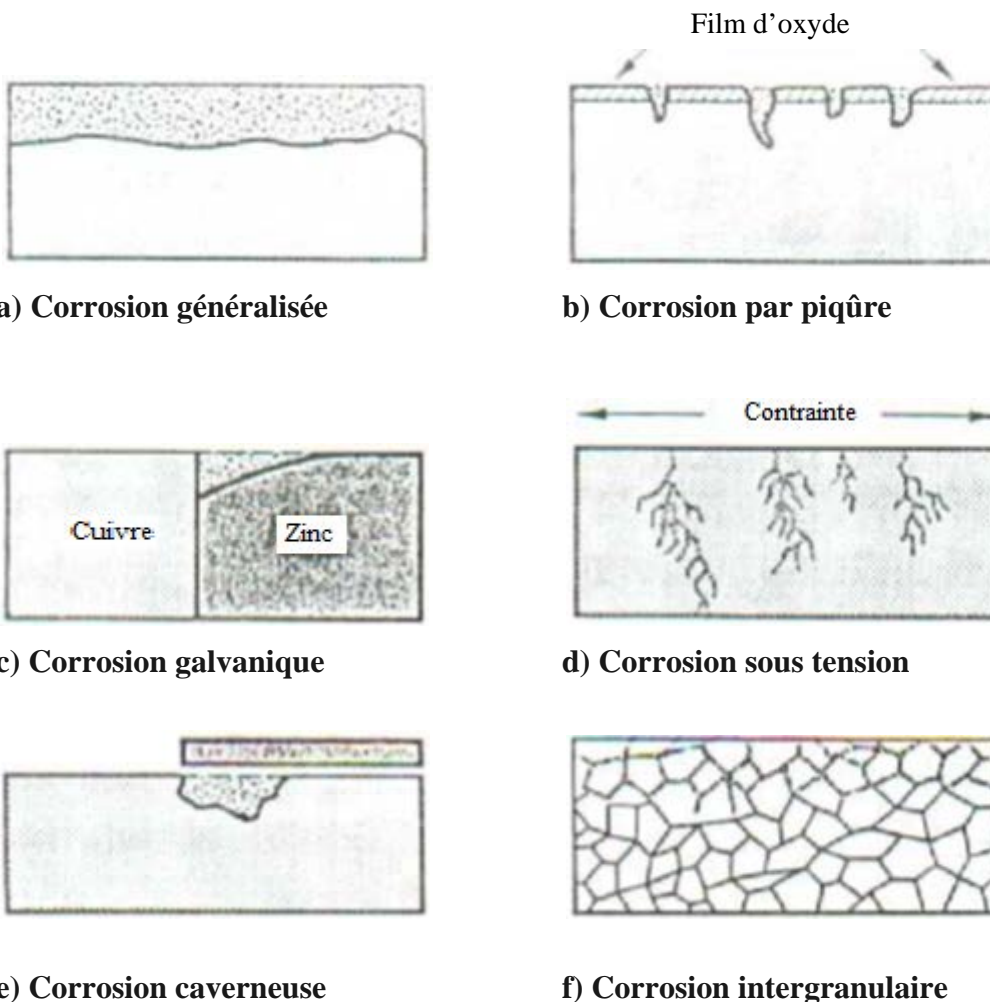
I-2.2 La corrosion localisée

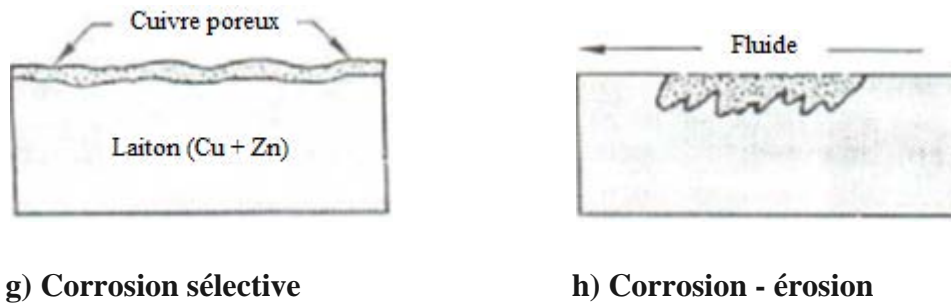
La détérioration du métal n'affecte que certaines zones de la surface, tel que la vitesse de corrosion varie, il ya différent aspect (microscopique ou macroscopique).

- **Corrosion par piqûres** : Cette corrosion est une attaque ponctuelle qui, dans le cas de l'acier se produit sous l'effet d'ions halogènes particulièrement les chlorures en présence d'un oxydant et qui peut aboutir à la perforation du métal. Cette corrosion progresse rapidement et peut mener en peu de temps à la destruction du matériau (Fig. I-1.b).
- **Corrosion galvanique** : elle se produit quand deux métaux sont en contact dans un milieu humide. Le moins noble, se corrodera, il est dit anode alors que le second, la cathode sera en partie protégé de la corrosion. Ce phénomène s'appelle aussi effet de piles métalliques (Fig. I-1.c).
- **Corrosion sous contrainte** : corrosion fissurante sous contrainte conduit à une fissuration du métal résultant de l'action combinée d'une contrainte mécanique d'extension et d'un milieu électrolytique (Fig. I-1.d). C'est une des formes les plus graves de corrosion car le métal est soumis à une dégradation rapide sans

manifestation extérieure visible, c'est-à-dire sans formation de produit de corrosion, ni de variation de poids. [1]

- **Corrosion caverneuse (par crevasses)** : elle se produit là où il y a confinement du milieu : sous des joints non étanches, dans des interstices ou dans des recoins (Fig. I-1.e). Elle présente de grandes similitudes avec la corrosion par piqûres. [3]
- **Corrosion intergranulaire** : elle se manifeste aux joints de grains et provoque l'altération des propriétés mécaniques du matériau (Fig. I-1.f). [3]
- **Corrosion sélective** : ce mode de corrosion consiste à la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage (Fig. I-1.g).
- **Corrosion érosion** : elle est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif entraîne un frottement et une usure (Fig. I-1.h). [4]





g) Corrosion sélective

h) Corrosion - érosion

Fig. I-1 : Les différentes formes de corrosion [5].

I-3. Facteurs de corrosion

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion. [6]

Le tableau I.1 présente les principaux facteurs de corrosion..

Tableau I-1. Principaux facteurs de corrosion.

| | |
|--|--|
| Facteurs relatives au milieu et définissant le mode d'attaques | <ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif • Teneur en oxygène, en impureté, en gaz dissous (CO₂, NH₃, H₂S) • Acidité (pH) du milieu, résistivité, salinité • Température, pression • Présence de bactéries |
| Facteurs métallurgiques | <ul style="list-style-type: none"> • Composition de l'alliage, hétérogénéité cristalline • Procédés d'élaboration • Impuretés dans l'alliage, inclusions • Traitements thermiques, mécaniques • Additions protectrices |
| Facteurs définissant les conditions d'emploi | <ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface, défaut de fabrication • Forme de pièces • Sollicitations mécaniques • Emploi d'inhibiteurs • Procédés d'assemblages (couples galvaniques, soudure) • Forces électromotrices extérieures (électrolyse) • Croutes d'oxydes superficielles |
| Facteurs dépendant du temps | <ul style="list-style-type: none"> • Vieillissement • Tensions mécaniques internes ou externes • Température, modalité d'accès de l'oxygène ou d'autre gaz dissous • Modification des revêtements protecteurs • Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre) |

I-4. Diagramme d'équilibre thermodynamique de POURBAIX

De nombreuses espèces sont susceptibles de participer à des réactions avec le métal. En effet, le métal peut exister en solutions sous des valences différentes. Pour étudier les équilibres de ces réactions, on trace un diagramme appelé diagramme de **Pourbaix**. [5]

Pourbaix a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système tel que l'eau à 25 °C peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH qui permettent de déterminer les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques. Ils apportent donc un élément de compréhension des mécanismes de la corrosion ; il faut cependant rester prudent, car ces diagrammes sont tracés pour des matériaux purs et des solutions idéales, en l'absence de toute considération cinétique.

On distingue trois principaux domaines :

- **Domaine d'immunité** où le métal est stable et où toute possibilité de corrosion est écartée.
- **Domaine de passivation** où la corrosion du métal donne naissance à un produit de corrosion stable susceptible de jouer un rôle protecteur. Dans le cas où cette protection est totalement (ou presque) efficace, ce domaine sera considéré comme zone de passivité.
- **Domaine de corrosion acide ou basique** où ce sont les ions métalliques ou complexes) qui sont stables.

La figure suivante présente le diagramme potentiel-pH du Fe :

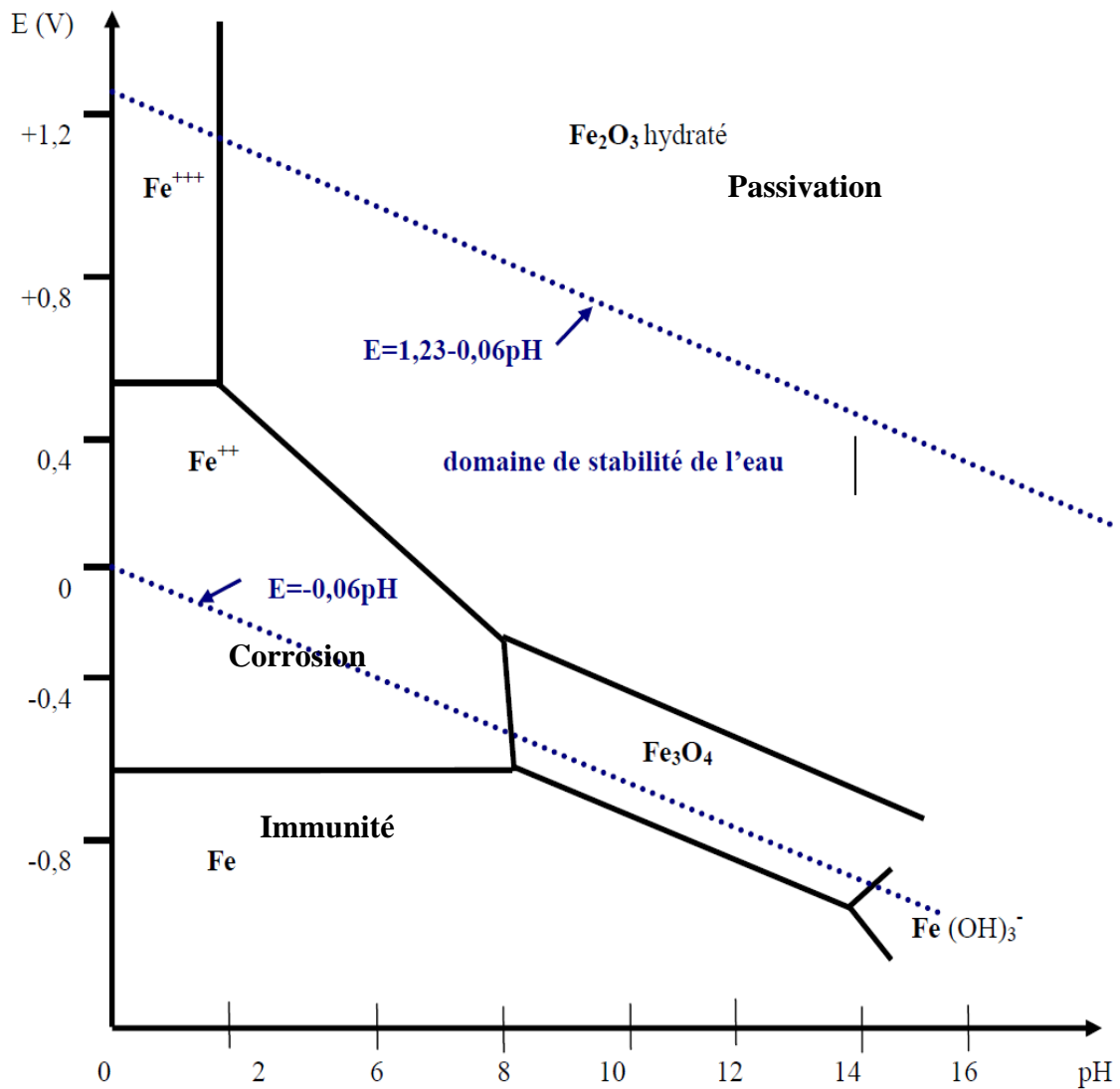


Fig. I-2: Diagramme potentiel-pH simplifié du fer.

- Dans la zone de **corrosion** les ions formés par le métal sont Fe^{2+} et Fe^{3+} .
- Dans le domaine de **passivation**, le métal forme les oxydes Fe_2O_3 (hydraté $\text{Fe}(\text{OH})_3$) qui peuvent être protecteurs.
- Dans le domaine d'**immunité** le métal est stable (la concentration des ions $< 10^{-6}$ mol.L $^{-1}$).

Remarque :

On dit qu'il y a corrosion dès que la concentration des ions est supérieure à 10^{-6} mol.L $^{-1}$.

Chapitre II

Protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion doit être une préoccupation constante, depuis la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien. Si les moyens à mettre en œuvre sont variés et dépendent en grande partie des situations d'utilisations particulières, le but recherché est d'enrayer la dégradation des équipements pour augmenter leur durée de vie. [1]

Les différents moyens de lutte contre la corrosion sont:

- **la protection électrochimique.**
- **la protection par inhibiteur.**
- **la protection par revêtement.**

II.1 La protection électrochimique

Pour effectuer la protection électrochimique d'un métal, on modifie son potentiel de dissolution de façon à l'utiliser soit dans la zone d'immunité, soit dans la zone de passivité. On parle alors de protection **cathodique** ou **anodique**. [1]

II.1.1 La protection cathodique

La protection cathodique est la technique qui permet de conserver dans son intégrité la surface extérieure des structures en acier enterrées ou immergées, en s'opposant au processus électrochimique d'attaque du métal par le milieu ambiant. Les canalisations en acier constituent le champ d'application principal de cette protection. Les réseaux en acier, même anciens et dégradés, peuvent bénéficier de cette technique dans des conditions économiques admissibles. [1]

La protection cathodique pourra donc se faire soit :

a) par anodes sacrificielles

Le métal à protéger est couplé à un métal moins noble, c'est à dire plus électronégatif (magnésium, aluminium, zinc). Celui-ci devient alors l'anode et la structure à protéger la cathode du système. L'anode se corrode alors et il faut la remplacer périodiquement. [1]

Le schéma ci-dessous présente le principe de la protection par anodes Sacrificielles.

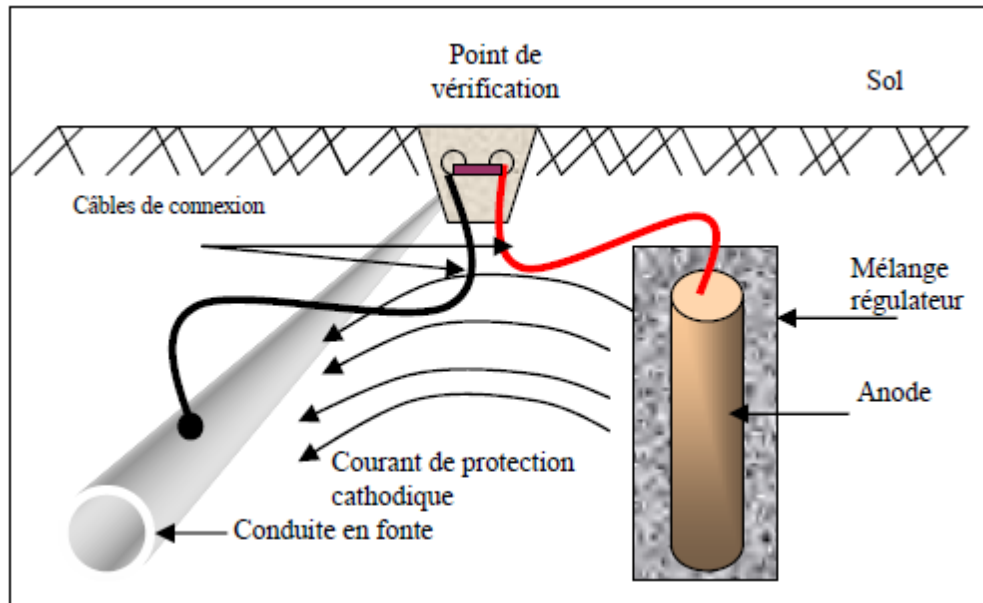


Fig. II-1 : Principes de la protection par anodes Sacrificielles. [6]

b) par courant imposé

Cette méthode consiste à coupler le métal à protéger avec une **anode inerte**.

On impose à l'équipement à protéger son potentiel (qui donne le critère de protection en tous points) à l'aide d'un générateur de courant (Fig. II-2). Cette méthode est aussi appelée protection cathodique par courant extérieur imposé. Le schéma ci-dessous présente le principe de la protection par courant imposé.

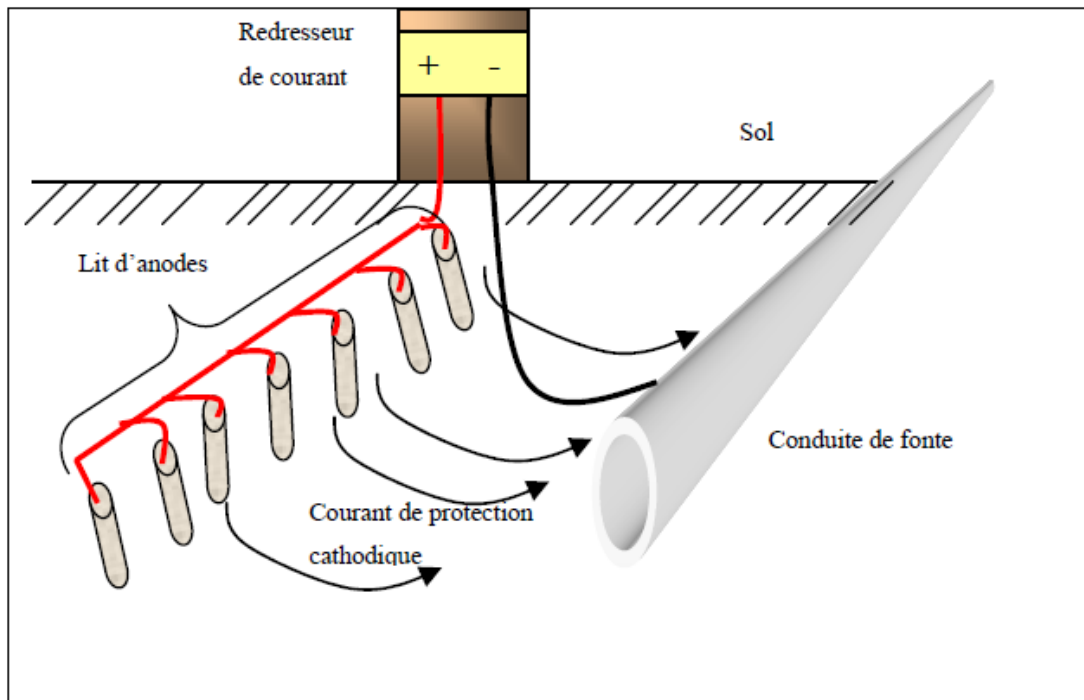


Fig. II-2 : Principe de la protection par courant imposé. [6]

II.1.2 La protection anodique

Le principe de la protection anodique diffère de celui de la protection cathodique en ce sens qu'on fait augmenter le potentiel de corrosion de façon qu'il se situe dans la zone de passivation (voir diagramme de POURBAIX Fig. I-2). Cette méthode est donc uniquement applicable aux métaux qui peuvent être passivés. Le film d'oxyde qui se forme spontanément (naturellement) à la surface métallique, est mince et protecteur. On peut augmenter son épaisseur par **anodisation**, telle l'anodisation de l'aluminium et du titane. Le principe est un processus d'électrolyse (imposition d'un courant anodique de passivation) dans une solution d'acide sulfurique dilué à 15%. Le film formé ainsi est dure, résistant à l'abrasion et à la corrosion.

II-2 La protection par inhibiteur

Un **inhibiteur** est une substance chimique ou une combinaison des substances qui lorsqu'elle est ajoutée à un environnement, empêche ou réduit la corrosion. [7]

Il existe plusieurs types d'inhibiteurs qui se distinguent les uns des autres de diverses manières :

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

II.2.1. Nature des molécules de l'inhibiteur

a) Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre.

b) Inhibiteurs inorganiques

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations).

II.2.2 Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs **anodique**, **cathodique** ou **mixte**. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit **les sites anodiques** (siège de l'oxydation du métal) soit **les sites cathodiques**

(siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) (**Fig. II-3**).

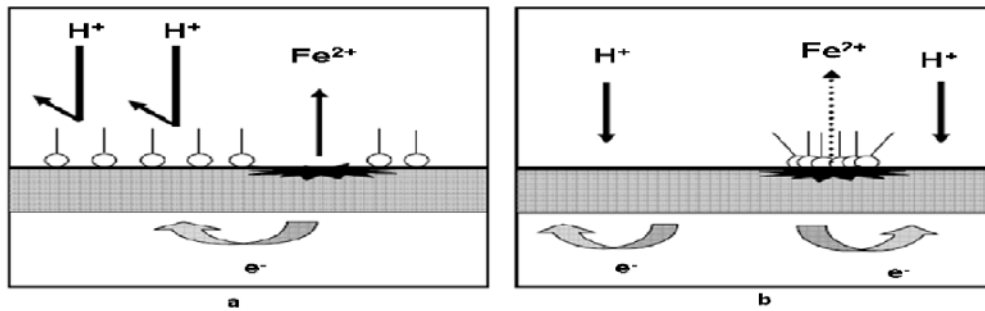


Fig. II-3 : Mécanisme d'action électrochimique a) blocage des sites cathodiques
b) blocage des sites anodiques.

II.2.3. Mécanismes d'action d'interface

a) Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

b) Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition (d'interphase) traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteurs. Ces molécules inhibitrices d'interphases conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de ce fait une faible porosité et une bonne stabilité.

II-3 Protection par revêtements

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant les revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques. [8]

II.3.1 Revêtements non métalliques

a. Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ils se divisent en trois familles : [8]

- les revêtements en bitume.
- les revêtements polymériques.
- les revêtements par peintures et vernis.

- **Les revêtements en bitume**

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

- **Les revêtements polymériques**

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

- les thermo plastes (propylène, etc.).
- les caoutchoucs (naturels ou synthétiques).
- les thermodurcissables (époxydes, polyesters, etc.).

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

- **Les peintures et les vernis**

Ils sont distingués par des couches très minces (<100µm), leurs principaux constituants sont :

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

b. Revêtements inorganiques

On distingue deux types de revêtements inorganiques non métalliques :

- les couches de conversion,
- les couches étrangères au substrat.

- **Les couches de conversion :**

Elles sont distinguées selon leur procédé de fabrication, à savoir :

- l'anodisation.
- la phosphatation.
- la chromisation.

L'anodisation : Elle est pratiquée surtout sur l'aluminium, consiste à renforcer le film d'oxyde naturel par une oxydation anodique.

La phosphatation : Elle s'applique aux aciers au carbone afin de renforcer l'adhésion des peintures, la fabrication des couches de phosphate est réalisée par l'immersion de l'objet dans une solution acide provoquant une corrosion de l'acier. Des produits de réactions précipitent à la surface, formant ainsi une couche de phosphate.

La chromisation : Elle s'applique principalement au zinc et à l'aluminium, souvent après un traitement préalable de phosphatation ou d'anodisation, dont elle renforce l'effet. Les couches de chromatisation forment une barrière entre le métal et l'environnement.

- **Les couches étrangères aux substrats**

Ce type de couches inclut les revêtements inorganiques non métalliques suivants :

- les émaux.
- les ciments.
- les céramiques réfractaires.

Les émaux : Ils sont des revêtements vitreux, à base des silicates, servent à protéger des objets en acier et en fonte, leur épaisseur varie de 0,05 à 1 nm.

Le dépôt de ciment de portland : Les dépôts peuvent s'appliquer par coulée centrifuge (comme canalisation) à truelle ou par projection au pistolet. Ils sont destinés pour protéger les structures et les conduites contre l'eau ou le sol d'une manière excellente. Leur inconvénient réside dans le fait qu'ils sont sensibles aux chocs mécaniques ou thermiques.

La céramique réfractaire : Il existe de nombreux revêtements en céramique réfractaire : oxydes, carbure, nitrures, borures, carbone amorphe, diamant, etc. Ils protègent principalement contre l'usure ou contre la corrosion à haute température.

II.3.2. Les revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leurs effets anti-corrosion, ils remplissent souvent une fonction décorative comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome. [8]

a. Mécanisme de protection par revêtements métalliques

Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques:

- revêtements nobles ou cathodiques.
- revêtements moins nobles anodiques ou sacrificiels.

- **Revêtements nobles ou cathodiques**

Le métal à protéger est moins noble que le revêtement. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile qui se forme peut conduire à la perforation rapide du métal de base, celui-ci corrode localement et joue un rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut (Fig. II-4).

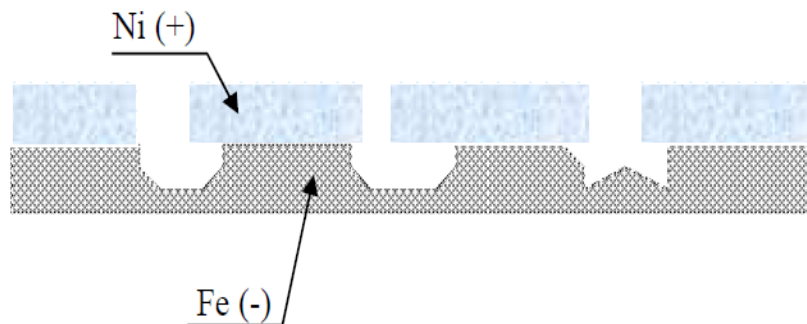


Fig. II-4 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer).

- **Revêtements anodiques ou sacrificiels**

Le substrat est plus noble que le revêtement, c'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). Le phénomène s'inverse, le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat cathode reste protégé. Dans ce cas, la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur ce qui implique très souvent l'augmentation de l'épaisseur du revêtement (Fig. II-5). [8]

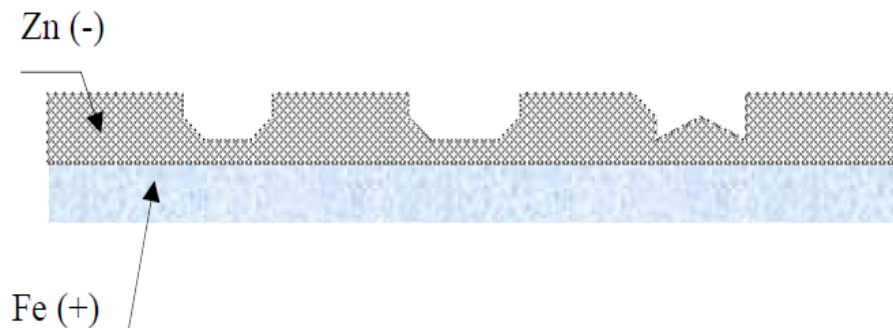


Fig. II-5 : Revêtement anodique (cas du zinc sur fer).

b. Procédés d'application des revêtements métalliques

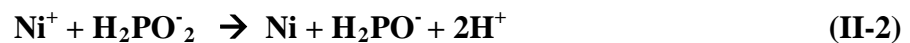
- **La déposition chimique (auto catalytique) :**

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à mettre en contact avec un composé volatil du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre corps au voisinage de cette surface de façon à provoquer une réaction chimique donnant un produit solide, par exemple : [8]

- la réaction avec la surface du matériau à recouvrir (**déposition du Cu sur le substrat en Fe**) :



- la réaction avec un autre corps (**réduction des ions Ni²⁺ avec l'ion hypophosphite**):



La température, souvent élevée, favorise la diffusion ; assure une bonne adhérence du revêtement, mais induit parfois une porosité gênante. De nombreux matériaux (métaux, alliages, composés intermétalliques : carbures, borures, oxydes, etc.) peuvent être déposés sur des substrats divers en épaisseurs importantes. Des revêtements de chrome (chromisation), d'Al (aluminisation ou calorisation), de Si (siliciuration), de bore (boruration), etc., sont couramment réalisés par ce procédé et par ailleurs, ils sont très utilisés dans l'industrie de la microélectronique.

- **L'immersion dans le métal liquide**

C'est un procédé classique utilisé pour revêtir l'acier du **zinc**, elle consiste à plonger le métal à recouvrir dans un bain liquide de zinc (son point de fusion est de 420°C), il se forme un dépôt dont l'épaisseur dépend de la durée d'immersion. À l'interface, il se crée une zone d'inter diffusion qui assure une bonne adhésion. D'autres métaux à basse température de fusion, notamment l'**aluminium**, peuvent être déposés de la même façon. [8]

- **La déposition par phase gazeuse (P.V.D, C.V.D)**

Le dépôt en phase gazeuse d'un métal ou d'un composé réfractaire du type carbure, nitrure, ou borure, peut se faire soit par voie physique (dépôt PVD : Physical Vapour Déposit), soit par voie chimique (dépôt CVD : Chemical Vapour Déposit). [8]

- **La déposition par projection (métallisation à chaud)**

Le matériau sous forme poudre, fil, ou cordon, est fondu au chalumeau ou à l'arc et projeté sous forme des gouttelettes très fines sur le substrat à l'aide d'un pistolet où il se solidifie rapidement. La méthode permet d'obtenir un peu de temps des couches épaisses de quelques dizaines de micromètres à quelques millimètres mais souvent poreuses de plus les pertes résultent de la pulvérisation peuvent être importante. Cette méthode est un emploi assez simple, elle peut utilisée pour projeter de nombreux métaux comme le zinc, l'aluminium, le plomb, le cuivre. [8]

- **Le dépôt électrolytique**

Le dépôt métallique électrolytique est réalisé sur une cathode, à partir d'un électrolyte contenant selon les cas, outre les ions M^{n+} dont on veut déposer le métal M, des agents complexants, des agents tampons, des sels inertes ou des additifs organiques pour améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence, etc.) du revêtement réalisé. La vitesse du dépôt est liée directement à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode et l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte (platine ou carbone). Ce dernier cas, nécessite la régénération périodique de la solution. Un grand nombre de métaux se prêtent à l'électrodéposition : Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, de même des alliages par co-déposition de deux ou plusieurs métaux: Sn-Ni, Zn-Fe, Au-Cu, Cu-Zn-Sn, etc. [8]

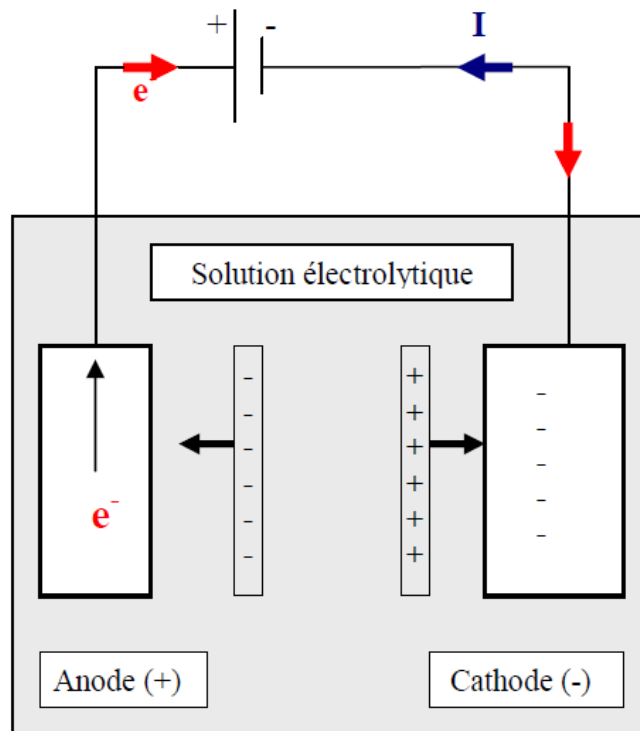


Fig. II-6: Principe de l'électrolyse.

Chapitre III

Les techniques d'études

et

***Les conditions de codépôt de deux
métaux***

La détermination des cinétiques des réactions d'électrodéposition a fait l'objet de nombreuses études, ce chapitre rappelle les bases essentielles à la compréhension des méthodes électrochimique d'étude.

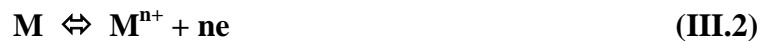
III.1. Rappels d'électrochimie

La réduction électrolytique d'un métal (M) qui va se déposer sur un substrat (généralement métallique) placé en cathode est :



III.1.1 Condition de dépôt

Pour qu'il y ait réduction, il faut que le potentiel imposé soit inférieur au potentiel d'équilibre de la réaction :



Le potentiel imposé dépend de la $[M^{n+}]$ car le potentiel d'équilibre dépend de la $[M^{n+}]$ selon la **loi de NERNST** :

$$E = E^\circ + \frac{0.06}{n} \text{Log}(M^{n+}) \quad (\text{III.3})$$

III.1.2 Réactions parasites

- Pour un potentiel donné, il peut correspondre à des potentiels d'équilibre de plusieurs métaux, donc on a toujours un risque de coprécipitation si la solution au préalable n'est pas purifiée.

Exemple : pour avoir un dépôt de Zn, on utilise un $E = -0,8$ V et à $\text{pH} < 7$ (domaine de stabilité des ions Zn^{2+} à 10^{-2} M, selon le diagramme E-pH en Annexe I), or le Zn ($E^\circ = -0,76$ V) est plus électrochimiquement négatif que le Cu ($E^\circ = 0,34$ V). Donc, si la quantité de Cu est supérieure à 10^{-6} M, c'est le Cu qui va précipiter.

- Un autre problème plus grave est la décharge des ions H^+ :



A $\text{pH} < 7$, parallèlement à la réduction du Zn, on va avoir la réduction des ions H^+ .

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,06 \text{ pH} ; \text{ si } \text{pH} = 7 \text{ alors } E = -0,42 \text{ V/ENH.} \quad (\text{III.5})$$

Tous les métaux dont le potentiel d'équilibre est inférieur à -0,42 V ne peuvent pas être électrodéposés sans qu'il ait dégagement de H₂. Si on se place en milieu acide, on pourra éliminer d'autres métaux. [9]

On peut réaliser des revêtements du Fe, Ni, Co en milieu neutre. La limite de l'électrodéposition est le Mn (un dégagement sérieux de H₂).

Les inconvénients du dégagement de l'hydrogène sont :

- la fragilisation du métal.
- la perte du rendement (une partie du courant sert à dégager l'hydrogène et non à réduire le métal).

III.1.3 Dépôt métallique par voie électrochimique

a. Principe du dépôt métallique

L'électrodéposition d'un métal est obtenue à partir d'une solution de son sel : sulfate, chlorure, nitrate. La réaction globale sera alors la décharge de l'ion hydraté et son incorporation dans le réseau cristallin selon l'équation (III.1). Cette opération peut aussi se dérouler à partir d'une solution contenant des ions complexes du métal :



Pour obtenir un dépôt métallique sur un substrat (cathode), il suffit d'imposer entre l'anode et la cathode, un potentiel inférieur au potentiel standard du couple Mⁿ⁺/M. lorsque plusieurs ions métalliques se trouvent dans un électrolyte, on peut choisir un potentiel cathodique (ou une densité de courant cathodique) qui permet soit de déposer un métal seul, soit de déposer simultanément deux ou plusieurs métaux. La Fig. III.1 présente les branches de polarisation cathodiques de deux couples rédox.

- Pour un potentiel $E > E_1$ (potentiel standard du couple M₁ⁿ⁺/M₁), aucun dépôt n'est possible.
- Pour un potentiel E' compris entre E_1 et E_2 ; seul M₁ se dépose.

- Pour un potentiel $E < E_2$ (potentiel standard du couple M_2^{n+}/M_2), les deux métaux M_1 et M_2 se déposent simultanément.

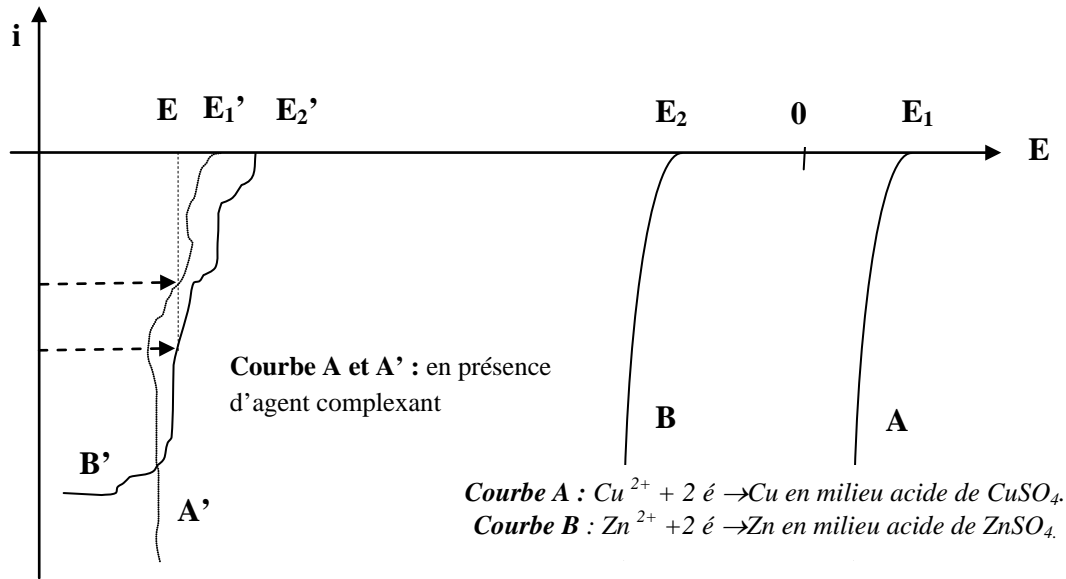


Fig. III.1 : Schéma de courbe de codéposition de deux cations métalliques (Cu et Zn) [13].

b.Co-déposition d'alliage

Etant donné que les potentiels des couples rédox sont différents, il est donc difficile pour ne pas dire impossible de déposer simultanément deux métaux à partir de solutions d'électrolytes contenant des ions simples des métaux à déposer. Les courbes de polarisations éloignées montrent qu'il est difficile de trouver un potentiel de dépôt simultané. Pour mieux illustrer cela considérons l'exemple du cuivre et du zinc et leur codéposition à partir de solutions d'électrolytes acides de sulfate de cuivre ($CuSO_4$) et de sulfate de zinc ($ZnSO_4$) (Fig. III.1). [13]

D'un point de vue thermodynamique, la déposition de l'alliage binaire Cu-Zn nécessite l'application d'un potentiel $E < E_{Zn}$, puisque E_{Zn} est plus négatif : si $E > E_{Zn}$, Cu se déposera seul. Comme le montre le schéma de la Fig. III.1, les potentiels des systèmes redox Cu et Zn peuvent être rapprochés en complexant les ions métalliques avec des ligands, tels les ions cyanures CN^- . La complexation de la forme oxydée diminue le potentiel de chacun des deux couples et rapproche les courbes de polarisation. Il est alors possible de codéposer les deux métaux par électrolyse.

Théoriquement, une codéposition d'au moins deux métaux peut cristalliser dans une des phases du diagramme de phases. Les différentes phases constituées à partir du zinc et du cuivre peuvent être présentées sur le diagramme de phase suivant :

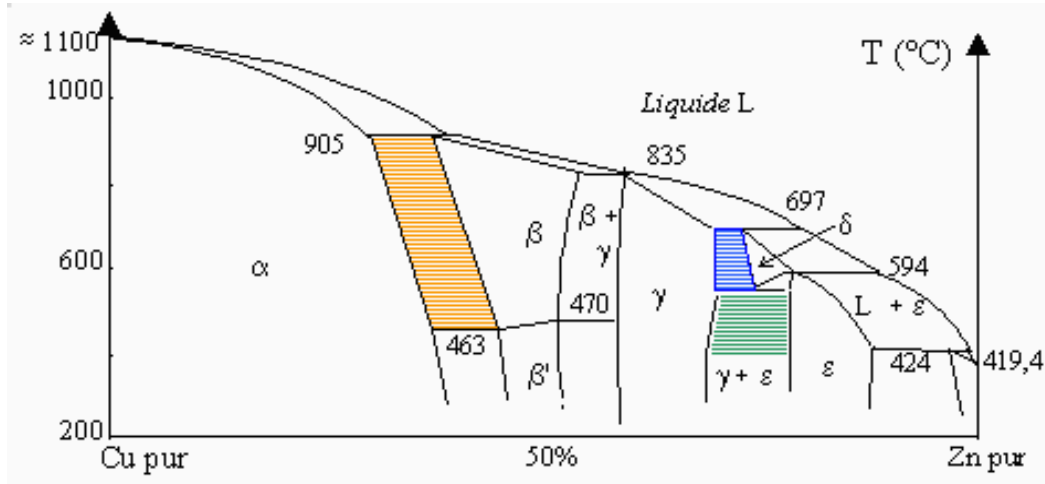


Fig. III.2 : Diagramme de phase de Cu-Zn [6].

Cependant, certaines conditions de déposition favorisent les solutions de métaux réputés insolubles et rend possible l'existence de phases hors de leur domaine de stabilité. En effet, on peut supposer qu'un atome d'une espèce peut agir comme un inhibiteur ou comme catalyseur pour la réduction du métal de l'autre espèce. Dans le premier cas où la réduction du métal le plus noble est inhibée, on qualifie la **codéposition d'anormale**, selon la classification de Brenner [12]. Dans le second cas, le dépôt d'un métal rend possible la réduction d'un autre métal, qui ne se réduit pas seul en solution, on qualifie alors la **codéposition d'induite**. Dans la plupart des cas les potentiels d'électrodéposition sont trop éloignés pour permettre la formation d'un alliage. L'utilisation de substances organiques (les additifs) permet de rapprocher les potentiels et d'obtenir des codépôts sous forme d'alliages [12].

III.2 Paramètres qui structurent la morphologie du dépôt [14]

III.2.1 Nature de la surface de la cathode (substrat)

- **Nature du matériau substrat** : Plus le métal déposé et le métal de la cathode sont différents, moins est bonne l'adhérence.
 - **Cas limite** : on dépose du métal sur du métal de même nature, on a donc 2 réseaux identiques. A l'interface on a des liaisons métalliques et une bonne adhérence car nous avons une continuation du réseau.
 - Deux métaux différents ayant la même structure : à l'interface on aura des liaisons métalliques, mais avec des distorsions pour accommoder les paramètres.
 - Deux métaux avec des structures différentes : la distorsion est encore plus grande donc l'adhérence est moins bonne.
 - Deux matériaux différents (ex : céramique sur métal, céramique sur polymère) : il n'y aura pas de possibilité d'une liaison. On cherche l'adhérence en créant artificiellement une rugosité.
- **Etat physico-Chimique du matériau**
 - Il faut une surface propre : si on a un oxyde qui passive, la liaison métal-métal ne va pas se réaliser, le film va s'interposer. Il faut faire des traitements préalables : dégraissage, décapage...
 - Il faut éviter l'existence d'inclusions de type céramique (moins conducteur).
 - Il faut éviter les tensions internes pour éviter la fissuration : si un bain d'électrolyte n'est pas tout à fait pur, on va avoir l'électrodéposition du métal avec d'autres métaux qui s'ajoutent au réseau, ce qui provoque des tensions.
 - Si on a réduction des ions H^+ , on aura formation de H_2 qui peut se dissoudre dans le réseau donc fragilisation par l'hydrogène.

- Pour les métaux qui donnent des dépôts durs mais avec des tensions internes fortes (exemple : le Cr), on peut faire plusieurs dépôts successifs pour atténuer ces tensions.

III.2.2 Conditions d'électrolyse

- **Densité de courant** : on privilégie la germination en augmentant la densité de courant. Les germes formés vont être plus nombreux et leur croissance va diminuer (finesse des grains). Facteur limitatif : à partir d'une certaine densité de courant, les dépôts deviennent spongieux ou caviteux. Si la densité de courant est trop faible, le dépôt obtenu est mat (gros cristaux).
- **Agitation du bain** : Elle permet d'augmenter l'intensité limite car elle permet d'amener le plus rapidement les espèces aux électrodes et facilite la diffusion.
- **Température** : Elle a pour conséquence d'augmenter la vitesse de diffusion et d'augmenter le flux de matière se présentant à la cathode.
- **Concentration en ions électroactif** : Elle n'est pas favorable, car si on augmente la concentration des ions électroactifs on augmente la quantité de matière et donc la vitesse de germination diminue. Si on met très peu d'électrolyte, la résistance devient trop élevée. Il faut opérer avec une concentration d'électrolyte actif pas trop importante.

1^{ère} solution : rapporter un sel conducteur qui a le même anion que le sel métallique pour augmenter la conductibilité et donc diminuer la résistivité de l'électrolyte.

Ex : Na_2SO_4 si on a ZnSO_4 .

Problème : Si on met peu de ZnSO_4 , le phénomène s'arrête vite car il n'y aura plus de Zn^{2+} .

2^{ème} solution : Utilisation des Cyanures.

La constante de dissociation est faible, donc $[\text{Zn}^{2+}]$ est faible. L'électrolyse va se faire à $[\text{Zn}^{2+}]$ constante car quand il y a réduction, il y aura un déplacement de l'équilibre.

Avantage : les cyanures sont très complexant donc les constantes de dissociation sont faibles.

Inconvénient : la toxicité des cyanures nécessite une dépollution très importante des eaux. On utilise d'autres agents complexants tels, les phosphates, les citrates, les tartrates,...

- **Nature du métal** : Des métaux ont tendance à donner des dépôts grossiers et d'autres des dépôts à grains fins, à conditions d'électrolyse égales.

Ag, Pb, Sn donnent des dépôts grossiers en général : cristallisation arborescente (filaments dans toutes les directions). Le dépôt est non intéressant.

Co, Fe, Ni ont tendance à donner des dépôts fins.

La différence se situe au niveau de la surtension. Les métaux qui ont tendance à donner des dépôts grossiers ont une faible surtension.

- **Utilisation des additifs** : Malgré leur faible concentration dans les bains, le rôle des additifs est déterminant, permettant d'obtenir des dépôts de bonnes qualités. Pour les industriels, le rendement d'un procédé est directement lié à la composition du bain. En général, les additifs interviennent en favorisant ou en bloquant la réduction des espèces électroactives. Ils permettent de maîtriser le procédé d'électrodéposition et donc la qualité du dépôt (contrôle des propriétés physiques comme la structure, la dureté, la ductilité, la brillance etc.).

On distingue trois types de mécanismes d'action de l'additif :

- **Blocage de surface** : L'additif s'adsorbe sur la surface et bloque totalement certains sites de transfert de charge.

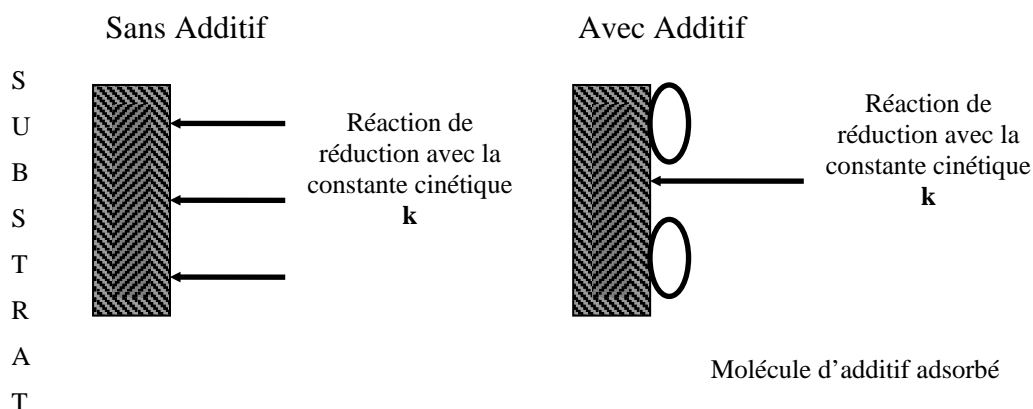


Fig. III.3 : Effet bloquant par adsorption des additifs.

En présence d'additif, la constante cinétique globale n'est pas modifiée. Cependant la réduction se fait sur une aire réduite. Le mécanisme de cristallisation n'est pas modifié mais la quantité des espèces électroactives réduites est directement fonction du taux de recouvrement θ de l'additif. Ce paramètre est lui même fonction de la nature du substrat, de l'affinité de chaque molécule avec la surface, du pH, du potentiel imposé, de la température etc.

- **Adsorption réactive** : L'additif s'adsorbe à la surface et modifie la cinétique de réaction sur certains sites.

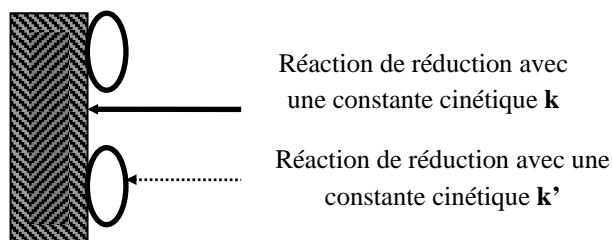


Fig. III.4 : Effet d'adsorption réactive des additifs.

Outre la réduction avec la constante cinétique k , la molécule d'additif peut ralentir ou accélérer la réaction de réduction. Une seconde constante est introduite qui confère à la réaction une constante cinétique globale:

$$k_t = k'(\theta) + k(1-\theta) \quad \text{(III.7)}$$

L'additif peut agir sur la constante cinétique selon les cas par modification du potentiel d'Helmholtz, par effet de pontage (catalyse), par modification de tension interfaciale.

- **Complexation en solution** : L'additif complexe l'espèce électroactive en solution. Dans ce cas c'est l'étape de décomplexation qui introduit une nouvelle constante cinétique avant la formation de l'adotome.

- **Classification des additifs :**

Les additifs peuvent être classés en fonction de leurs effets sur les dépôts, en deux grandes familles:

- **Additif à un effet nivelant :** L'élimination des irrégularités de surface. En effet, la concentration des espèces activantes est différente sur une surface concave ou convexe en fonction des effets de champ. Ainsi la vitesse de dépôt augmente dans les trous (surface concave) et diminue sur les bosses (surface convexe). Il en résulte une mise à niveau immédiate de la surface. Ce mécanisme est illustré par la figure suivante.

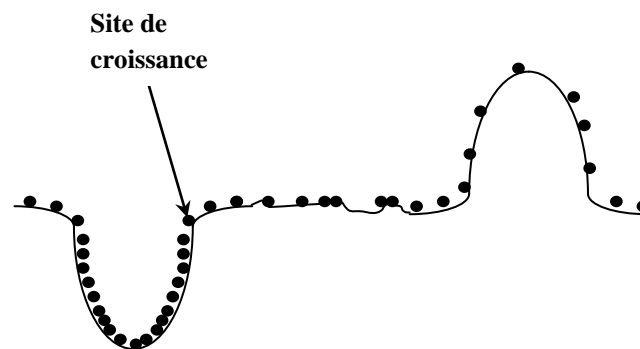


Fig. III.5 : Effet nivelant des additifs activant des sites de croissance.

- **Additifs à effet brillanteur :** permet d'obtenir des dépôts brillants. Cette caractéristique est obtenue si le dépôt remplit deux critères. La taille des cristallites qui le compose doit être inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible ($0,4 \mu\text{m}$) et d'autre part, le dépôt doit présenter une structure de grains orientée. Mais le premier critère n'est pas suffisant car la brillance dépend du degré d'orientation dans le même plan [14].

Les additifs entraînent l'augmentation de la finesse des grains en multipliant le nombre de germes de cristallisation. En s'adsorbant sur le substrat, ils créent de nouveaux centres d'incorporation en limitant la diffusion en surface des adatoms. Exemple : les saccarines,

- **Additifs à effet tampon :** L'acidification de l'électrolyte résultant des réactions qui ont lieu du côté anodique, peut occasionner une diminution du pH à la cathode d'où l'utilisation du tampon acide borique H_3BO_3 , qui permet de tamponner le bain à pH voisin de 4 dans le film cathodique. Sans ce composé la réduction des protons, qui

s'accroît relativement avec la densité de courant et l'acidité du bain, conduirait à une élévation de pH dans le film cathodique et à la formation d'hydroxyde de métal. L'acide borique peut être remplacé par de l'acide acétique ou formique, en particulier avec des bains très acides.

III.3 Approche cinétique

Dès qu'on polarise l'électrode ou applique un courant cathodique, les ions métalliques sont réduits et le métal se dépose sur la cathode selon la réaction (III.1). Ce processus électrochimique est constitué de plusieurs étapes élémentaires de cinétiques complémentaires : le transport de matière, le transfert de charge et la cristallisation (Fig. III.6).

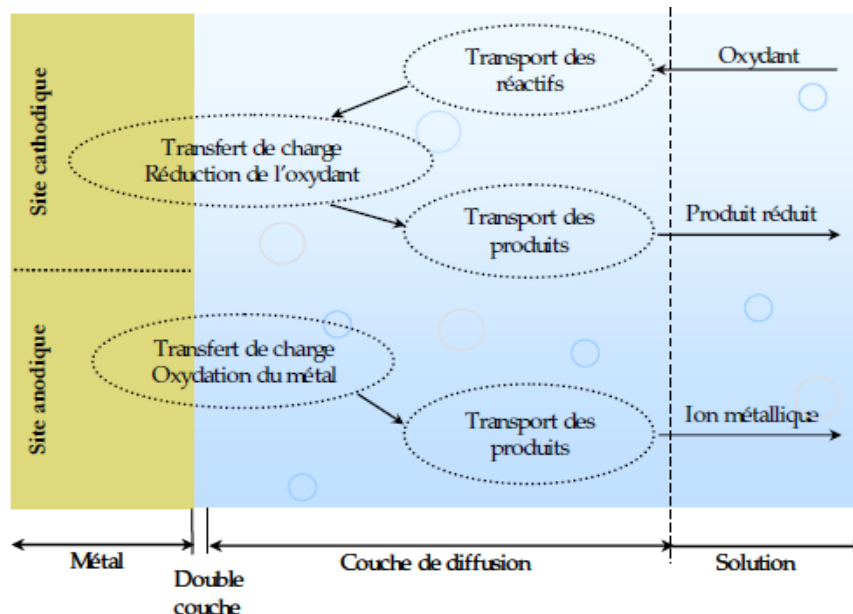


Fig. III.6 : Les différentes cinétiques de réactions à une interface métal/électrolyte.

III.3.1 Cinétique du transport de matière

Le *transport de matière* est assuré par trois modes distincts : la diffusion, la convection et la migration régit par le flux des espèces i selon l'équation suivante :

$$N_i = - D_i \cdot \text{grad } C_i - z_i \cdot \mu_i \cdot F \cdot C_i \cdot \text{grad } \varphi + C_i \cdot v \quad (\text{III.8})$$

\uparrow diffusion \uparrow migration \uparrow convection

avec : D_i : coefficient de diffusion, C_i : concentration, φ : potentiel, μ_i : mobilité, v : vitesse de l'électrolyte.

a) La migration

Elle représente le transport des espèces sous l'influence du champ électrique entre les deux électrodes. Puisque ce mode de transport, dû au passage de courant dans l'électrolyte, dépend de la charge de l'espèce électroactive, il n'affecte que les espèces chargées contrairement à la convection et à la diffusion qui affectent aussi les espèces neutres. Les cations migrent vers l'électrode négative alors que les anions se déplacent vers l'électrode positive. Le sens de déplacement dépend du signe de la charge, de sa valeur absolue et de la mobilité μ de l'ion. Outre la valeur de μ (grandeur caractéristique), l'intensité du flux de migration doit dépendre de la concentration de l'espèce et du champ électrique (grad φ).

$$N_{\text{mig}} = \pm \mu \cdot C \cdot \text{grad } \varphi \quad (\text{III.9})$$

b) La diffusion

C'est la conséquence d'un déséquilibre de concentration entre l'interface électrode/électrolyte et le sein de la solution, qui peut affecter tant les ions que les molécules électroactives. Ce gradient résulte d'une consommation d'espèces dans le sens de la réduction, et dans le cas d'oxydation il s'agira d'une production d'espèces. Le flux ainsi engendré s'écrit :

$$N_{\text{diff}} = -D \cdot \text{grad } C \quad (\text{III.10})$$

c) La Convection

La convection résulte d'une agitation mécanique et/ou thermique qui concerne également les ions et les molécules. Dans le cas d'une convection forcée, le flux est d'autant plus intense que la vitesse relative de déplacement v des espèces et la concentration locale C sont élevées :

$$N_{\text{conv}} = v C \quad (\text{III.11})$$

Il est possible de négliger le courant de convection en solution stagnante et le courant de migration en solution suffisamment conductrice (contenant un électrolyte support). Dans ces

conditions on tient compte uniquement du courant de diffusion décrivant les courbes de polarisation $I = f(E)$ [20] :

$$I_l = -\frac{nFSDC}{\delta} \quad (\text{III.12})$$

Avec :

D : le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),

C : la concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),

δ : l'épaisseur de la couche de diffusion (cm).

III.3.2 Processus de transfert de charge

Selon le modèle de Bockris [20], les ions hydratés se trouvant dans la double couche s'adsorbent et deviennent des adions. Ces derniers migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin, se désolvent et se déchargent pour s'y incorporer (Fig. III.7).

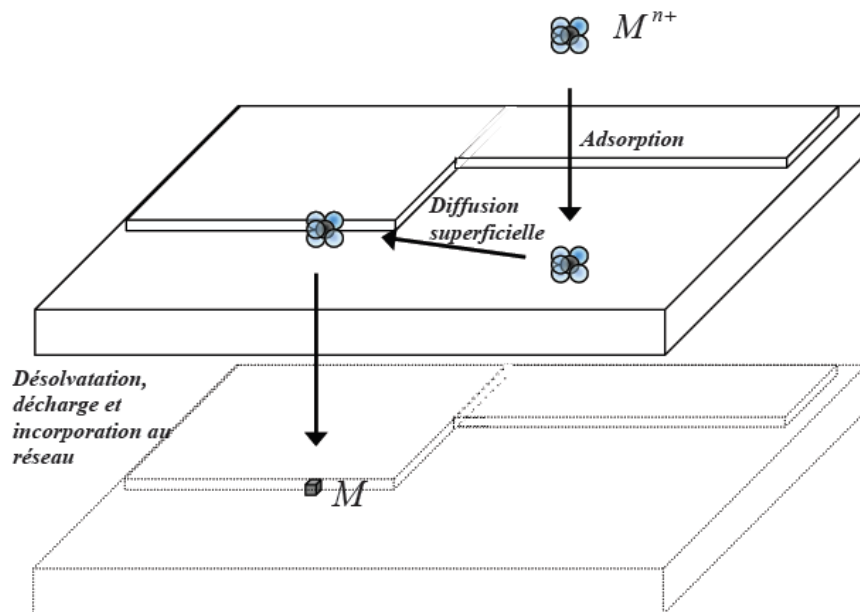


Fig. III.7 : Schéma des différentes étapes du transfert de charge.

a. Equation de Butler – Volmer: loi fondamentale de la cinétique électrochimique

L'équation de **Butler-Volmer** donne le courant associé au transfert de charge par la relation :

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{III.13})$$

A l'équilibre $E = E_{\text{eq}}$ et $i_0 = |i_c| = i_a$, et $i_T = 0$.

L'évolution des densités de courant i , i_a et i_c en fonction du potentiel E est présentée en Fig. III.8.

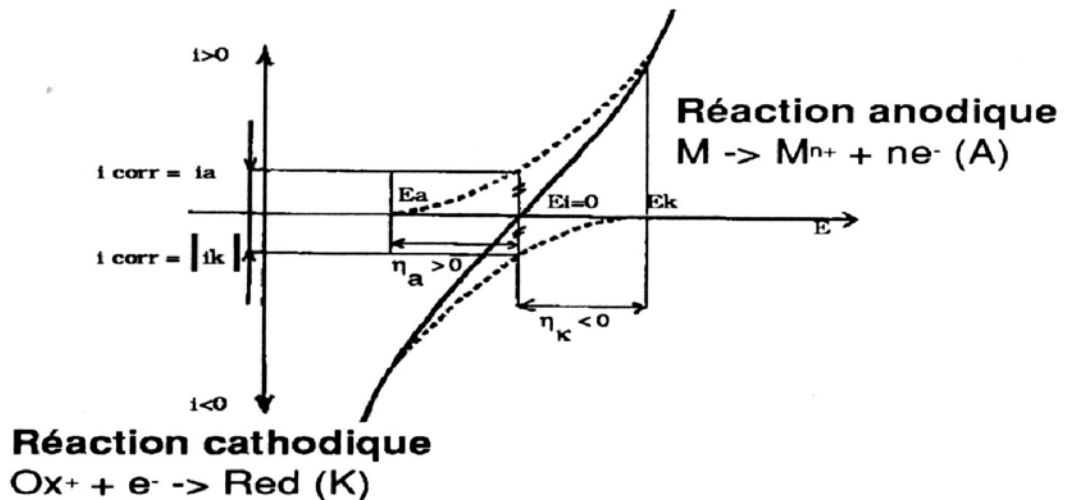


Fig. III.8: Courbes de polarisation linéaires.

b. Loi de Tafel : notion de cinétique électrochimique

Dans un domaine de η élevée (± 250 mV), l'une des réactions, anodique ou cathodique, devient négligeable et l'équation de Butler – Volmer peut se réécrire sous la forme dite de Tafel qui permet de déterminer les pentes des sections linéaires du tracé en coordonnées semi-logarithmiques:

$$\eta_c = \alpha + b_c \log i, \text{ dont la pente cathodique est: } b_c = \frac{2.303nF}{BRT} \quad (\text{III.14})$$

$$\text{et } \eta_a = \alpha + b_a \log i, \text{ dont la pente anodique est : } b_a = \frac{2.303RT}{\alpha nF} \quad (\text{III.15})$$

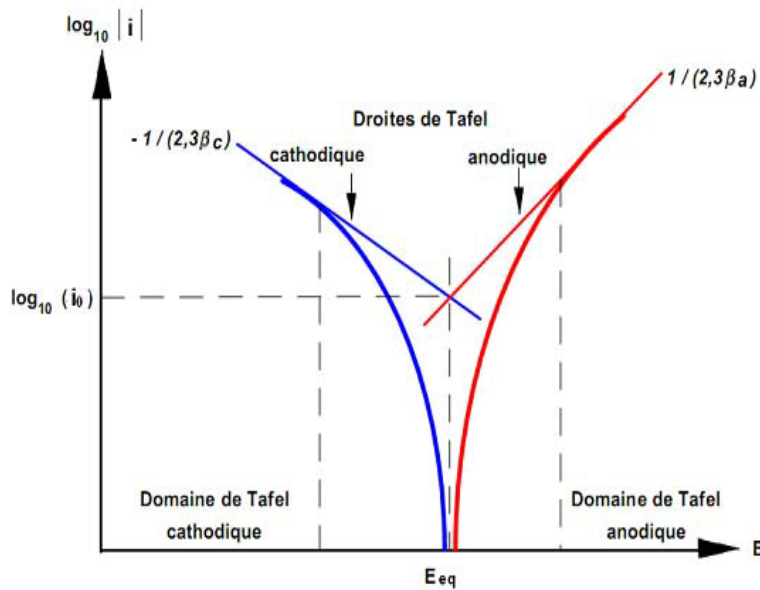


Fig. III.9 : Domaines de Tafel des courbes de polarisation.

- ⇒ L'électrodéposition d'un métal est contrôlée par l'étape de transfert de charge pour les faibles surtensions et aux plus grandes surtensions par l'étape de transfert de matière avec un palier de courant (Fig. III.10). Une surtension intermédiaire résulte en un contrôle mixte. Un dépôt sous contrôle de transfert de charge est privilégié car il donne un dépôt plus dense et plus homogène. [10]

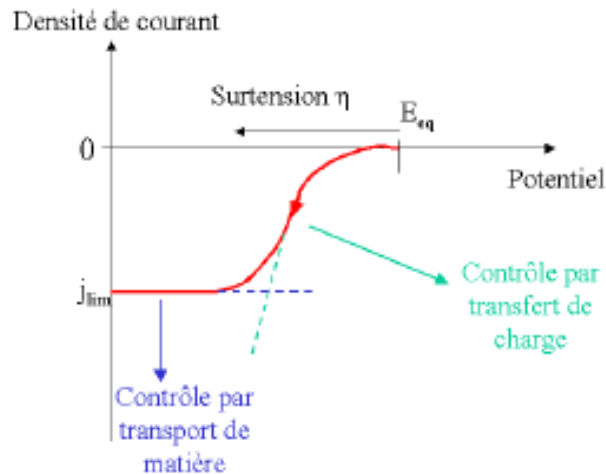


Fig. III.10 : Courbe schématique de la caractéristique courant-tension lors du dépôt d'un métal.

III.3.3 L'électrocrystallisation

L'électrocrystallisation est due à un transfert de charge entre un cation métallique, le plus souvent solvaté, et un substrat conducteur. L'électrocrystallisation est la phase de formation des germes qui vont constituer l'étape initiale de la croissance du dépôt. En fonction de la surtension de l'électrode, le dépôt peut croître suivant différents mécanismes.

- **A très faible surtension**, le dépôt de métal s'effectue par croissance à partir des défauts (crans, marches, dislocations,...) de la surface du substrat. Il y a donc une tendance à la **reproduction du substrat**.
- **A surtension un peu plus importante**, la nucléation des **germes bidimensionnels** apparaît. La croissance couche par couche demande toutefois une fréquence de germination faible vis à vis de la cinétique de croissance.
- **Enfin lorsque la surtension cathodique croît**, des germes **tridimensionnels** sont formés et vont être responsables de la croissance du dépôt métallique. Le nombre de germes étant une fonction croissante de la surtension, plus cette dernière est importante, plus le dépôt tend à présenter une structure à grains fins.
- **Les variables principales du processus d'électrocrystallisation** [15] sont résumées dans le schéma de la Fig. III.11.

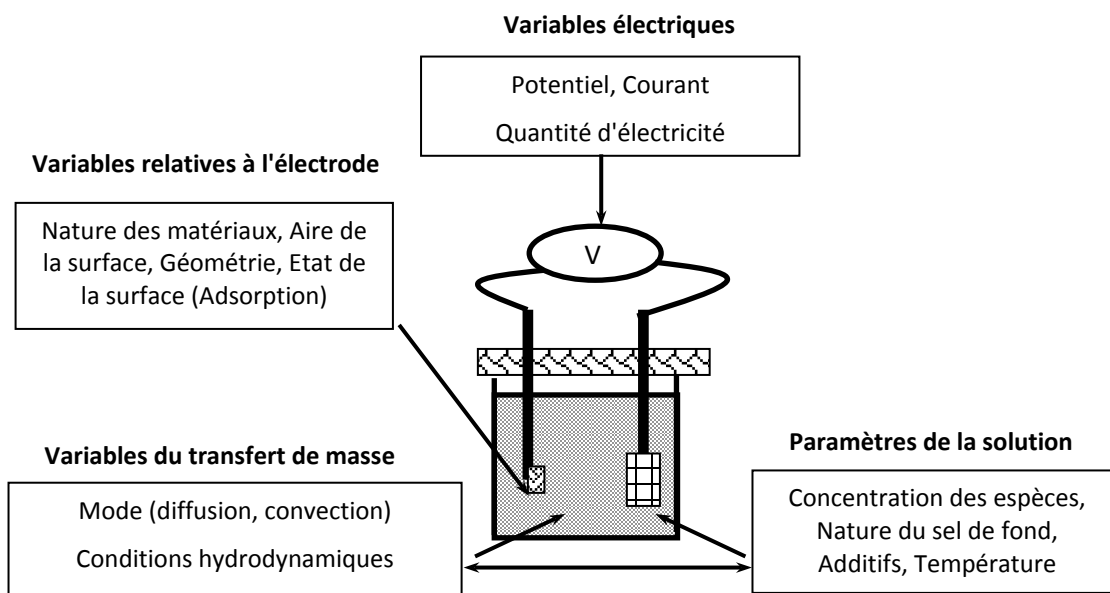


Fig. III.11 : Principales variables du processus d'électrocrystallisation.

III.4 Méthode gravimétrique : étude quantitative

III.4.1 Loi de Faraday

Elle exprime la corrélation entre la quantité de matière associée à un transfert de charges et la quantité d'électricité dépensée pour cela.

La masse de métal consommé (perte de masse) ou déposée est donnée par la loi de Faraday :

$$m = \frac{I}{F} \cdot \frac{M}{n} I.t.r_f \quad (\text{III.16})$$

où :

- **m** : masse perdue ou déposée (g)
- **F** : constante de Faraday égale à 96485C/mol ;
- **M** : masse molaire (atomique) du métal déposé (g) ;
- **n** : valence (exemple : 3 pour l'aluminium) ;
- **I** : intensité électrique ou courant de corrosion (A) ;
- **t** : temps (s).
- **r_f** : rendement faradique.

Dans la pratique on utilise la vitesse de corrosion en mm/an.

III.4.2 Calcul de rendement faradique

Comme il y a compétition entre plusieurs réactions à l'interface, le rendement, *r*, est toujours inférieur à 100% [16] :

$$r_f = \frac{\Delta n^{\text{réel}}}{\Delta n^{\text{théorique}}} \quad (\text{III.17})$$

Le rendement faradique ou coulombique de production ou de consommation d'une espèce X au cours d'une électrolyse, dont le bilan est, $xX + ne^- \Leftrightarrow zZ$, est le rapport de la quantité d'électricité, Q_X , qui sert réellement à produire ou consommer l'espèce X pendant un temps donné sur la quantité totale d'électricité, Q , qui traverse la cellule pendant le même temps [21] :

$$r_{fX} = \frac{Q_X}{Q} \quad (\text{III.18})$$

Ce rendement est constant en régime d'électrolyse stationnaire puisque l'intensité du courant est dans ce cas elle même constante :

$$r_{fX} = \frac{I_X}{I} \quad (\text{III.19})$$

- $r_{fX} = 1$: si la réaction de formation ou de consommation de l'espèce X se déroule seule à la surface de l'électrode.
- $r_{fX} < 1$: lorsque plusieurs réactions se déroulent simultanément à l'interface électrode/solution.
- $r_{fX} > 1$: le cas particulier de réactions simultanées se déroulant en sens inverse (oxydation d'un métal au voisinage de son potentiel de corrosion avec réduction simultanée du proton).

Cette relation permet être réécrite de manière équivalente à partir du nombre de mole produites ou consommées par passage d'une quantité d'électricité Q dans la cellule ou inversement le nombre de moles d'espèces X produites ou consommées à partir de la quantité d'électricité et du rendement faradique :

$$r_{fX} = \left(\frac{n_X}{x} \right) \frac{nF}{Q} \Leftrightarrow n_X = \frac{x r_{fX} Q}{nF} \quad (\text{III.20})$$

III.5 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

III.5.1 Définition et principe

Lorsque les processus électrochimiques sont complexes, le tracé des courbes de polarisation n'est pas un indicateur suffisant du mécanisme réactionnel car il est limité par la mesure de la réaction la plus lente. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique est une méthode transitoire qui permet de séparer théoriquement les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal/solution, ainsi que celle de l'électrolyte compris dans l'espace inter électrodes [16].

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel E en fonction de la fréquence f :

$$\Delta E = \Delta E \sin \omega t \quad (\text{III.21})$$

Ici, ΔE désigne l'amplitude de la perturbation et $\omega = 2\pi f$ la pulsation. Un signal d'excitation de faible amplitude (~10 mV) permet de rester sur un domaine pseudo-linéaire. La

perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle α par rapport au potentiel.

$$\Delta I = \Delta I \sin (\omega t - \alpha) \quad (\text{III.22})$$

L'impédance $Z(\omega)$ du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant. Elle peut être définie par un nombre complexe :

$$\mathbf{Z} = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E|e^{j\omega t}}{|\Delta I|e^{j(\omega t - \Phi)}} = |\mathbf{Z}|e^{j\Phi} = |\mathbf{Z}|\cos \Phi + j|\mathbf{Z}|\sin \Phi = \mathbf{Z}_{\text{Re}} - j \mathbf{Z}_{\text{Im}} \quad (\text{III.23})$$

$\mathbf{Z}(\omega)$ peut ainsi être représenté dans le plan complexe par sa partie réelle et sa partie imaginaire dans un diagramme dit de Nyquist (Fig. III.12.a), ou par son module $|Z|$, avec $|Z|^2 = (Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2)$, et sa phase α ($\text{tg } \alpha = Z_{\text{Re}} / Z_{\text{Im}}$) en fonction de la fréquence dans des diagrammes dits de Bode (Fig. III.12.b).

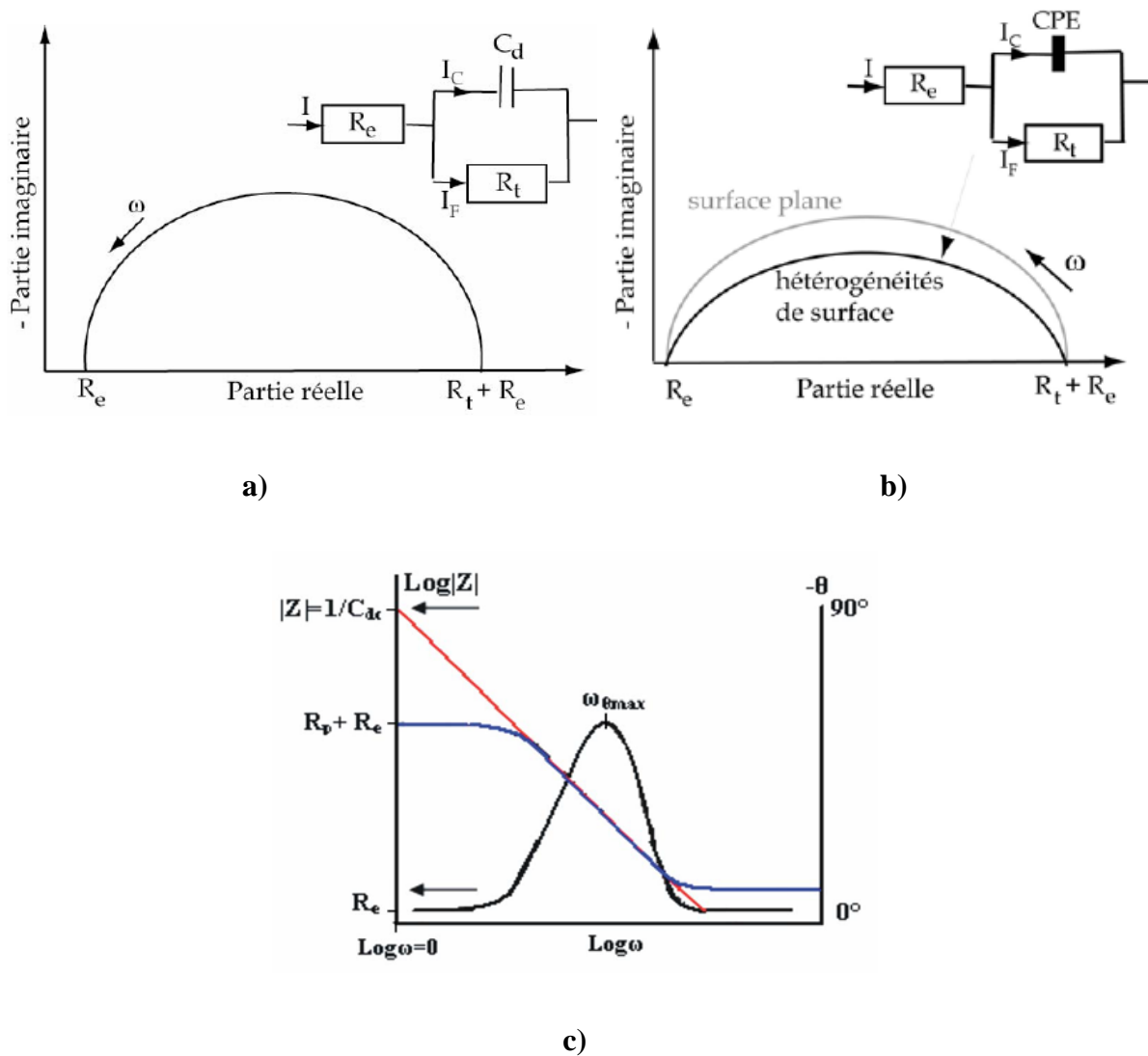


Fig. III.12 : Représentation de l'impédance correspondant à une interface électrode/solution **a)** dans le plan complexe (diagramme de Nyquist) dans le cas d'un processus de transfert de charge avec circuit électrique équivalent [18], **b)** cas d'une électrode de surface hétérogène [19], **c)** représentation du module et de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence (Diagramme de Bode).

Ces deux représentations, celle de Nyquist et celle de Bode, permettent de traduire la variation de Z en fonction de la fréquence f .

III.5.2 Circuit électrique équivalent

La technique d'impédance permet de déterminer des circuits électroniques équivalents représentatifs des processus électrochimiques complets aux électrodes. En effet, les données recueillies lors des mesures SIE sont généralement analysées en ajustant les paramètres d'un circuit électrique qui sert de modèle au système. La plupart des éléments électriques utilisés dans de tels circuits sont des éléments simples tels que des résistances, R, des capacités, C, et des inductances, L (Tab. III.1).

Les diagrammes d'impédance électrochimique montrent souvent une dispersion en fréquence habituellement décrite comme étant une variation de capacité et elle est exprimée par une pseudo-capacité en termes de CPE (Constant Phase Element) de manière à ajuster les déviations par rapport à un comportement diélectrique idéal. L'origine de cette déviation est essentiellement attribuée à des inhomogénéités de surface (rugosité, porosité, présence d'impuretés, variation d'épaisseur ou de composition d'un revêtement) et est associée à l'exposant n, de valeur comprise entre 0 et 1. Cet exposant est relié à la pente de la droite purement capacitive dans le plan complexe de Bode $\log|Z| = f(\log f)$ (Fig. III.12.b). Notons qu'en fonction de la valeur de l'exposant n, le CPE présente un comportement analogue aux composants classiquement utilisés dans les circuits électroniques : si $n = 0$ le CPE représente une résistance, si $n = 1$, le comportement est celui d'une capacité pure, et pour $n = 0,5$, le résultat correspond à l'impédance de diffusion de Warburg [16].

| Composant électronique | Impédance | Unité |
|-----------------------------------|------------------------------|---|
| Résistance R | R | $[\Omega \cdot \text{cm}^{-2}]$ |
| Capacité C | $\frac{1}{j\omega C}$ | $[\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}]$ |
| Elément à Phase Constante (CPE) Q | $\frac{1}{Q} (j\omega)^{-n}$ | $[\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}]$ |
| Inductance L | $jL\omega$ | $[\text{H} \cdot \text{cm}^{-2}]$ |

Tableau III.1 : Impédances des composants électriques élémentaires.

Le circuit, formé de ces éléments simples et représentant le système électrochimique étudié, est appelé « circuit électrique équivalent ». Pour que ce modèle soit utile, il est nécessaire que les différents éléments ou groupes d'éléments aient une réalité physique, et puissent être associés à des processus élémentaires. Par ailleurs, le modèle n'est pas le seul

possible : différents circuits électriques équivalents "non-discernables" peuvent présenter des impédances identiques à toute fréquence.

Le circuit le plus simple sert à modéliser le comportement d'électrodes bloquantes, c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique. Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte R_e branchée en série avec une capacité inter faciale. Selon le type d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche, de film d'oxyde, etc.

Quand il y a réaction faradique, **le modèle devient plus complexe**. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel, le schéma classiquement utilisé est celui présenté sur la figure III.12.a. Ce circuit est appelé "**modèle de Randles**". Il comprend les éléments qui permettent de déterminer la tenue à la corrosion d'un métal en contact avec l'électrolyte. Il est composé d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte R_e , de la capacité de double couche C_{dc} en parallèle avec la résistance de transfert de charges R_t [16]. Dans le cas de boucle aplatie une pseudo-capacité, CPE (constant phase element) est utilisée. Cet aplatissement est souvent expliqué par l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (Fig. III.12.b).

En cas de réaction sous control mixte transfert de charge-diffusion le circuit proposé comprend en plus un élément Warburg, W, qui permet de simuler la droite à 45° , aux basses fréquences, de la représentation de Nyquist du diagramme d'impédance (Fig. III.13).

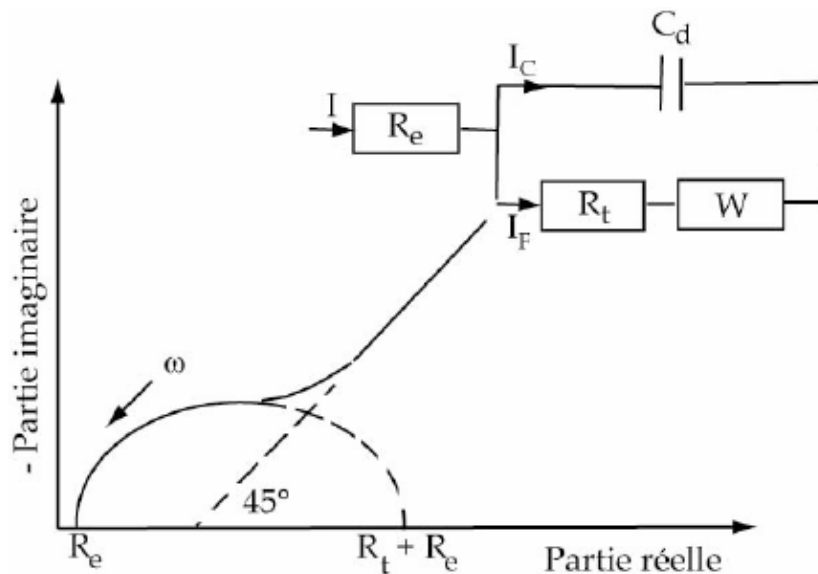


Fig. III.13 : Représentation dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique dans le cas d'un contrôle diffusionnel et circuit électrique équivalent [18].

III.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) offre un agrandissement élevé et une profondeur de champ supérieure (jusqu'à 300 fois) à celle d'un microscope optique. Couplé à un spectromètre de rayons X à sélection en énergie, il permet l'identification de la majorité des éléments présents à la surface de l'échantillon observé (sur la zone cible) [17].

❖ Principe

• Sous l'impact d'un faisceau d'électrons accélérés, un ensemble d'électrons interdépendants, émis par l'échantillon, allant de l'énergie du vide à l'énergie primaire du faisceau (Fig. III.14), peuvent être recueillis sélectivement puis exploités.

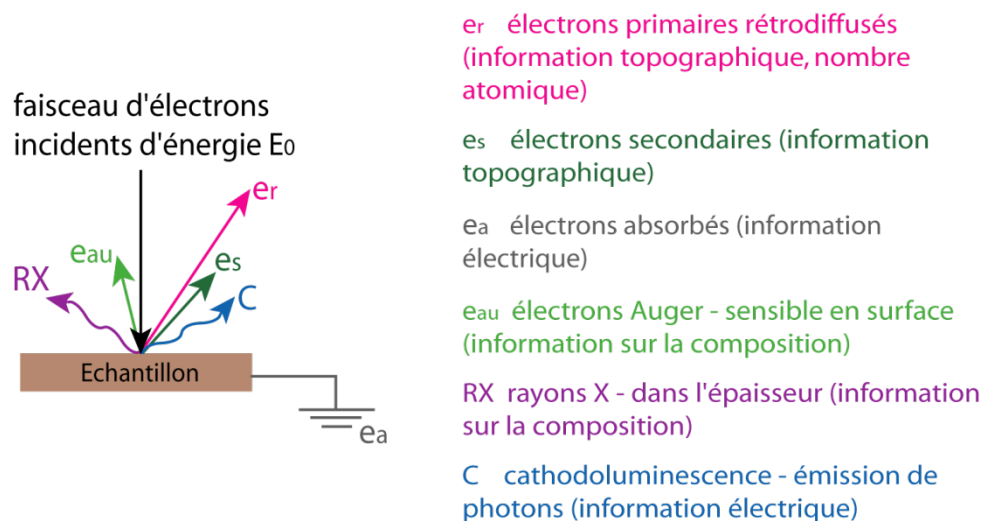


Fig. III.14 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [17].

La microscopie électronique à balayage utilise essentiellement les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires pour mettre en image la surface de l'échantillon. Le faisceau, très fin, balaie la surface de l'échantillon et retranscrit l'image point par point. La quantité de ces deux types d'électrons émis est tributaire, en chaque point, de la topographie, du nombre atomique et de l'état chimique de l'échantillon.

• En électrons secondaires, la microscopie électronique à balayage permet l'observation de la morphologie de surface (répartition en relief) avec une profondeur de champ très

importante. L'effet de contraste de relief dépend du rendement des électrons secondaires, lui-même fonction de l'angle d'incidence du faisceau d'électrons.

- En électrons rétro diffusés, on observe soit les reliefs avec un contraste renforcé, soit la répartition des différentes phases selon leur numéro atomique.

Partie expérimentale

Chapitre I
***Dispositifs et conditions
expérimentales***

I.1 Dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques

Cette partie est consacrée à la description du dispositif expérimental.

I.1.1 Cellule électrochimique

Elle est constituée de 150 cm³ en plexiglas. La cellule est munie d'un support conçu pour fixer les trois électrodes nécessaires à la constitution d'une cellule électrochimique.

- **Les électrodes :**

Electrodes de travail :

Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface de l'électrode de travail. La nature chimique et l'état de surface de ces électrodes conditionnent ces réactions. L'essentiel de l'étude cinétique s'effectue sur des substrats (embouts d'électrode tournante) en carbone vitreux et en acier.

L'utilisation de l'électrode tournante nous permet de contrôler le régime hydrodynamique et ainsi maîtriser quantitativement les cinétiques de réactions sous contrôle diffusionnel. Les électrodes de carbone vitreux ou d'acier sont des disques de 5 mm de diamètre (surface de 0.2 cm²), animée d'un mouvement de rotation autour de son axe vertical, enveloppées de résine polymérisable à froid et inerte chimiquement, dans du téflon, pour constituer un embout compatible avec l'électrode tournante TACUSSEL, type EDI101. La vitesse de rotation est contrôlée par une unité d'asservissement type CONTROVIT (CTV 101 T).

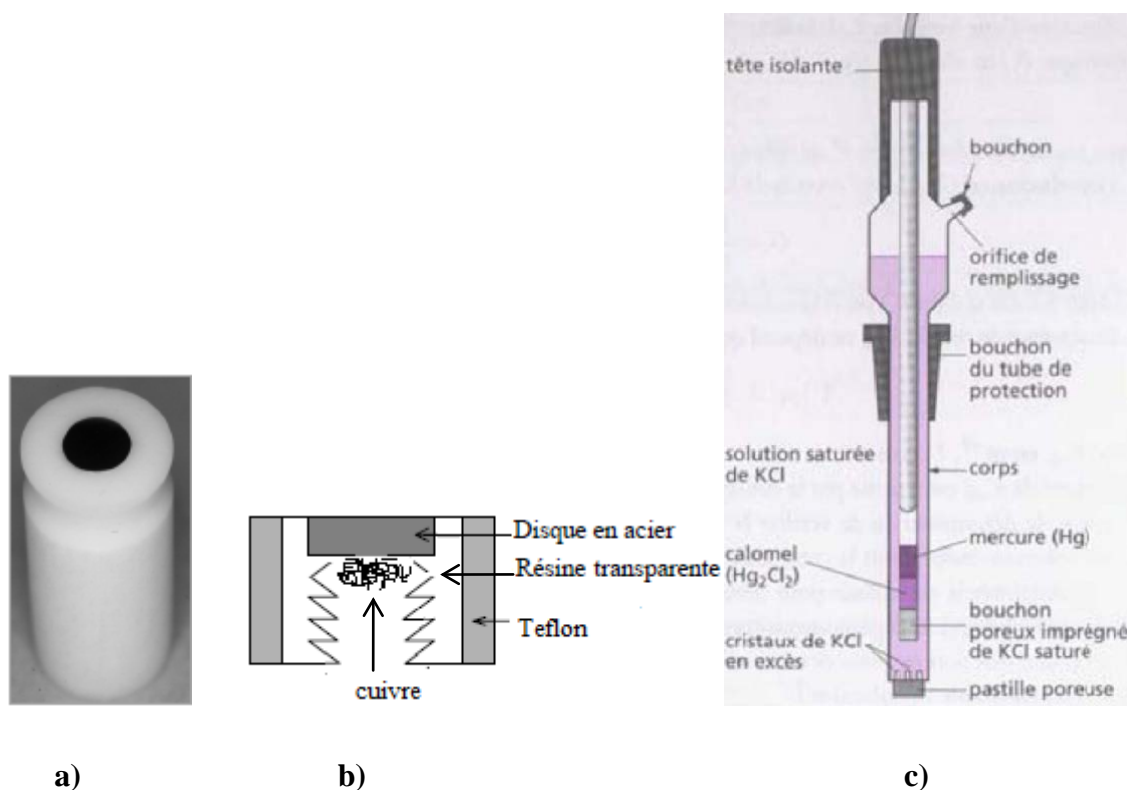


Fig. I.1 : Electrode de travail a) Cv et b) acier, c) électrode de référence (ECS).

Ce montage permet un polissage performant et rapide sur une polisseuse (type ESC 250 GT), assurant la planéité de l'échantillon et la régularité de l'état de surface. Le papier abrasif (les disques de polissages) utilisé est à base de carbure de silicium, de granulométrie de plus en plus fine (1200, 2000). La lubrification est assurée par un jet d'eau. Un dernier polissage est effectué sur un feutre doux, sous alumine en suspension dans l'eau. Ensuite, il est nettoyé dans un bain d'éthanol soumis aux ultrasons pour éliminer toute particule due au polissage. Enfin l'embout est rincé soigneusement à l'eau distillée et séché à l'air pulsé à fin d'éviter la formation immédiate des produits de corrosion.

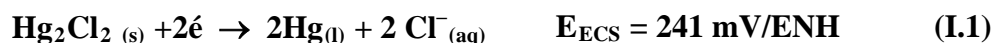
Pour les mesures gravimétriques et d'épaisseur des plaques en acier, des grandes surfaces (1 à 2 cm²) ont été utilisées.

Contre électrode :

La contre électrode ou l'électrode auxiliaire permet la mesure et le contrôle de l'intensité de courant qui passe dans la cellule électrochimique. Elle est constituée d'une plaque de platine, inerte dans ce milieu et disposée parallèlement à l'électrode de travail afin d'obtenir une homogénéité du champ électrique (une bonne répartition des lignes de courant).

Electrode de référence :

L'électrode de référence est une électrode impolarisable. L'électrode utilisée tout au long de notre étude est l'électrode de référence au calomel, saturé en KCl (ECS), qui permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail (Fig I.1.c); pour sa bonne reproductibilité et son emploi commode. A titre indicatif, le potentiel standard de cette électrode, à 25°C, par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de 241 mV. Elle est placée dans une allonge (pont) se terminant par un verre fritté, contenant l'électrolyte support qui va servir de jonction liquide avec la solution de travail, et ce afin d'éviter sa contamination par la migration d'ions cuivre ou zinc. C'est une électrode de deuxième espèce dont le potentiel est fixé par un métal en équilibre avec une phase solide au contact d'une solution. Elle est constituée de mercure recouvert de chlorure mercurique (calomel) en contact avec une solution de KCl saturée ($\text{Hg}_{(l)} / \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} / \text{Cl}^-_{(aq)}$). L'équilibre électrochimique dans l'électrode au calomel saturé est le suivant :



Cette électrode de référence est placée le plus près possible de l'électrode de travail, pour éviter des erreurs dues à la chute de tension purement ohmique.

Les électrodes sont reliées à un potentiostat-galvanostat de type Autolab PG STAT 3, interfacé avec un micro ordinateur. Le potentiostat-galvanostat impose un potentiel (ou un courant) et mesure la réponse en courant (ou en potentiel). Le micro ordinateur permet de piloter le potentiostat-galvanostat, de collecter et traiter les données. Le schéma du dispositif expérimental mis en œuvre pour les mesures électrochimiques, mais aussi pour l'élaboration de nos matériaux, est donné sur la Fig. I.2.

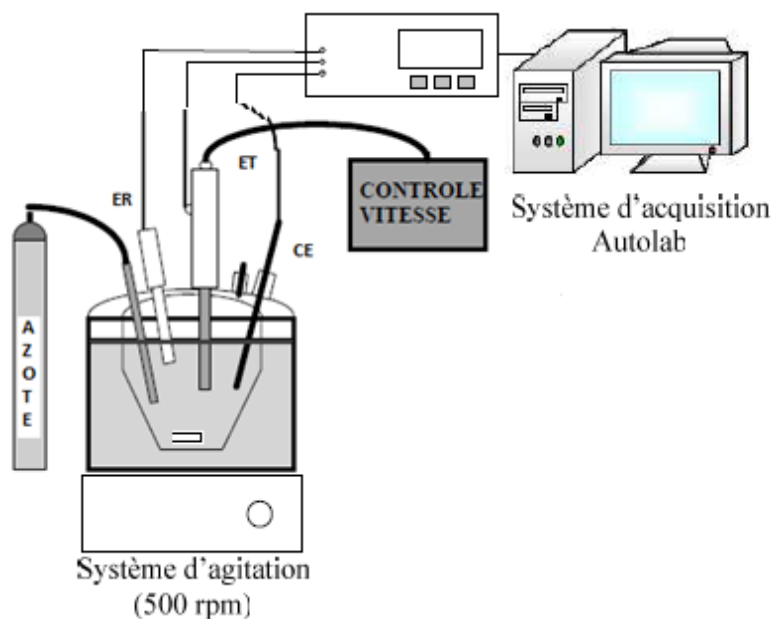


Fig. I.2 : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimique.

I.1.2 Composition du bain

Le bain que nous avons utilisé se compose des ions métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+}) à déposer et quelques additifs tel que l'acide borique qui joue le rôle d'un tampon (il minimise le dégagement d'hydrogène à la cathode et permet ainsi de fixer le pH de la solution), le sulfate de sodium qui joue le rôle d'un électrolyte support pour améliorer la conductivité de la solution, les citrates de sodium qui jouent le rôle d'un agent complexant et le saccharinate de sodium pour améliorer la brillance, la morphologie ainsi que la résistance à la corrosion. L'étude de l'influence de la concentration des ions métallique ainsi que l'ajout des additifs est menée sur ces bains.

La composition des bains et les conditions expérimentales sont données dans les tableaux suivants :

Bain N°1 :

| Espèces | Nom | Masse molaire (g/mol) | Concentration (g/l) | Concentration (mol/l) |
|---|-------------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------------|
| ZnSO ₄ | Sulfate de zinc | 161.46 | 0.2875 | 1.78.10⁻³ |
| CuSO ₄ | Sulfate de cuivre | 159.62 | 0.2497 | 1.56.10⁻³ |
| Na ₂ SO ₄ | Sulfate de sodium | 142.04 | 23.2945 | 0.164 |
| C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ | Citrates de sodium | 294.10 | 60 | 0.2 |
| H ₃ BO ₃ | Acide borique | 61.83 | 24.2544 | 0.4 |
| C ₇ H ₄ NNaO ₃ S.2H ₂ O | Saccharinates de sodium | 241.19 | 2 | 8.29.10 ⁻³ |

Bain N°2 :

| Espèces | Nom | Concentration (g/l) | Concentration (mol/l) |
|---|------------------------|------------------------|-----------------------------|
| ZnSO ₄ | Sulfate de zinc | 2.875 | 1.78.10⁻² |
| CuSO ₄ | Sulfate de cuivre | 2.497 | 1.56.10⁻² |
| Na ₂ SO ₄ | Sulfate de sodium | 23.2945 | 0.164 |
| C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ | Citrates de sodium | 60 | 0.2 |
| H ₃ BO ₃ | Acide borique | 24.254 | 0.4 |
| C ₇ H ₄ NNaO ₃ S.2H ₂ O | Saccharinate de sodium | 2 | 8.29.10 ⁻³ |

Bain N°3 :

| Espèces | Nom | Masse molaire (g/mol) | Concentration (g/l) | Concentration (mol/l) |
|---|---------------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------------|
| ZnSO ₄ .H ₂ O | Sulfate de zinc hydraté | 179.46 | 0.179 | 9.97.10⁻⁴ |
| CuSO ₄ .5H ₂ O | Sulfate de cuivre hydraté | 249.62 | 0.39 | 1.56.10⁻³ |
| Na ₂ SO ₄ | Sulfate de sodium | 142.04 | 23.2945 | 0.164 |
| C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ | Citrates de sodium | 294.10 | 60 | 0.2 |
| H ₃ BO ₃ | Acide borique | 61.83 | 24.254 | 0.4 |
| C ₇ H ₄ NNaO ₃ S.2H ₂ O | Saccharinate de sodium | 241.19 | 2 | 8.29.10 ⁻³ |

Bain N°4 :

| Espèces | Nom | Concentration (g/l) | Concentration (mol/l) |
|---|---------------------------|------------------------|-----------------------------|
| ZnSO ₄ .H ₂ O | Sulfate de zinc hydraté | 0.179 | 9.97.10⁻⁴ |
| CuSO ₄ .5H ₂ O | Sulfate de cuivre hydraté | 0.39 | 1.56.10⁻³ |
| Na ₂ SO ₄ | Sulfate de sodium | 23.2945 | 0.164 |
| C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ | Citrates de sodium | - | sans |
| H ₃ BO ₃ | Acide borique | 24.254 | 0.4 |
| C ₇ H ₄ NNaO ₃ S.2H ₂ O | Saccharinate de sodium | 2 | 8.29.10 ⁻³ |

Bain N°5 :

| Espèces | Nom | Concentration (g/l) | Concentration (mol/l) |
|---|---------------------------|------------------------|-----------------------------|
| ZnSO ₄ .H ₂ O | Sulfate de zinc hydraté | 0.179 | 9.97.10⁻⁴ |
| CuSO ₄ .5H ₂ O | Sulfate de cuivre hydraté | - | sans |
| Na ₂ SO ₄ | Sulfate de sodium | 23.2945 | 0.164 |
| C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ | Citrates de sodium | 60 | 0.2 |
| H ₃ BO ₃ | Acide borique | 24.254 | 0.4 |
| C ₇ H ₄ NNaO ₃ S.2H ₂ O | Saccharinate de sodium | 2 | 8.29.10 ⁻³ |

Bain N°6 :

| Espèces | Nom | Concentration (g/l) | Concentration (mol/l) |
|---|---------------------------|------------------------|-----------------------------|
| ZnSO ₄ .H ₂ O | Sulfate de zinc hydraté | - | sans |
| CuSO ₄ .5H ₂ O | Sulfate de cuivre hydraté | 0.39 | 1.56.10⁻³ |
| Na ₂ SO ₄ | Sulfate de sodium | 23.2945 | 0.164 |
| C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ | Citrates de sodium | 60 | 0.2 |
| H ₃ BO ₃ | Acide borique | 24.254 | 0.4 |
| C ₇ H ₄ NNaO ₃ S.2H ₂ O | Saccharinate de sodium | 2 | 8.29.10 ⁻³ |

Bain N°7 :

| Espèces | Nom | Concentration (g/l) | Concentration (mol/l) |
|---|---------------------------|------------------------|--------------------------|
| ZnSO ₄ .H ₂ O | Sulfate de zinc hydraté | - | sans |
| CuSO ₄ .5H ₂ O | Sulfate de cuivre hydraté | - | sans |
| Na ₂ SO ₄ | Sulfate de sodium | 23.2945 | 0.164 |
| C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ | Citrates de sodium | 60 | 0.2 |
| H ₃ BO ₃ | Acide borique | 24.254 | 0.4 |
| C ₇ H ₄ NNaO ₃ S.2H ₂ O | Saccharinate de sodium | 2 | 8.29.10 ⁻³ |

Solution pour le teste de corrosion

L'eau de mer est caractérisée par sa salinité et sa chlorinité. Sa conductivité est de l'ordre de 40 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ et un pH neutre égal à 6. Une eau salée à 35% et aérée contient de l'oxygène dissous à une concentration de $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à 20°C. A cette concentration, le rôle de l'oxygène est d'accélérer la corrosion (oxydation du métal), par contre pour une concentration plus élevée le rôle est inversé, il contribue à la formation d'un film protecteur.

I.2 Techniques d'études électrochimiques

Trois techniques électrochimiques ont été utilisées pour réaliser cette étude. Il s'agit de la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance.

I.2.1 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique permet de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une zone de potentiel. La méthode consiste à imposer un balayage linéaire en potentiel en fonction du temps, $E(t)$, et à mesurer simultanément la réponse en courant. La courbe $i(E)$ ainsi obtenue est dite courbe de polarisation et est appelée voltamogramme (Fig. III.3.a).

Lors du balayage aller, pour $E < E_{eq}$, on a apparition d'un courant cathodique qui est dû entre autre au dépôt métallique et au dégagement de l'hydrogène. Et lors du balayage retour, pour $E > E_{eq}$, on a apparition d'un courant anodique qui est dû à l'oxydation (dissolution) des espèces métalliques réduites durant l'aller.

I.2.2 Chronoampérométrie (ou polarisation potentiostatique)

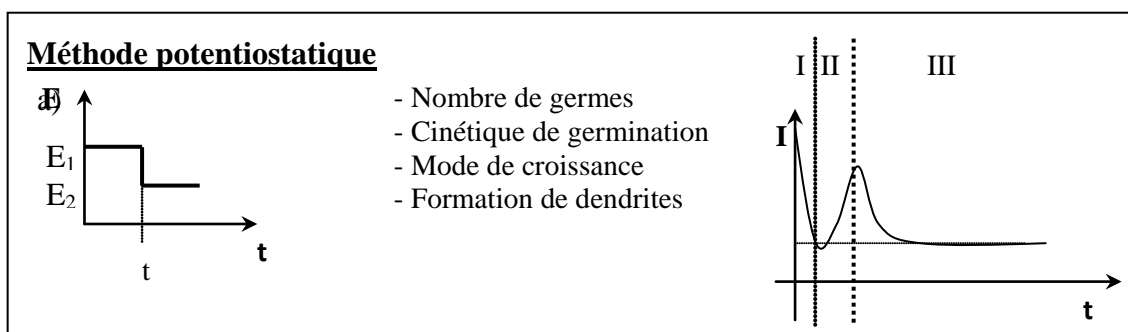
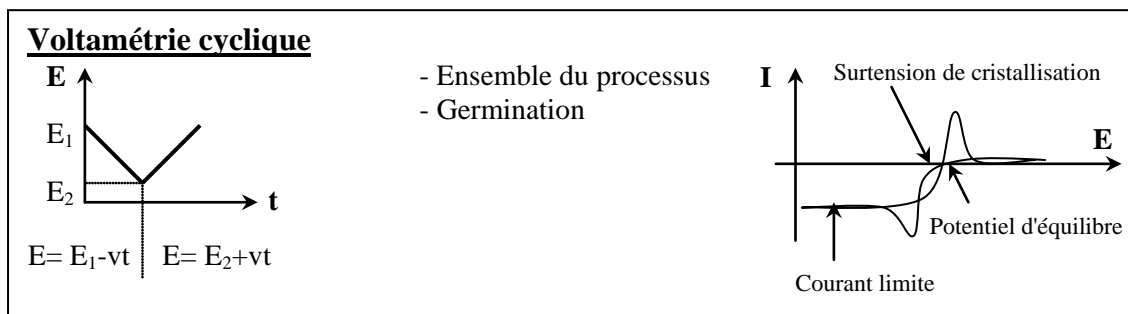
Dans son principe, la chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps, lorsque l'électrode de travail est soumise à un saut de potentiel (à une impulsion potentiostatique ou encore à une surtension cathodique). La méthode est performante pour l'étude de la germination d'une nouvelle phase. Une analyse des courbes $i(t)$ à différents potentiels permet d'avoir une connaissance du potentiel le plus approprié pour la croissance de nos couches. La courbe $i(t)$ donne accès à la vitesse de réaction électrochimique. La méthode permet aussi d'obtenir des informations sur l'analyse des différents processus réactionnels concurrents.

La valeur du potentiel E_1 est choisie cathodique par rapport au potentiel de corrosion du substrat et anodique par rapport au potentiel de réduction des espèces électroactives. La valeur du potentiel E_2 et la durée t de la polarisation sont fixées en fonction de la réaction cathodique étudiée [14]. Le graphe obtenu est appelé transitoire courant/temps (Fig. III.3.b). La partie (I) de ce transitoire correspond à la charge de la double couche ainsi qu'à la formation des premiers germes. L'augmentation du courant (II) correspond à la croissance des germes formés précédemment (cas de germination instantanée) ou à la formation et la croissance de nouveaux germes (cas de germination progressive). La partie (III) correspond à la diminution du courant vers sa valeur stable qui est le courant limite.

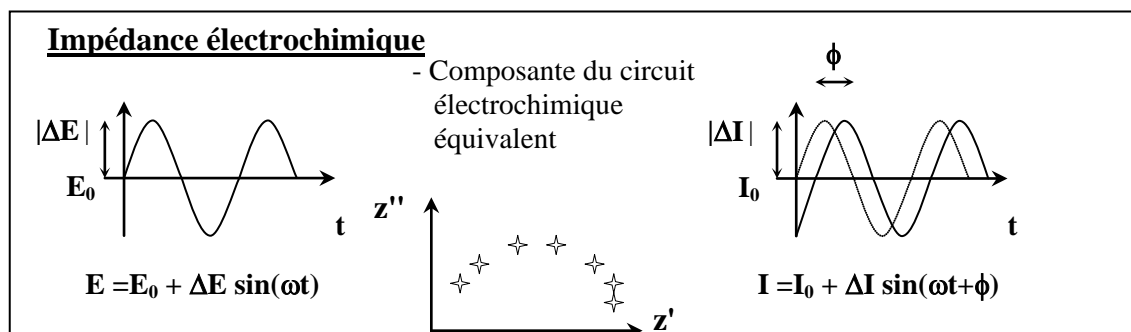
I.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Durant ce travail, la technique de mesure d'impédance électrochimique a été utilisée dans le but de caractériser les revêtements. Le dispositif expérimental utilisé est constitué par une cellule classique à trois électrodes. Les revêtements sont étudiés en solution de chlorure de sodium à 3% en poids. La durée d'immersion, avant le début de l'expérience, est fixée à **une heure** afin d'obtenir un quasi état stationnaire. Le diagramme d'impédance est obtenu en utilisant le mode potentiostatique avec une amplitude de la perturbation de 10 mV autour du potentiel de corrosion. La gamme de fréquences est de 10 kHz à 10 mHz, avec 60 points.

A partir de ces mesures et en considérant que le comportement électrique d'une cellule électrochimique peut être modélisé par un circuit électrique, nous pouvons caractériser l'interface. Cette partie de modélisation est effectuée à l'aide du logiciel Frequency Response Analyser (FRA) de l'Autolab.



b)



c)

Fig. I.3 : Principe des méthodes électrochimiques.

I.2.4 Conditions d'élaboration expérimentales

Les dépôts ont été préparés à température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), le pH était compris entre 6 et 7 et la conductivité entre 24 et 43 mS/cm. L'ion Cu^{2+} libre est stable pour des $\text{pH} < 5$, selon le diagramme de Pourbaix (Annexe I). Au-delà de cette valeur il s'oxyde d'où la nécessité de le complexer.

La vitesse de balayage pour les tracés des voltacycliques était de 10 mV/S et la rotation de l'électrode était de 500 rpm, dans le cas de substrats filetés adaptés à l'électrode Tacussel, mais dans le cas de plaques en acier, la solution était agitée avec un barreau magnétique. Tout au long de notre étude on a travaillé dans un milieu étanche au même temps désaéré avec un gaz inerte N_2 .

Tableau I.1 : Valeurs de pH et de conductivité des différents bains.

| Bains | pH | Conductivité (mS/cm) |
|--------------|-----------|-----------------------------|
| 1 | 6.95 | 40.8 |
| 2 | 6.28 | 43.0 |
| 3 | 6.77 | 39.4 |
| 4 | 5.95 | 23.8 |
| 5 | 6.66 | 38.9 |
| 6 | 6.84 | 39.1 |
| 7 | 6.89 | 39.9 |

I.3 Méthode non-électrochimique

I.3.1 Analyse morphologique

L'analyse morphologique de l'état de surface des dépôts a été effectuée au microscope électronique à balayage (MEB).



Fig. III.4 : Microscope électronique à balayage (MEB).

I.3.2 Mesure d'épaisseur

Pour évaluer l'épaisseur du dépôt, la méthode la plus simple est la **double pesée** (différence de masse). Une autre méthode consiste à faire une **coupe transversale** du dépôt puis un enrobage, un polissage et enfin une observation micrographique de la tranche.

Ces méthodes donnent une information strictement ponctuelle (coupe transversale) ou moyenne (différence de masse).

Chapitre II

Résultats, discussions et interprétations

Ce chapitre sera consacré aux résultats des différentes études électrochimiques effectuées sur nos échantillons : étude cinétique (voltamétrie cyclique et chronoampérométrie), étude gravimétrique, observations au microscope électronique à balayage et étude du comportement à la corrosion.

II.1 Etude cinétique

L'étude cinétique à partir d'une solution contenant plusieurs espèces électroactives est très complexe. Dans le cas du bain utilisé pour préparer les alliages cuivre-zinc, plusieurs réactions électrochimiques peuvent intervenir: la réduction des ions cuivre et zinc et l'évolution de l'hydrogène. L'étude globale ne peut se faire qu'après une étude séparée des composants. Il n'est pas possible de séparer la réduction des espèces métalliques de la réaction d'évolution de l'hydrogène, par contre l'évolution de l'hydrogène, et l'influence de l'ajout d'additif sur cette réaction, peuvent s'étudier séparément. Nous étudions successivement l'influence de l'additif sur l'évolution de l'hydrogène, c'est à dire à partir d'une solution ne contenant que l'acétate, puis les bains cuivre et zinc, et enfin le bain cuivre plus zinc.

II.1.1 Etude de l'évolution de l'hydrogène

Afin de pouvoir caractériser la réaction en polarisation cathodique : l'évolution de l'hydrogène sur le substrat d'acier, le bain choisi est celui ne contenant pas d'ions métalliques (bain 7).

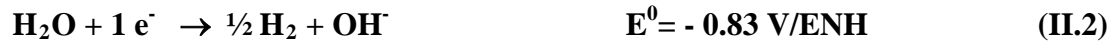
- **Etude en voltamétrie cyclique**

Pour mettre en évidence les différentes étapes réactionnelles pouvant se produire lors d'électrodéposition, l'étude voltampérométrique est une étape incontournable.

La figure II.1 présente le voltamogramme effectué sur le carbone vitreux dans le bain citrates contenant des additifs, en absence des ions métalliques (bain 7). Le balayage aller du voltamogramme présente, dans une première étape, une zone de plateau de courant à partir de -0.2 jusqu'à -1.35 V/ECS, est attribuée à la réduction du proton (réaction concurrente dans notre système) :



Le changement de pente qui suit, correspond à la réduction de l'eau :



Le potentiel d'équilibre électrochimique théorique est de -0.655 V/ECS, calculé à partir de :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.06 \text{ pH} - 0.224 \quad (\text{II.3})$$

L'augmentation rapide de la densité de courant cathodique à -1.35 V/ECS, met en évidence la très grande surtension de d'évolution de l'hydrogène sur Cv, qui est plus faible sur un substrat en acier. On observe ainsi, un fort dégagement d'hydrogène, qui engendre des fluctuations de la densité de courant. Le palier de réduction est probablement le résultat du blocage des sites actifs par adsorption des additifs [14]. Au retour, la branche cathodique coupe l'axe des potentiels à -0.25 V/ECS, correspondant au potentiel d'équilibre du système H^+/H_2 .

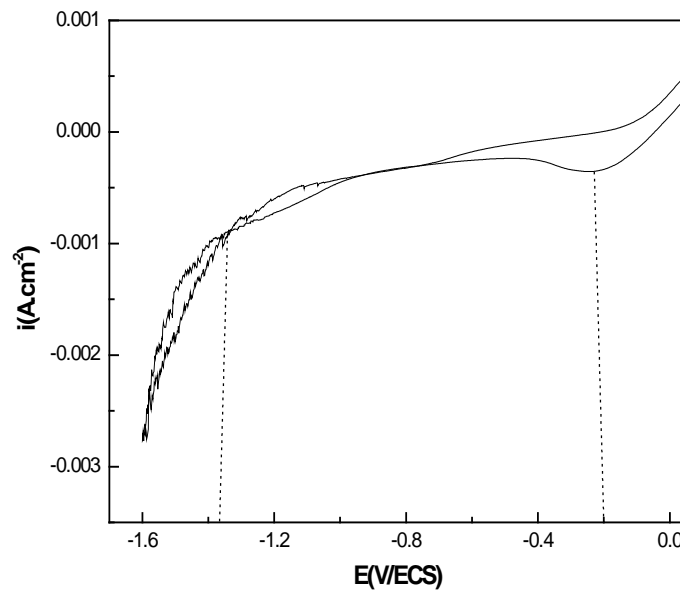


Fig. II.1 : Voltamogramme de l'évolution de l'hydrogène sur Cv.

Chroampérométrie : Polarisation potentiostatique

La figure II.2 présente le transitoire Intensité-temps obtenu dans le bain citrate en absence des ions métalliques, zinc(II) et cuivre(II) (bain 7), au potentiel de - 1.4 V/ECS sur l'acier. Cette valeur du potentiel imposé est très négative par rapport au potentiel d'équilibre, déterminé à partir de la voltacyclique donnant ainsi une densité de courant cathodique importante ($i_c = - 13 \text{ mA.cm}^{-2}$). Des fluctuations sont observées sur le transitoire suite à la forte décharge des ions H^+ .

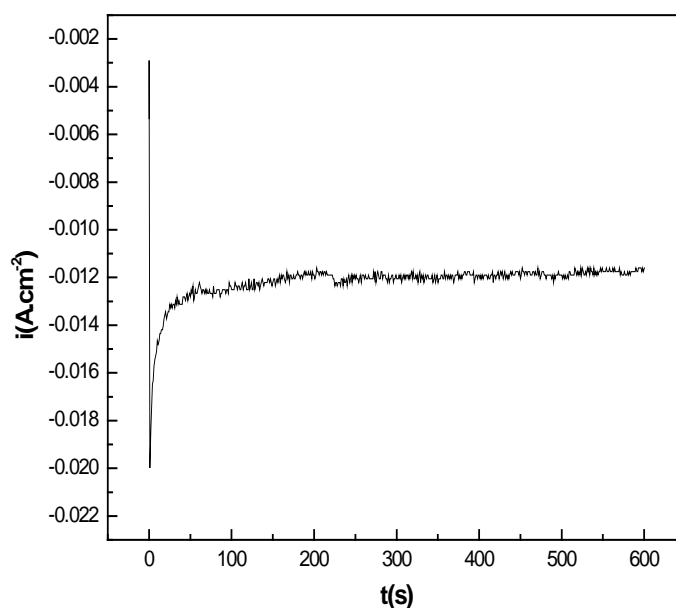


Fig. II.2 : Transitoire Intensité-temps obtenu dans le bain citrate en absence des ions métalliques (bain 7) à -1.4 V/ECS.

II.1.2 Réduction des espèces zinc

- Étude en voltamétrie cyclique

Cette partie est consacrée à la description et à la comparaison des voltamogrammes obtenus sur carbone vitreux, à 10 mV/s, dans un bain contenant les espèces zinc (bain 5), principale composante métallique du dépôt.

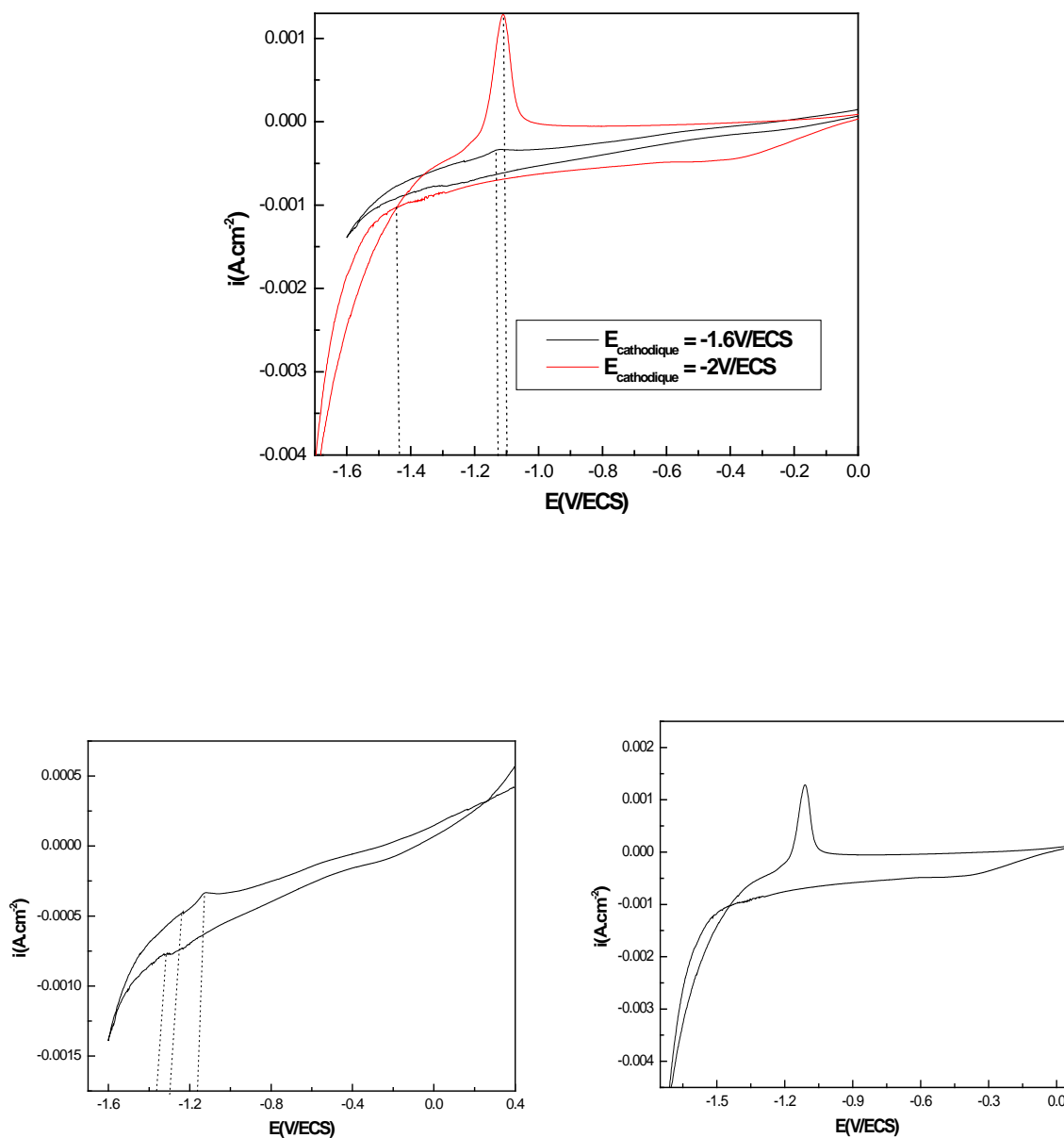


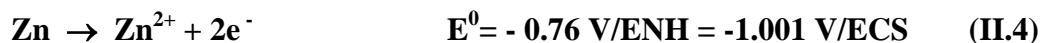
Fig. II.3 : Voltamogramme de la réaction d'oxydoréduction du zinc (bain 5) sur le Cv.
 Voltamétrie cyclique à 10 mV/s.

Deux voltammogrammes sont présentés sur la Fig. II.3 permettant de voir l'effet de la valeur de la borne cathodique. Le voltammogramme à borne cathodique de -1.6 V/ECS est caractérisé, au balayage retour, par l'absence de croisement avec le balayage aller. Cette absence de boucle de germination montre que le dépôt métallique ne se produit pas directement par une germination tridimensionnelle (3D) [14]. Cette borne cathodique ne permet pas l'obtention d'un pic de dissolution anodique mais au contraire un pic de

réactivation cathodique, ce qui a nécessité un tracé avec une borne plus cathodique (- 2 V/ECS), permettant ainsi l'obtention d'un pic anodique dans la même zone de potentiel.

Lors du balayage aller (branche cathodique), en partant du potentiel 0.4 V/ECS, du Cv dans le bain 4, vers des potentiels cathodiques, de -2 V/ECS, le palier de diffusion correspondant à la réduction du zinc est bien défini, allant de -0.4 à -1.45 V/ECS. Le voltamogramme est tracé sur une échelle de courant relativement importante et un agrandissement dans la zone de potentiel de 0 à -1.7 V/ECS, pour des courants inférieurs à 0,5 mA.cm⁻², est effectué pour détecter d'éventuels pics :

- Au-delà de -1.45 V/ECS, on observe un changement de pente. Le dépôt de zinc étant formé, le substrat d'acier n'est plus en contact avec la solution. L'augmentation du courant correspond donc à l'évolution de l'hydrogène sur le dépôt de zinc qui débute pour des potentiels cathodiques par rapport à - 1.45 V/ECS, en accord avec Soto [14].
- Le balayage retour de la courbe du zinc coupe la courbe aller à -1.44 V/ECS
- La courbe retour passe au potentiel à courant nul (potentiel mixte) pour la valeur -1.17 V/ECS, correspondant au potentiel mixte du zinc dans ce bain, et montre ensuite un pic anodique de la dissolution du zinc à -1.10 V/ECS, correspondant à l'équilibre redox du couple Zn(II)/Zn.



- Thermodynamiquement, le zinc se dépose à un potentiel inférieur à ce potentiel. Cependant la présence du palier de réduction à partir de -0.4 V/ECS, de densité de courant plus élevée par rapport au bain sans zinc, indique que le zinc se dépose par un mécanisme de déposition en sous potentiel (UPD) [14].
- Le pic cathodique obtenu au balayage retour à partir de la borne -1.6 V/ECS, ne peut être considéré comme un pic de dépôt de zinc par un mécanisme de déposition en sous potentiel (UPD de zinc). Soto [14] l'a expliqué par l'hypothèse du blocage du dégagement d'hydrogène par l'UPD de zinc. Et durant le balayage retour, la dissolution de l'UPD de zinc (courants anodiques) réactive la réduction de l'hydrogène (courants cathodiques). Le pic anodique devient alors indiscernable car seule la somme des courants est enregistrée. De même, la réaction de réduction d'hydrogène justifie l'absence d'annulation de l'intensité du courant.

- **Etude en polarisation potentiostatique**

La figure II.4 présente les transitoires Intensité-temps obtenus dans le bain citrate en présence (bain 5) et en absence de zinc (bain 7), au potentiel de -1.4 V/ECS, sur une plaque d'acier.

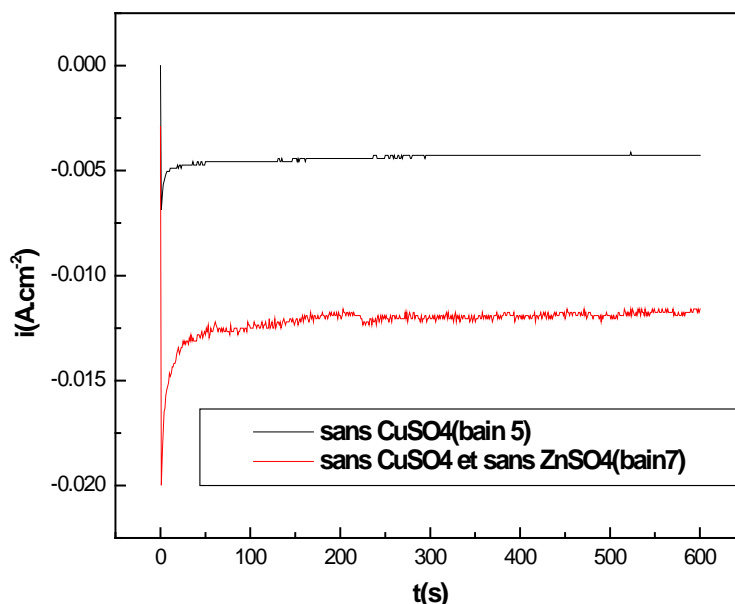


Fig. II.4 : Transitoires Intensité-temps obtenus dans le bain citrate en présence (bain 5) et en absence de zinc (bain 7) sur l'acier à -1.4 V/ECS.

Dans les deux cas les deux tracés présentent la même allure générale. Dès que la polarisation s'établit, le courant augmente rapidement jusqu'à l'établissement d'un courant stationnaire.

La comparaison des deux transitoires, avec et sans zinc, met en évidence le blocage de l'évolution de l'hydrogène par l'introduction du zinc. Si les espèces zinc se déposent en UPD, elles occupent des sites actifs et diminuent le nombre de sites disponibles, et de ce fait, la quantité d'hydrogène adsorbée [14]. On obtient ainsi une densité de courant stationnaire plus faible en présence de zinc, proche de $4.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, tandis qu'en absence de zinc (bain 7), la valeur de densité de courant est proche de $12 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Visuellement ce dépôt a l'aspect miroir (brillant), couvrant, se détache facilement suite à sa très faible adhérence au substrat et s'oxyde rapidement au contact de l'air.

II.1.3 Réduction des espèces cuivre

Le cuivre est le deuxième constituant du bain qui permet de préparer des alliages cuivre-zinc.

- Etude en voltamétrie cyclique

La figure II.5 présente les voltamogrammes obtenus sur carbone vitreux dans un bain citrate en présence (bain 6) et en absence du sulfate de cuivre (bain 7), à la vitesse de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ concernant les valeurs de potentiels de dépôt et de dissolution de Cu (de 0.4 V/ECS à -1.6 V/ECS).

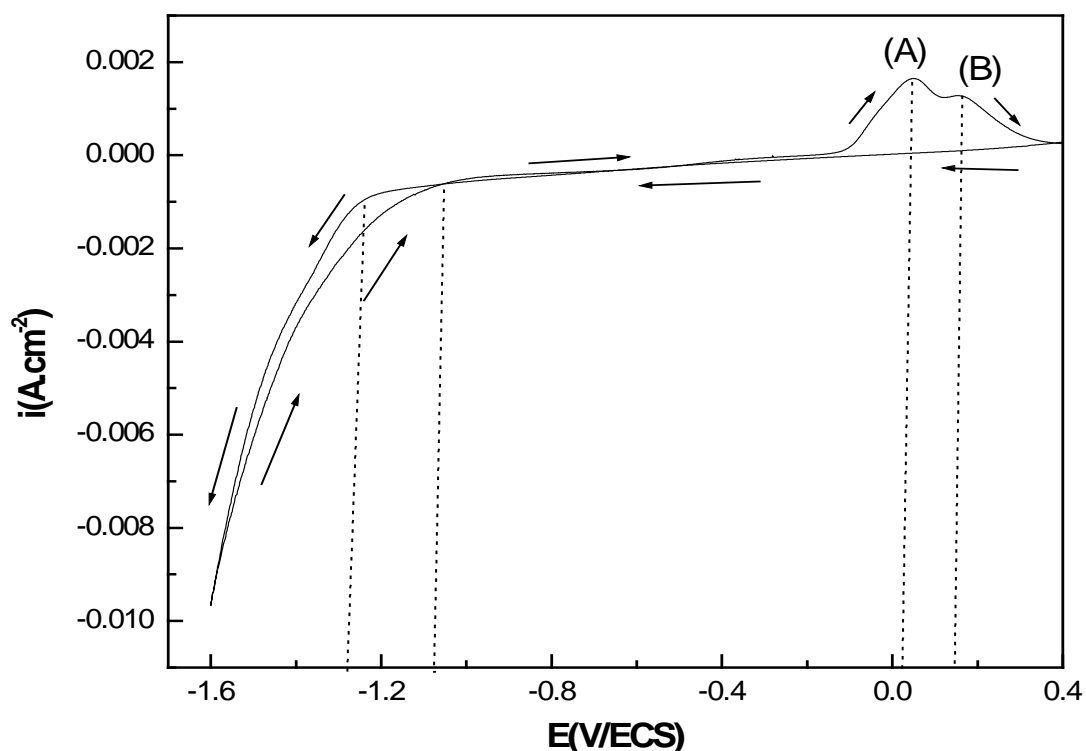


Fig. II.5 : Voltamogramme de la réaction d'oxydoréduction du cuivre (bain 6) sur le Cv.
Voltamétrie cyclique à 10 mV/s .

- A l'aller, on a apparition d'un courant cathodique à partir de -0.05 V/ECS qui augmente faiblement suite à la diffusion du cuivre jusqu'à -1.24 V/ECS , valeur à partir de laquelle on a une augmentation rapide du courant correspondant à la réduction de l'eau sur le cuivre selon l'équation de la réaction (II.2).

- Au retour, pour une densité de courant fixe, la surtension de dépôt est moins importante (plus faible) que celle observée à l'aller, ceci est montré par le croisement à -1.05 V/ECS.
- Le pic de dissolution de cuivre(A), situé à - 0.046 V/ECS correspond à la réaction suivante :



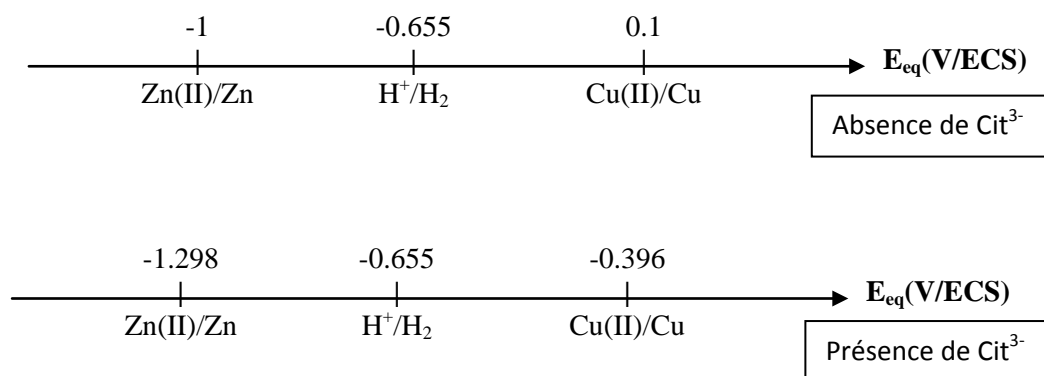
- Le second pic de dissolution du cuivre (B) situé à 0.17V/ECS, correspond à la réaction suivante



- Comme ça peut correspondre, probablement, à la dissolution d'une seconde phase du cuivre:



En résumé, le dépôt du zinc est précédé par l'évolution de l'hydrogène ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.655$ V/ECS), tandis que le dépôt de cuivre précède l'évolution de l'hydrogène ; illustré par les diagrammes suivants, en absence et en présence des citrates (calcul en Annexe II) :



- **Polarisation potentiostatique**

Les transitoires obtenus en présence et en absence d'ions cuivre (bain 6 et 7) à -1.4 V/ECS (Fig. II.6), sur substrat d'acier, présentent la même allure mais avec une densité de courant plus faible en présence de cuivre. Cela indique une forte décharge des ions H^+ inhibée par la réduction des ions cuivre.

Visuellement ce dépôt a l'aspect jaune-rouge, brillant et uniforme et adhérent au substrat.

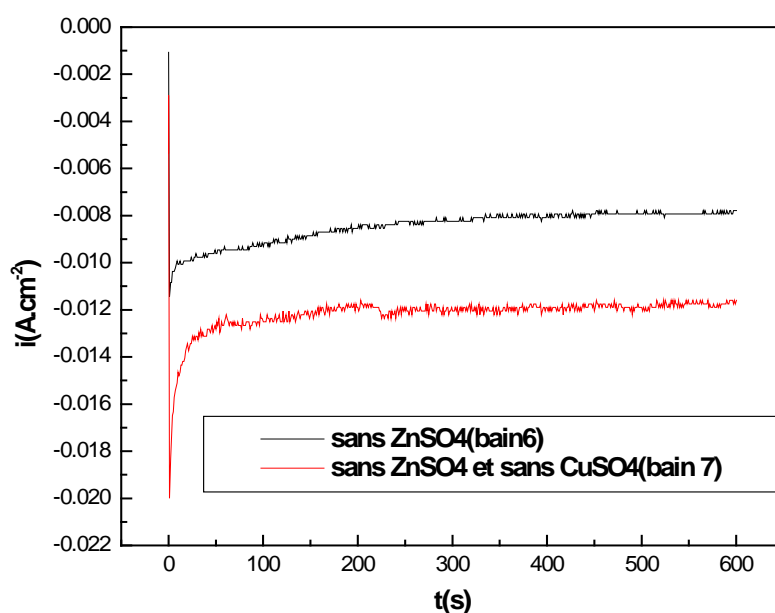


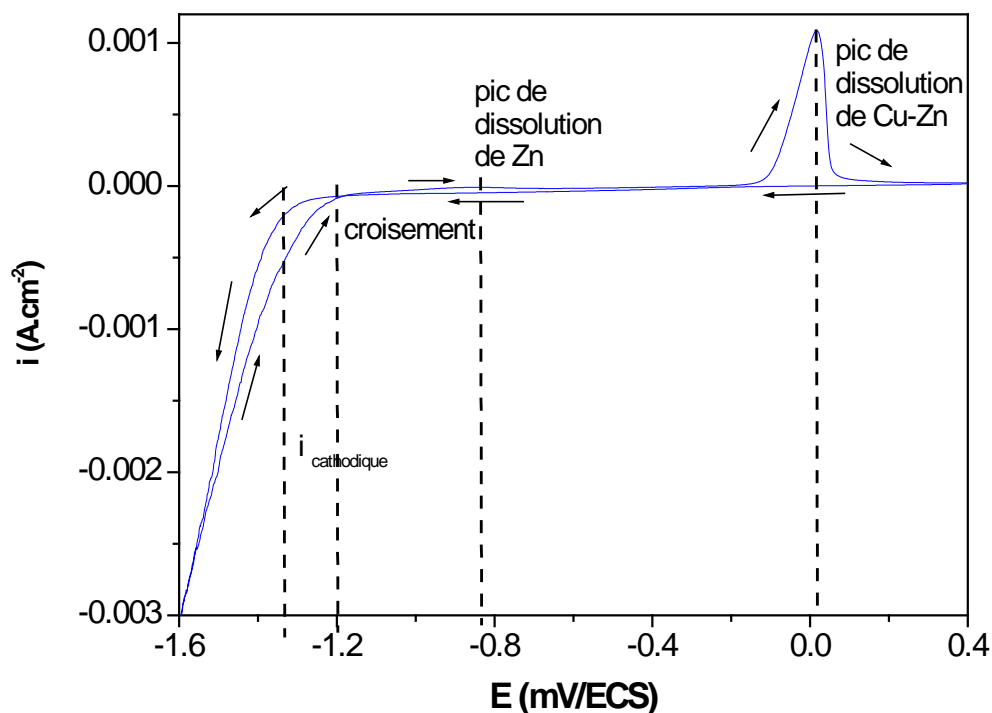
Fig. II.6 : Transitoires obtenus en présence et en absence d'ions cuivre (bain 6 et 7) sur l'acier à -1.4 V/ECS.

II.1.4 Etude du dépôt de l'alliage Cu-Zn

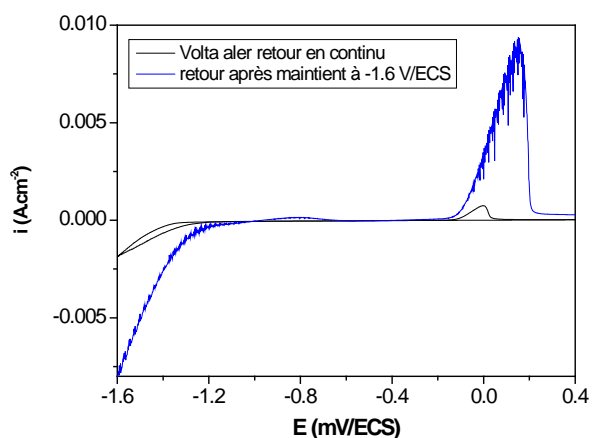
Nous connaissons maintenant les principaux paramètres cinétiques des deux bains contenant les espèces cuivre et zinc. Ces résultats constituent un support pour l'étude du bain de cuivre-zinc en présence et en absence d'additif. La première partie de cette étude suit la même méthodologie en utilisant la voltamétrie cyclique, sur carbone vitreux, et potentiostatique, sur substrat d'acier.

- Etude en voltamétrie cyclique

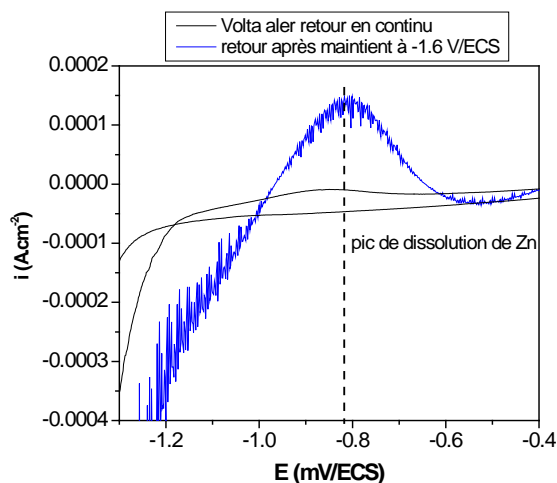
Le voltamogramme du système carbone vitreux dans le bain contenant les deux ions métalliques, Cu(II) et Zn(II) (bain 3), représenté sur la figure (II.7), est obtenue avec un balayage en potentiel effectué à la vitesse de 10 mV/s, cernant les valeurs de potentiels de dépôt et de dissolution des deux métaux (de 0.4 V/ECS à -1.6 V/ECS).



a)



b)



c)

Fig. II.7 : a) Voltamogramme de la réaction d'oxydoréduction de l'alliage Cu-Zn dans le bain 3 sur le Cv. Voltamétrie cyclique à 10 mV/s. b) Courbe retour après un maintien à -1.6 V/ECS pendant 300 s, c) agrandissement du pic de dissolution de Zn.

En partant du potentiel 0.4 V/ECS et en balayant vers des potentiels cathodiques, on distingue les étapes suivantes :

- Courant cathodique à - 1.25 V/ECS, signe de dépôt de cuivre, de zinc et des ions H^+ .
- Croisement de la courbe retour à - 1.18 V/ECS. Ce qui montre que le dépôt se fait d'une manière plus aisée au retour comparativement à l'aller. En effet, le cuivre et le zinc ont besoin d'une surtension pour former leurs premiers germes à l'aller sur le carbone vitreux alors qu'au retour ils se déposent plus facilement sur eux mêmes (phénomène de croissance cristalline).
- Le pic de dissolution simultanée du zinc et du cuivre, qui n'est pas symétrique, se situe à 0.019 V/EC avec une densité de courant proche de 3 mA.cm^{-2} .
- Le balayage retour indique un potentiel à courant nul très proche du potentiel du cuivre avec la présence d'un seul pic anodique. Ce dernier aspect indique que la probabilité de déposer du zinc est très faible et s'il se dépose, il le fait très minoritairement. Dans le cas contraire, son action se résume à occuper les sites électroactifs de l'interface.
- Nous avons choisis d'imposer un maintien suffisamment long (300 s) au potentiel maximum (-1.6 V/ECS), afin de déposer une quantité de zinc suffisante pour observer son pic anodique. Cela nous a donc permis d'obtenir deux pic anodique : le premier apparaît dans la zone du pic de dissolution du zinc, comparé au pic obtenue dans le bain contenant le zinc seul et le second apparaît dans la zone du pic de dissolution de l'alliage cuivre-zinc, d'intensité plus grande, 8.8 mA.cm^{-2} , par rapport au tracés directe (sans maintien).
- Le pic de dissolution du zinc, qui est symétrique, apparaît à - 0.83 V/ECS (Fig. c). Cette dissolution sélective est connue en général dans le cas des alliages (dite corrosion sélective), et particulièrement dans le cas des laitons (dite dézincification). En effet, le zinc se dissout en premier suivit de la dissolution simultanée du cuivre.
- Le carbone vitreux ne permet pas la formation d'un dépôt par des mécanismes autres que la germination et croissance en trois dimensions (3D) [14]. Ainsi sur carbone vitreux, la cristallisation de l'alliage se produit par un mécanisme de germination tridimensionnelle. De plus, cette germination intervient avec une surtension de 1V par rapport au potentiel d'équilibre du système qui est déterminé sur la courbe par le passage au potentiel à courant nul $E_{(i=0)} = -0.2 \text{ V/ECS}$.

- Le changement de pente intervenant aux potentiels cathodiques par rapport à -1.25 V/ECS est la conséquence du démarrage de l'évolution de l'hydrogène sur des cristallites nouvellement formées.

Visuellement ce dépôt a l'aspect jaune d'oré et brillant, couvrant, adhérent au substrat.

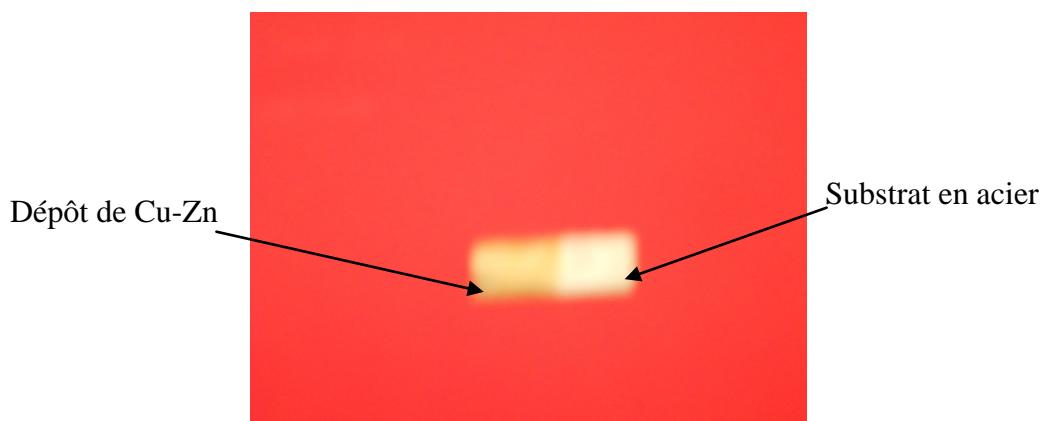


Fig. II.8 : Photographie du dépôt de CuZn sur un acier à partir du bain 3 à -1.4 V/ECS.

II.1.5 Influence de la valeur du potentiel imposé sur le dépôt de Cu-Zn

La figure II.10 présente les chronoamperogrammes de l'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn sur l'acier, à partir du bain 3, pour les valeurs du potentiel, -1.2 , -1.4 et -1.5 V/ECS.

Le transitoire à -1.2 V/ECS est choisit dans la zone de l'intensité du courant limite caractéristique de la réduction des espèces zinc en UPD. Son allure présente une très forte diminution de la densité de courant de réduction et une stabilisation à une valeur proche de -0.441 mA.cm⁻². On peut dire aussi qu'il se dépose très peu de zinc.

Quand le potentiel imposé est cathodique par rapport au potentiel de réduction des espèces zinc, -1.4 et -1.5 V/ECS, les valeurs des intensités mesurées augmentent, en valeur absolue, avec les surtensions imposées, -2.2 et -4.6 mA.cm⁻², respectivement. Ces densités de courant sont supérieures à la densité du courant limite. Dans cette zone de potentiels, toutes les espèces contenues dans le bain sont susceptibles d'être réduites mais avec une augmentation de la probabilité de déposer du zinc. Quand l'intensité du courant est supérieure

au courant limite, la couche diffuse est épuisée en espèces zinc et cuivre car le flux des espèces électroactives contrôle la cinétique. Dans ce cas, la réduction des ions métalliques ne peut plus se faire et la réduction de proton se produit. Les bulles d'hydrogène formées produisent, en se dégageant, une agitation de la solution qui diminue l'épaisseur de la couche diffuse et permettent de réalimenter la proximité de la surface en ions métalliques. Ces transitoires correspondent donc à la co-déposition des espèces cuivre et zinc avec la réduction de proton sur le dépôt de Cu-Zn.

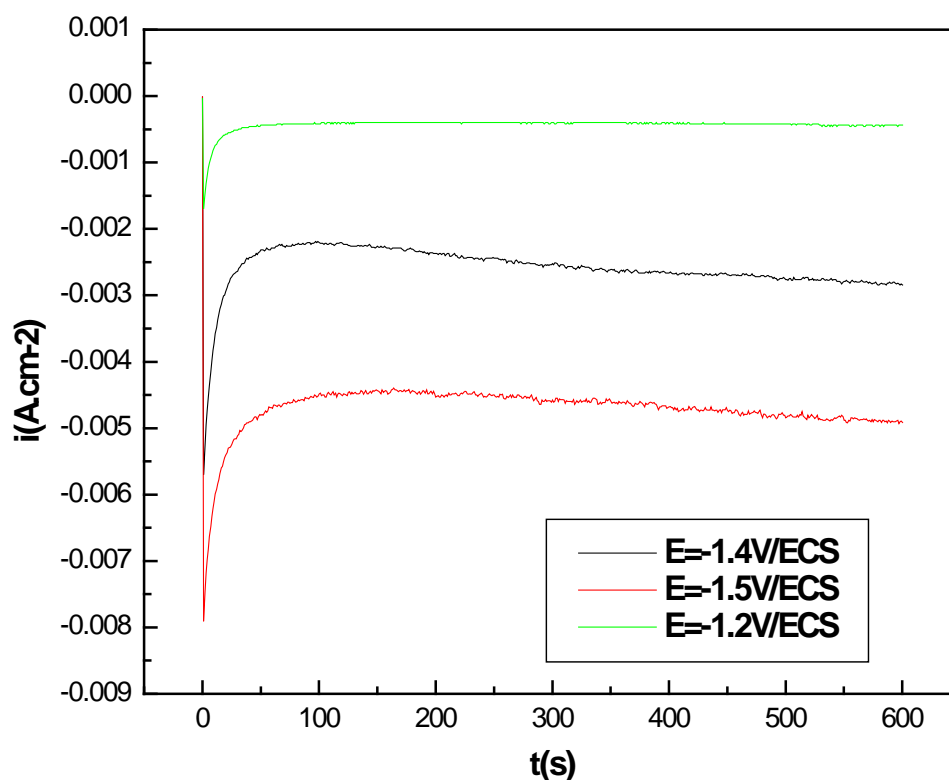
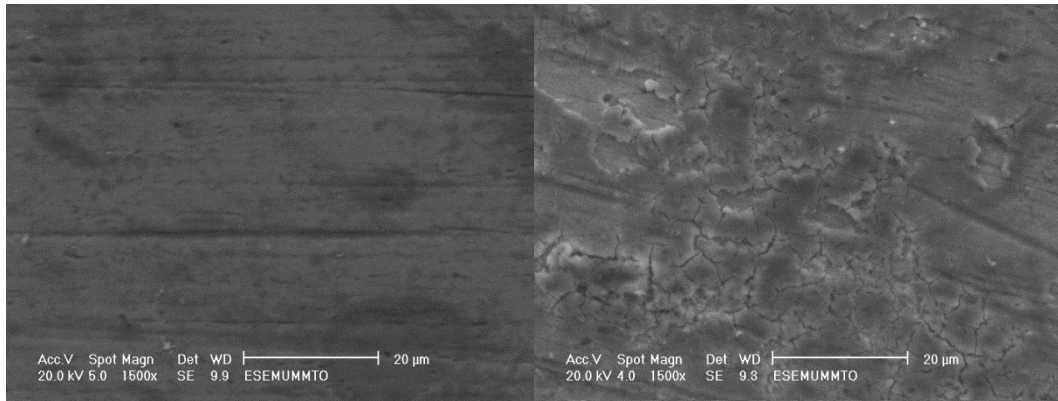


Fig. II.9: Influence de la valeur du potentiel de dépôt sur la réaction d'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn sur l'acier dans le bain 3.

L'observation au MEB des dépôts de Cu-Zn, obtenus à différentes valeurs de potentiels, est présentée dans la figure ci-dessous. Les photos MEB de dépôts de Cu-Zn sur l'acier, sont obtenues à température ambiante, à partir du bain 3 en imposant -1.2 et -1.4 V/ECS pendant 600 s.



-1.2 V/ECS

-1.4 V/ECS

Fig. II.10 : Images MEB de la surface de l'acier revêtu avec Cu-Zn préparé à partir du bain 3, à différentes valeurs de potentiels.

On remarque que le dépôt dépend du potentiel appliqué. En effet, l'image du dépôt réalisé à -1.2 V/ECS présente une couche mince probablement une monocouche homogène épousant la surface du substrat, comparativement à celle réalisé à -1.4 V/ECS qui est une couche plus épaisse, craquelée et fissurée, probablement due à l'évolution des bulles d'hydrogène, diminuant ainsi l'adhérence du dépôt au substrat. Nous suggérons donc une électrodéposition à des potentiels inférieurs à -1.4 V/ECS afin d'éviter la fragilisation par l'hydrogène et augmenter le rendement faradique.

II.1.6 Influence de la concentration des ions zinc sur le dépôt de Cu-Zn

La figure II.11 présente les voltamogrammes de dépôt de l'alliage Cu-Zn obtenus sur Cv à partir des bains 1, 2 et 3, à vitesse de balayage 10 mV/s. La concentration dans les bains augmente dans le sens 3 – 1 – 2 ; bain 3 étant à faible concentration et le bain 2 est le plus concentré.

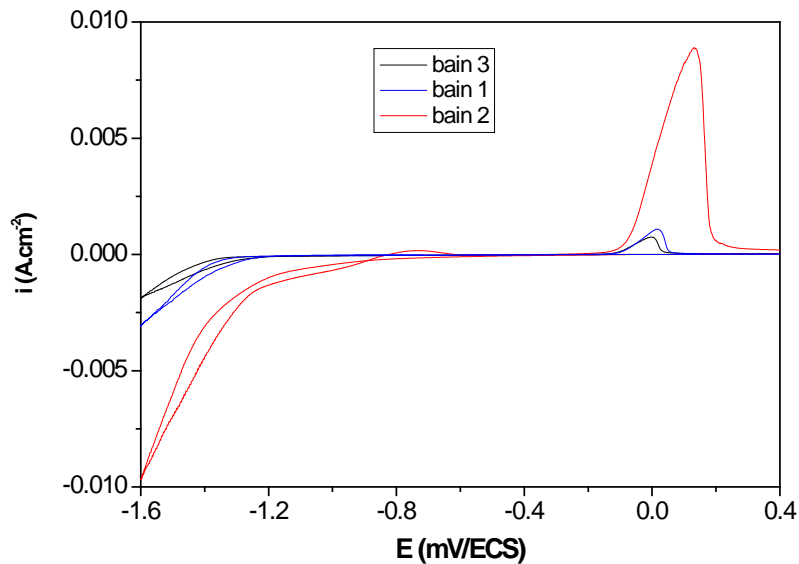


Fig. II.11 : Voltamogrammes de la réaction d'oxydoréduction de l'alliage Cu-Zn pour différentes concentrations des bains sur le Cv. Voltamétrie cyclique à 10 mV/s.

Les densités de courant, les pics anodiques, et les paliers de diffusion augmentent avec l'augmentation de la concentration.

- **Polarisation potentiostatique**

La figure II.12 présente les transitoires de dépôt de l'alliage Cu-Zn obtenus sur l'acier à partir des bains 1, 2 et 3, en imposant -1.4 V/ECS. La concentration dans les bains augmente dans le sens 3 – 1 – 2 ; bain 3 étant à faible concentration et le bain 2 est le plus concentré.

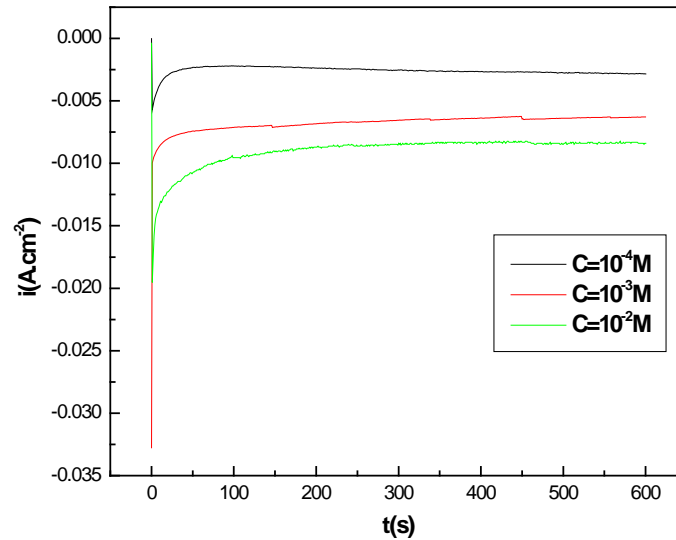
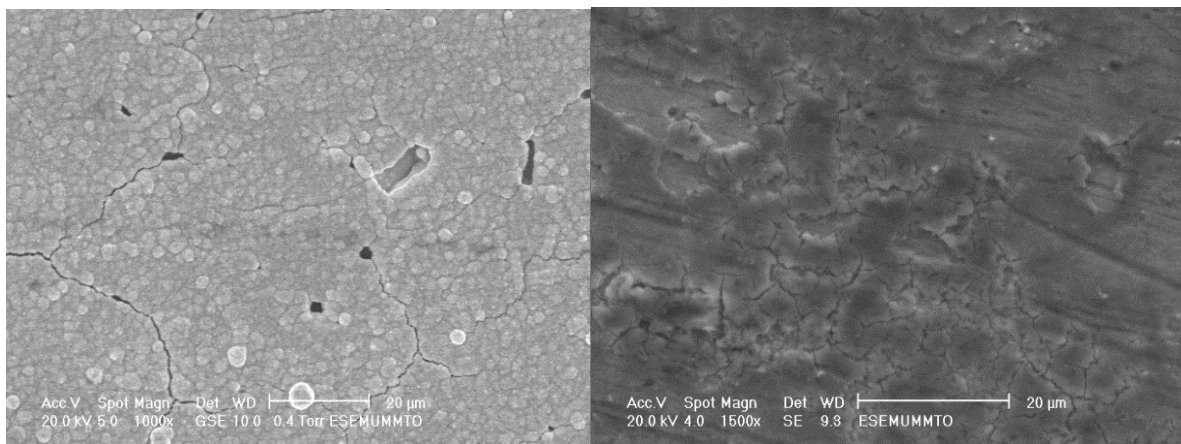


Fig. II.12: Influence de la concentration des ions Zn^{2+} sur le dépôt de l'alliage Cu-Zn sur l'acier. Chroampérogramme à -1.4 V/ECS.

On remarque que la hauteur du palier de courant stationnaire augmente avec la concentration des ions zinc, ce qui peut s'expliquer par le fait que la vitesse de dépôt augmente avec la concentration du bain en espèces électroactives.

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) des dépôts de Cu-Zn réalisés sur l'acier, à partir des bains 2 et 3, est présentée sur les images de la Fig. II.13.



Bain 2

Bain 3

Fig. II.13 : Images MEB obtenues à la surface de l'acier revêtu avec Cu-Zn déposé à -1.4 V/ECS, à partir de différentes valeurs de concentrations en zinc.

L'examen du dépôt réalisé dans le bain 3 (faible concentration) ne permet pas de distinguer les cristallites étant donné leur finesse. Par comparaison des deux images, obtenues dans les bains 2 (concentration élevée) et 3, nous remarquons que l'image de Cu-Zn déposé à partir du bain 2, présente une couche plus épaisse, en accord avec les résultats de la chronoampérométrie. Cependant, la taille des grains étant assez grande par rapport au dépôt réalisé dans le bain 3, dont la concentration en ions Zn^{2+} est plus faible. Une faible concentration est donc plutôt à conseiller afin d'obtenir des dépôts à grains fins et brillants.

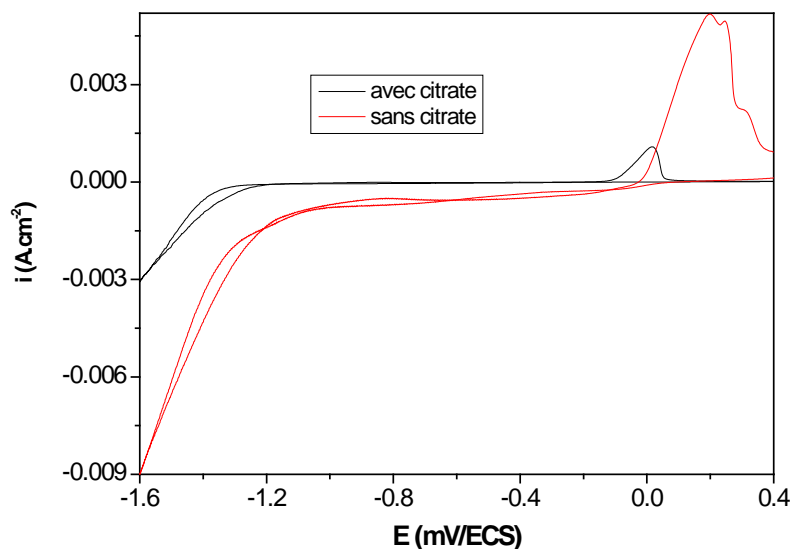
II.1.7 Effet des citrates sur le dépôt de Cu-Zn

- **Etude thermodynamique**

Le calcul des potentiels d'équilibre à partir de la loi de Nernst, présenté en Annexe II, permet de conclure que l'agent complexant, Cit^{3-} , fait rapprocher les potentiels des deux couples redox, permettant leur codéposition.

- **Voltamétrie cyclique du dépôt de l'alliage Cu-Zn**

Sur les voltamogrammes du carbone vitreux en présence (bain 3) et en absence (bain 4) des citrates, représentés sur la figure II.14, un balayage cernant les valeurs de potentiels de dépôt et de dissolution des deux métaux (de 0.4 V/ECS à $-1.6V/ECS$), est effectué à vitesse de 10 mV/s.



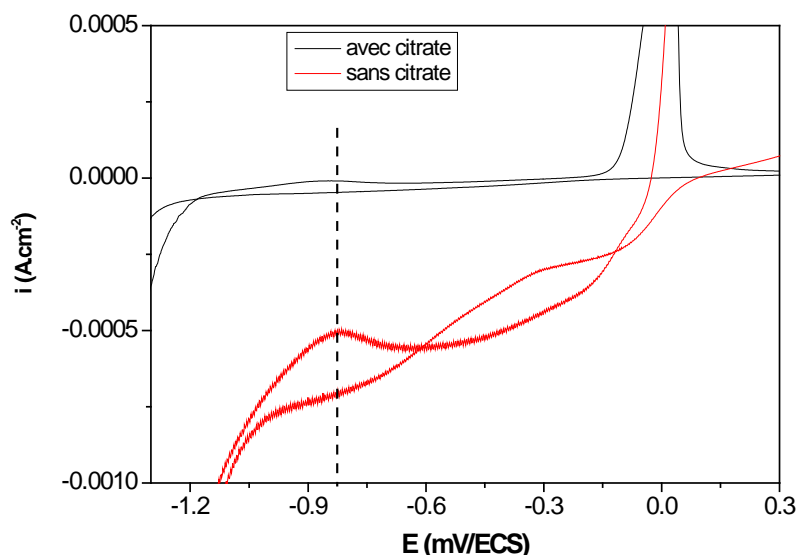


Fig. II.14 : Influence des ions citrates sur la réaction d’oxydoréduction du Cu-Zn sur le Cv. Voltamétrie cyclique à 10 mV/s avec agrandissement.

En présence et en absence des citrates, l’allure des voltamogrammes change, mais conserve des caractéristiques générales qui permettent de les comparer. Les courants qui apparaissent en présence des citrates restent cependant nettement inférieurs à ceux de la courbe sans citrates. L’existence de palier diffusionnel met en évidence le contrôle cinétique par transfert de masse.

En présence des citrates, dès le début de la polarisation, la réduction de l’hydrogène est fortement atténuée. Les citrates jouent le rôle de blocage des sites actifs qui neutralise partiellement la réduction de l’hydrogène, l’UPD du zinc et la réduction des ions métalliques.

Le passage à courant nul des deux balayages retour se fait à un potentiel plus cathodique en présence des citrates et s’apparente plus à un système à dissolution lente ce qui indique que les citrates jouent un rôle d’inhibiteur de corrosion.

L’aspect le plus important du voltamogramme en présence des citrates est la diminution de l’aire du pic anodique lors du balayage retour. En effet, elle peut signifier que les citrates bloquent la réduction des ions métalliques, ce qui semble hypothéquer la possibilité d’obtenir un codépôt de cuivre-zinc. Cependant, l’observation des dépôts montre une amélioration des dépôts en présence de citrates, dépôt brillant et adhérent.

II.1.8 Effet du substrat sur le dépôt de Cu-Zn

La figure II.15 présente les voltamogrammes obtenues sur les substrats en carbone vitreux et en acier dans le bain citrate 3 à la vitesse de 10 mV.s^{-1} . Sur carbone vitreux, aucun courant n'est enregistré jusqu'au potentiel -1.25 V/ECS où se produit une augmentation rapide du courant. La courbe cathodique sur l'acier présente des densités de courant plus élevées à des potentiels plus anodiques. L'évolution de l'hydrogène s'effectue donc à des surtensions cathodiques plus élevées sur Cv.

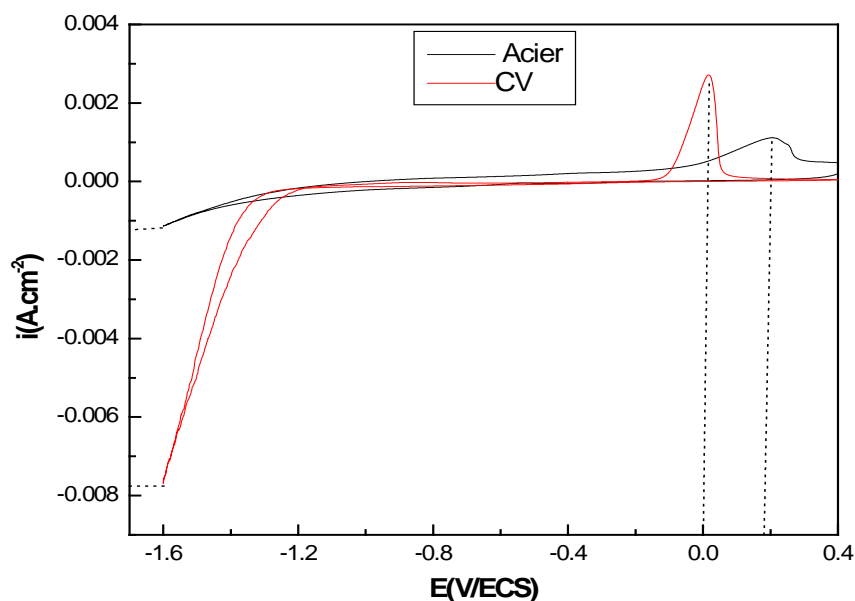


Fig. II.15: Effet de la nature du substrat sur les voltamogrammes de la réaction d'oxydoréduction de l'alliage Cu-Zn dans le bain 3.

La présence d'un pic anodique lors du balayage retour, à 0 et 0.2 V/ECS sur Cv et sur l'acier, respectivement, indique la formation d'un dépôt de CuZn, symétrique et mieux défini sur Cv que sur l'acier, en plus l'acier engendre une réaction parasite, la dissolution du substrat d'acier, rendant ainsi le calcul du rendement impossible, à partir du voltamogramme.

En résumé l'étude cinétique est plus favorable avec un substrat en carbone vitreux.

II.2 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

Le but de l'utilisation de cette technique est de mettre en évidence le processus cinétique des ions métalliques dans le bain citrate et d'exprimer les ordres de grandeur de la résistance de transfert et la capacité du système constitué d'une électrode de carbone vitreux plongée dans le bain citrate pendant 1 heure.

La figure II.16 présente le diagramme d'impédance électrochimique (tracé de Nyquist) de l'électrodéposition du zinc à partir du bain 5 et celle de l'alliage Cu-Zn à partir du bain citrate 1 sur Cv à -1.4 V/ECS. On note la présence de deux seules boucles capacitives : une grande boucle à hautes fréquences caractérisant le phénomène de transfert de charges avec une petite boucle à basses fréquences caractérisant le phénomène de transport des ions métalliques.

La boucle de diffusion du zinc (Fig. II.16.a) est plus grande par rapport à celle obtenue lors du dépôt de l'alliage (Fig. II.16.b), ceci peut être attribué à l'inhibition du dépôt de zinc par le cuivre qui occupe les sites actifs et diminuent la surface active pour le zinc.

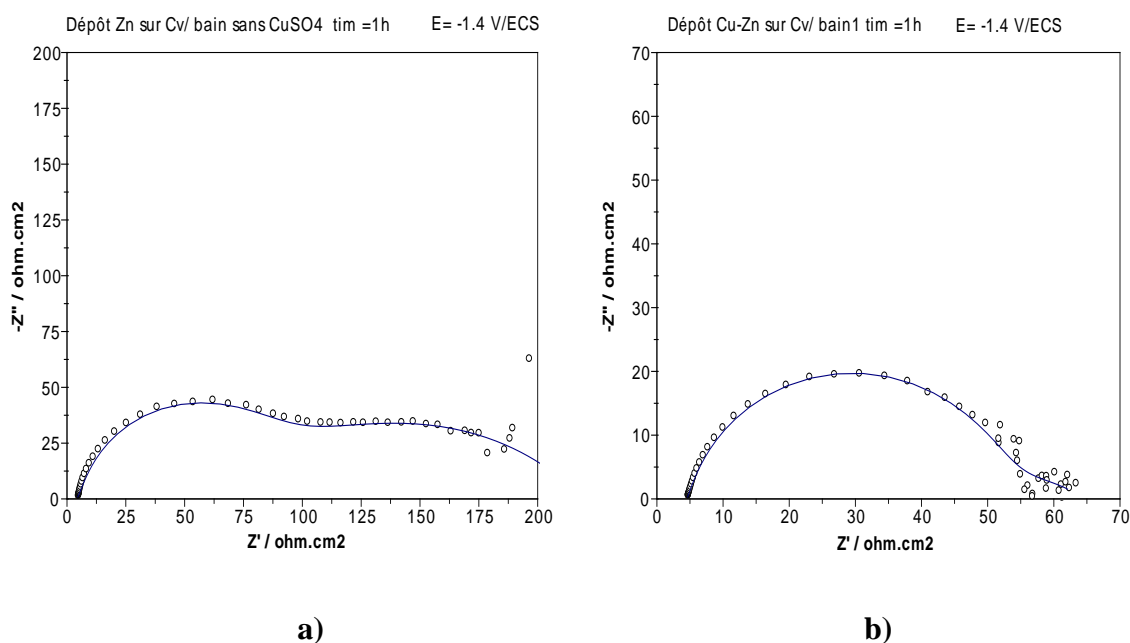


Fig. II.16 : Diagramme de Nyquist de l'électrodéposition du **a)** zinc et **b)** cuivre- zinc sur carbone vitreux, au potentiel -1.4 V/ECS, après 1 heure d'immersion.

En assimilant le diagramme composé de deux boucles capacitives et en considérant un circuit équivalent du type R(RQ)(RQ), on peut ajuster les diagrammes d'impédance afin d'estimer les grandeurs électriques des différents composants du circuit. La figure suivante présente le circuit électrique équivalent utilisé par le logiciel FRA de l'AUTOLAB:

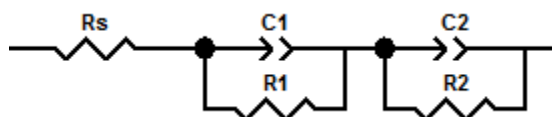


Fig. II.17 : Circuit équivalent utilisé pour simuler les diagrammes de la Fig. II.16.

R_s : Résistance de la solution, R_1 : Résistance du dépôt, R_2 : Résistance de transfert de charge, C_1 : pseudo capacité de dépôt, C_2 : pseudo-capacité de double couche.

II.3 Etude gravimétrique

Les mesures de la masse du dépôt de Cu-Zn, obtenues à partir du bain 3 pour différentes valeurs de potentiel de dépôt durant 600 s, sont présentées dans le tableau II.2. Nous constatons que le dépôt élaboré à -1.4 V/ECS présente la plus grande masse donc un dépôt plus épais et par conséquent un rendement plus grand. Le dépôt à -1.2 V/ECS se fait en UPD du zinc, donc un dépôt d'une monocouche, ce qui fait que l'épaisseur soit faible. Pour un potentiel plus négatif, -1.5 V/ECS, la masse déposée est faible aussi puisqu'une plus grande partie de la densité de courant sert au dégagement de l'hydrogène (faible rendement), ce qui est en accord avec la discussion des résultats des polarisations.

Tableau II.1 : Valeurs des masses des dépôts obtenus sur l'acier à partir du bain 3, à différentes valeurs de potentiel.

| Potentiel (V/ECS) | Surface de la plaque d'acier (cm ²) | $m_{\text{avant le dépôt}}$ (g) | $m_{\text{après le dépôt}}$ (g) | Δm (g) |
|-------------------|---|---------------------------------|---------------------------------|----------------|
| - 1.2 | 0.8 | 1.1382 | 1.1388 | 0.0006 |
| - 1.4 | 1.1 | 1.8190 | 1.8208 | 0.0018 |
| - 1.5 | 1.6 | 1.6057 | 1.6064 | 0.0007 |

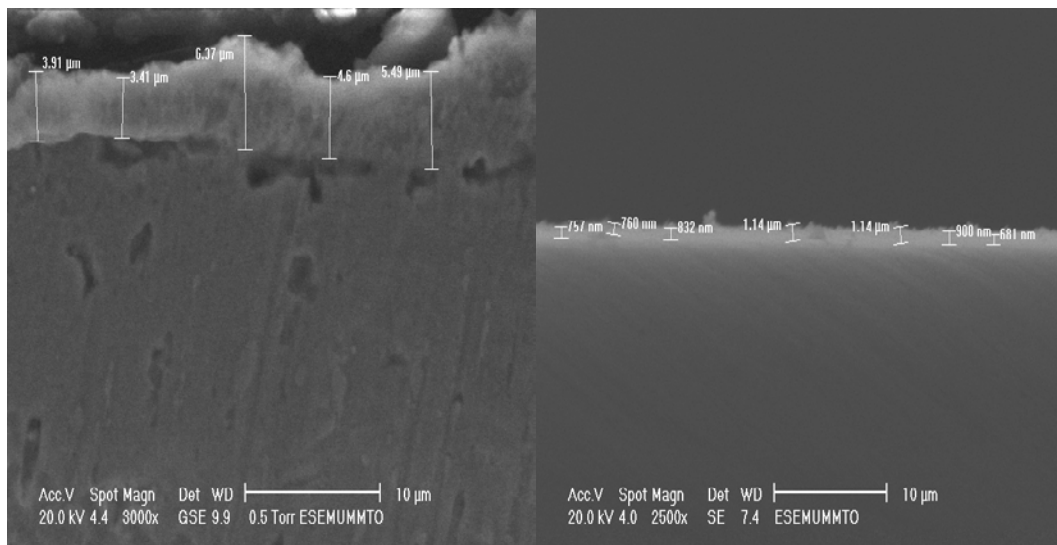
II.4 Détermination de l'épaisseur du dépôt par MEB

Pour déterminer l'épaisseur et la qualité d'un dépôt, l'échantillon d'acier revêtu est enrobé dans une résine, ensuite il est poli mécaniquement au papier abrasif, des deux cotés latérales, et nettoyé dans l'éthanol sous ultrasons puis rincé à l'eau distillé et séché, afin de les examiner au MEB.

Deux dépôts 1 et 2, élaborés dans les mêmes conditions ($E = -1.4$ V/ECS, $t = 600$ s, bain 3), ont été examinés au MEB après une durée d'exposition à l'air avant l'enrobage :

- acier N°1 après une semaine.
- acier N°2 après 24 heures.

La figure ci-dessous présente les coupes métallographiques obtenues au MEB. La valeur de l'épaisseur des dépôts est en fait la moyenne des mesures en divers points de l'échantillon. Cette mesure moyenne n'est pas totalement représentative de l'épaisseur réelle du revêtement car la répartition du dépôt est plus ou moins uniforme en fonction des paramètres d'élaboration.



Échantillon 1

$$e_{\text{moyen}} = 4.756 \mu\text{m}$$

Échantillon 2

$$e_{\text{moyen}} = 0.89 \mu\text{m}$$

Fig. II.18: Micrographie de la coupe transversale du revêtement de Cu-Zn sur l'acier à partir du bain 3, à -1.4 V/ECS et $t = 600$ s.

D'après ces images l'échantillon 2 présente une couche très mince homogène et adhérente, d'une épaisseur moyenne de 0.89 μm comparativement à l'échantillon 1 qui a une couche un peu épaisse mais n'est pas vraiment homogène d'une épaisseur moyenne de 4.756 μm . Nous constatons que l'épaisseur du dépôt augmente avec l'exposition à l'air suite à l'oxydation de la surface. Ce paramètre est à considérer dans le calcul du rendement. Nous suggérons donc l'enrobage rapide des dépôts pour éviter leur oxydation.

II.5 Calcul du rendement d'un bain de codéposition de deux éléments

II.5.1 A partir de la quantité de charge

A partir des voltamogrammes précédents, le logiciel GPES de l'Autolab permet de déterminer les charges cathodique Q_- et anodique Q_+ permettant le calcul du rendement faradique des bains de dépôt selon la relation :

$$r_f = \frac{Q_+}{Q_-} = \frac{Q_{\text{réel}}}{Q_{\text{th}}} \quad (\text{II.8})$$

avec,

$Q_{\text{réel}}$: quantité de charge ayant servi à la réduction du dépôt de Cu-Zn (ou charge anodique),
 Q_{th} : quantité totale de charge utilisée au cours de l'électrolyse (ou charge cathodique).

$$Q_{\text{th}} = I_T \cdot t$$

$$Q_{\text{réel}} = Q_{\text{CuZn}} = Q_{\text{Cu}} + Q_{\text{Zn}} = (I_{\text{Cu}} + I_{\text{Zn}}) \cdot t = (x_1 + x_2) nF$$

avec, x : quantité de matière = m/M

II.5.2 A partir de la masse du dépôt :

$$Q_{\text{CuZn}} = \left(\frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} + \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} \right) nF = m_{\text{CuZn}} \left(\frac{\%_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} + \frac{\%_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} \right) nF$$

sachant que : $m = e \cdot S \cdot \rho$, m : la masse (g), e : l'épaisseur (cm), S : la surface (cm^2), ρ : la masse volumique (g/cm^3).

$$m_{\text{CuZn}} = e_{\text{CuZn}} \cdot S \cdot \rho_{\text{CuZn}}$$

$$\text{et } \rho_{\text{CuZn}} = \rho_{\text{Cu}} \cdot \%_{\text{Cu}} + \rho_{\text{Zn}} \cdot \%_{\text{Zn}}$$

$$\text{ou } \rho_{\text{CuZn}} = \rho_{\text{Cu}} \cdot \%_{\text{Cu}} + \rho_{\text{Zn}} \cdot (1 - \%_{\text{Cu}})$$

$$Q_{\text{CuZn}} = I.t.r_f = m_{\text{CuZn}} nF \left(\rho_{\text{Cu}} \frac{\%_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} + \rho_{\text{Zn}} \frac{\%_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} \right) \quad (\text{II.9})$$

II.5.3 A partir de l'épaisseur déposée :

$$r_f = \frac{e_{\text{CuZn}} \cdot S \cdot F}{I.t} \cdot \left(\rho_{\text{Cu}} \cdot n_{\text{Cu}} \frac{\%_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} + \rho_{\text{Zn}} \cdot n_{\text{Zn}} \frac{\%_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} \right)$$

avec, $n_{\text{Cu}} = n_{\text{Zn}} = n$

$$r_f = \frac{e_{\text{CuZn}} \cdot S \cdot nF}{I.t} \cdot \left(\rho_{\text{Cu}} \cdot \frac{\%_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} + \rho_{\text{Zn}} \cdot \frac{\%_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} \right)$$

$$r_f \cdot i.t = e_{\text{CuZn}} \cdot nF \cdot \left(\rho_{\text{Cu}} \cdot \frac{\%_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} + \rho_{\text{Zn}} \cdot \frac{\%_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} \right) \quad (\text{II.10})$$

avec, $i = I/S$: la densité de courant.

Les calculs de rendement ont pu être effectués à partir de la charge anodique et cathodique à partir de l'équation (II.8). Par contre les équations (II.9) et (II.10), utilisant soit la masse, soit l'épaisseur du dépôt, n'ont pu être utilisées puisque la composition (%) en élément Cu et Zn dans les dépôts, qui devait être obtenues par analyse EDS, n'a pu être obtenue. Les résultats sont présentés dans le Tab. II.3.

Tableau II.2 : Rendements et caractéristiques des dépôts élaborés à -1.4 V/ECS pendant 10 min.

| Bain | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------|----------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| $r_f = (Q_+/Q_-)$ | 0.13 | 0.37 | 0.12 | 0.24 | 0.20 | 0.12 |
| Couleur du dépôt | jaune régulier adhérent | jaune-rouge, brillant | Jaune-or brillant | Jaune-rouge brillant | brillant miroir non adhérent | jaune-rouge, brillant et uniforme |

II.6 Etude du comportement en corrosion du dépôt Cu-Zn

II.6.1 Evolution du potentiel de corrosion

La complexité du processus de corrosion peut être mise simplement en évidence par la mesure du potentiel d'électrode. Un suivi de l'évolution du potentiel d'un échantillon, en fonction du temps d'immersion, donne une première indication sur le comportement du revêtement en situation de corrosion, en reflétant les changements qui peuvent se produire sur l'électrode (dissolution, formation, détachement de produits de corrosion...).

La figure II.20 présente l'évolution du potentiel libre de l'acier nu et revêtu de dépôt de Cu-Zn pour une durée de 1 heure d'exposition dans NaCl à 3% en poids.

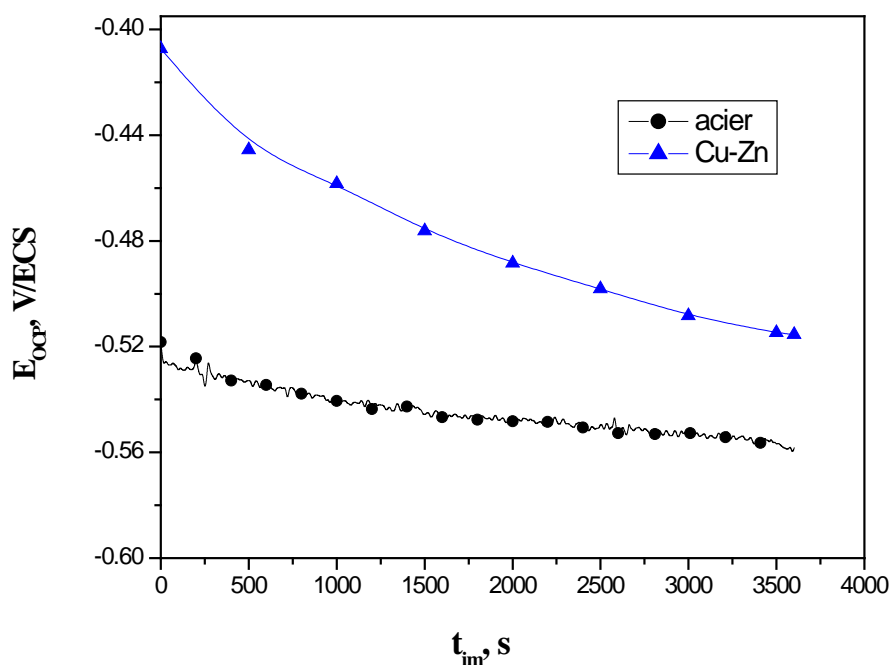


Fig. II.19 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier et du dépôt de Cu-Zn dans NaCl à 3%.

Dès le début de l'immersion l'acier revêtu présente des valeurs de potentiel plus élevées que celle de l'acier nu, bien qu'elles diminuent en suivant l'allure du potentiel de corrosion du substrat, pour se stabiliser à une valeur quasi-stationnaire de l'ordre de -0.52 V/ECS pour CuZn et de -0.56 V/ECS pour l'acier. Une valeur plus noble traduit l'état de protection de l'acier par le revêtement de Cu-Zn.

II.6.2 Etude potentiodynamique

La figure II.20 présente les courbes de polarisation globale, relative au comportement l'acier nu et revêtu de dépôt Cu-Zn, après 1 h d'immersion dans une solution de chlorure de sodium à 3% en poids. La polarisation est appliquée à partir d'une valeur de potentiel cathodique, -400 mV par rapport au potentiel de repos, vers les potentiels anodiques, à la vitesse de balayage de 1 mV/s.

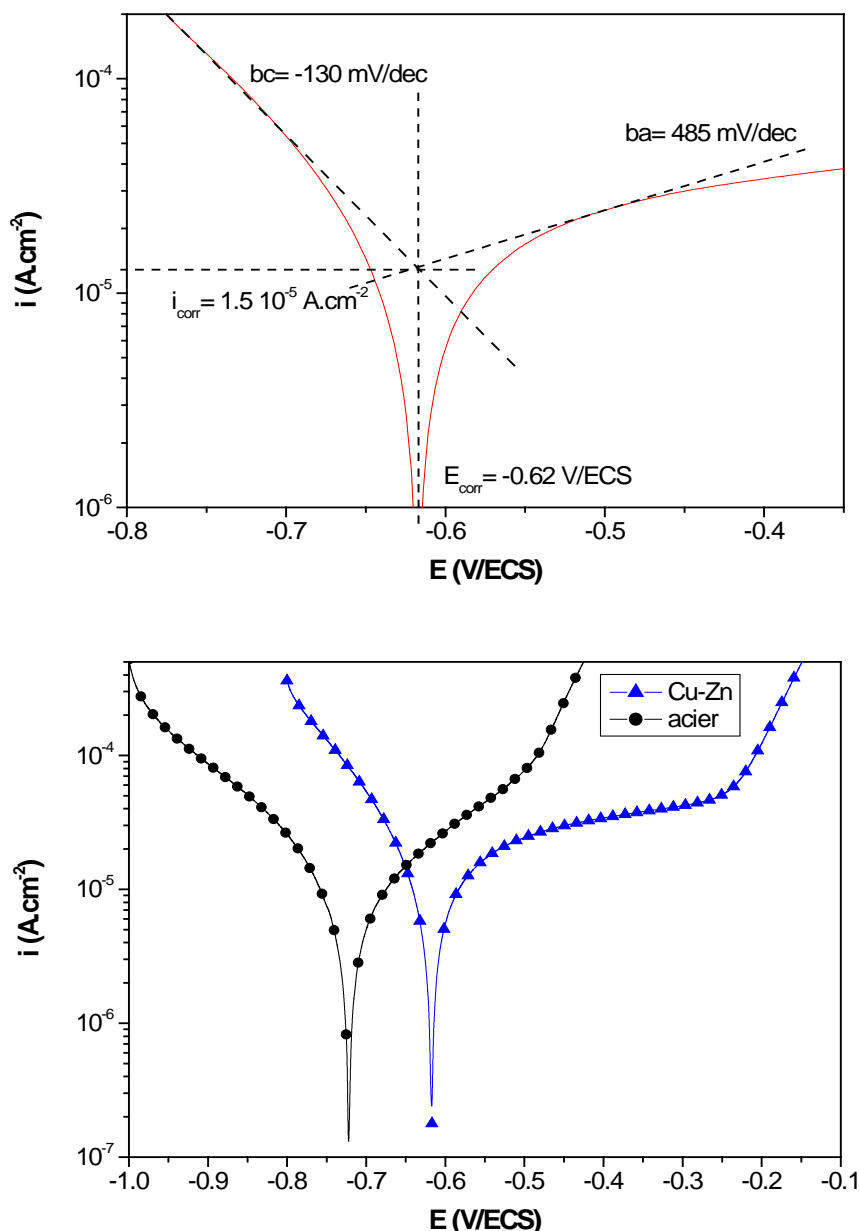


Fig. II.20: Représentation de la détermination des paramètres de Tafel et courbes de polarisation de l'acier nu et protégé avec Cu-Zn après 1 h d'immersion dans une solution de NaCl 3% obtenues à 1 mV/s.

Les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes sont présentées dans le Tableau II. 3.

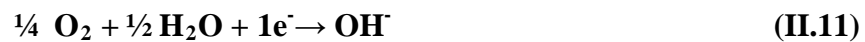
Les courbes de polarisation sont composées de deux branches : l'une cathodique (i_c) et l'autre anodique (i_a). Le potentiel de corrosion se situe à la valeur pour laquelle les deux composantes du courant (anodique et cathodique) sont égales : $|i_c| = i_a = i_{\text{corr}}$. Il correspond à $E_{i=0} = -0.62$ V/ECS.

L'examen de la courbe de polarisation de l'acier revêtu permet de constater que l'allure générale est de type « système passif » et présente un palier de passivation important, donc dans cette zone l'alliage Cu-Zn ne subit pas d'attaque.

- Les mécanismes réactionnels effectués dans le cas d'acier protégé avec Cu-Zn plongé dans Na Cl 3% sont :

Domaine cathodique :

Dans le domaine cathodique, on note une pente de Tafel de -130 mV/dec proche de la valeur théorique (-120 mV/dec), correspondant à la réaction de réduction de l'oxygène :



Contrairement au dépôt de Cu-Zn, l'acier nu dans NaCl présente un léger palier (pente de -200 mV/dec) de diffusion de l'oxygène, suivie d'une augmentation de courant correspondant à la réaction de réduction de l'eau :



Domaine anodique :

Dans le domaine anodique, la dissolution de l'alliage cuivre-zinc dans la solution de NaCl, engendre les étapes suivantes [8] :

- dans un premier temps : dissolution spontanée du zinc, formation d'oxyde de zinc et formation d'oxyde cuivreux Cu_2O :



qui est l'étape de passivation caractérisée par un lent palier de courant de passivation, i_{pass} voisin de $30 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

- Quand la surface est recouverte par le ZnO et le Cu_2O , le CuCl est formé ensuite sur la surface selon la réaction :



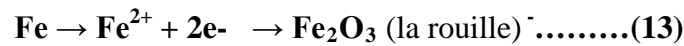
Ce dernier peut se transformer en CuCl_2 selon la réaction :



ou se dissoudre avec la formation du complexe CuCl_2^- :



La courbe de dissolution de l'acier présente des densités de courant plus élevées et passe par un palier de passivation de i_{pass} non bien défini, suite à la formation de la rouille poreuse selon :



Le palier de passivation et la vitesse de corrosion sont plus faibles en présence du dépôt de cuivre-zinc, reflétant ainsi l'effet bénéfique apporté par le dépôt de Cu-Zn.

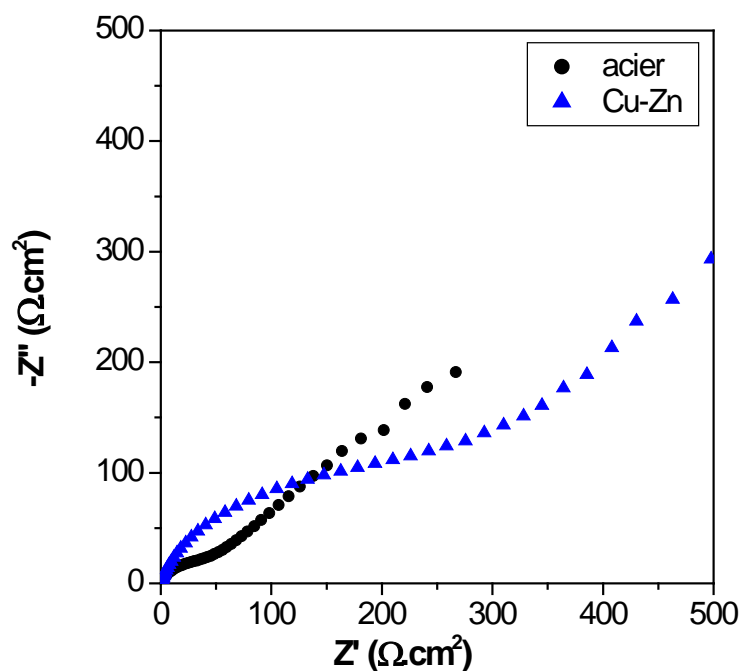
Tableau II.3 : Paramètres électrocinétiques déterminés à partir de la Fig. II.21.

| | $-\mathbf{E}_{corr}$ (V/Ag/AgCl) | $-\mathbf{b}_c$ (mV/dec) | \mathbf{b}_a (mV/dec) | $-\mathbf{i}_{pass}$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) | \mathbf{i}_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) |
|--------------|-------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|--|---|
| Cu-Zn | 0.62 | 130 | 485 | 30 | 15 |
| Acier | 0.72 | 210 | 200 | - | 20 |

II.6.3 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique :

Pour caractériser le dépôt de Cu-Zn en situation de corrosion dans NaCl à 3%, nous avons tracé le diagramme d'impédance électrochimique (Fig. II.21) en imposant une perturbation de 10 mV autour du potentiel de corrosion. Malgré la complexité du comportement du dépôt en corrosion, un diagramme d'impédance peut être obtenu de façon reproductible en fixant la durée d'immersion à 1 heure. On note une seule boucle capacitive haute fréquence, caractérisant le phénomène de transfert de charges, associée à la dissolution du matériau (acier ou dépôt) dans NaCl, suivi d'une droite de pente proche de 45°, caractérisant le processus de diffusion.

Le circuit électrique équivalent proposé dans ce cas est celui présenté en Fig. II.22 et les caractéristiques relevées ont été regroupées dans le Tableau II.4.



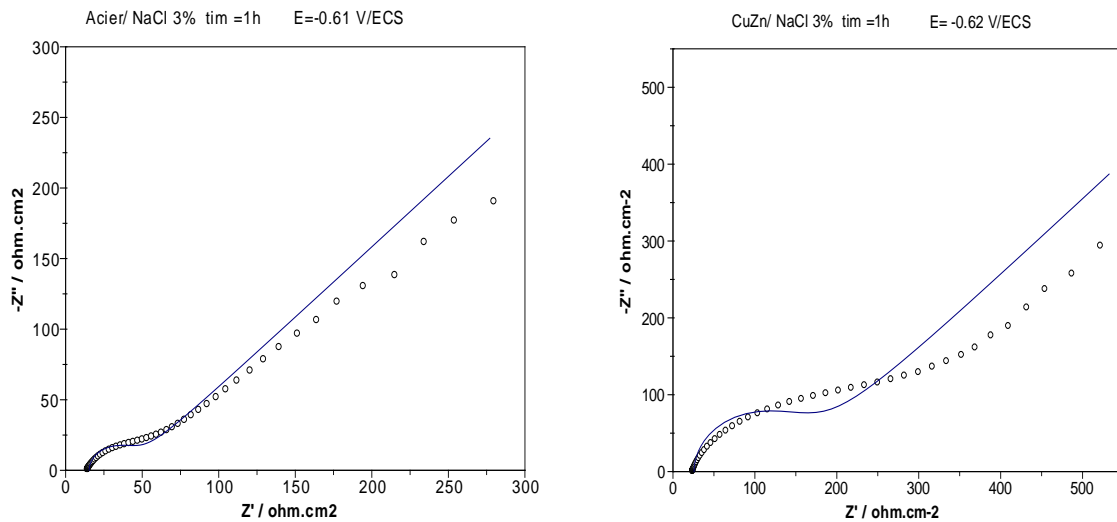


Fig. II.21: Diagramme de Nyquist de l'acier et du dépôt de Cu-Zn dans NaCl 3%, après 1 h de stabilisation au potentiel de corrosion avec la simulation.

En assimilant le diagramme à une simple boucle capacitive suivie d'une droite et en considérant un circuit équivalent du type R_s (résistance de l'électrolyte) en série avec R_{ct} (résistance de transfert de charges) qui est en parallèle avec C_{dl} (capacité de la double couche) qui elle-même en série avec W (impédance de Warburg) :

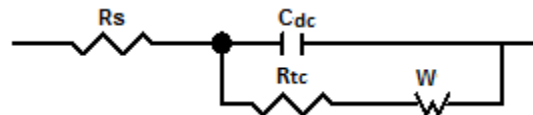


Fig. II.22 : Circuit électrique équivalent proposé pour les spectres d'impédance.

Tableau II.4: Paramètres du circuit équivalent après simulation du diagramme de la Fig. II.21.

| Elément | CuZn | Acier |
|---------------------------------|---------|---------|
| R_s (ohm.cm ²) | 25.8 | 14.45 |
| R_{tc} (ohm.cm ²) | 129.5 | 28.5 |
| C_{dc} (μF.cm ⁻²) | 312.8 | 214.5 |
| W | 0.00733 | 0.01195 |

Les valeurs obtenues montrent une diminution de la résistance de la solution, R_s , en présence de l'acier nu, indiquant une augmentation de la conductivité de la solution entraînée par la dissolution de l'acier, contrairement à l'acier revêtu.

Une augmentation de la résistance de transfert de charge, R_{tc} , en présence du dépôt de Cu-Zn, constitue le critère pour évaluer le comportement du dépôt face à la corrosion. Il est par définition lié à la vitesse de corrosion. De plus il peut être significatif de l'aptitude du revêtement à former une couche de produit de corrosion car la valeur de cette résistance est inversement proportionnelle à la surface du revêtement non couverte par les produits de corrosion.

La valeur de C_{dc} permet de valider la modélisation de l'interface de l'acier par le circuit proposé. En effet, C_{dc} prend des valeurs un peu élevées pour être significative d'une capacité de double couche à l'interface métal-électrolyte. Elle est en général entre 20 et 60 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. En effet cette augmentation est due à la formation de produits de corrosion et de phénomène de diffusion dans les produits de corrosion.

Conclusion générale

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons élaboré des revêtements en alliage binaire Cu-Zn sur acier par électrodéposition à partir d'un bain citrates en passant par l'étude cinétique et leur comportement à la corrosion.

La première partie de ces recherches concerne l'étude cinétique de l'électrodéposition. Pour cela, nous avons commencé par l'étude de l'évolution de l'hydrogène, la réaction parasite, puis le dépôt de zinc seul et cuivre seul, et enfin l'électrodéposition de l'alliage cuivre - zinc.

Les différentes étapes réactionnelles se produisant lors d'une électrodéposition, ont été mises en évidence **par la voltampérométrie cyclique**.

- **L'étude chronoampérométrique** a été effectuée dans chaque bain à -1.4 V/ECS sur un substrat en acier. Elle a montré que :
 - les transitoires, avec et sans zinc, mettent en évidence le blocage de l'évolution de l'hydrogène par l'introduction du zinc.
 - l'allure des transitoires en présence et en absence d'ions cuivre est la même que pour le zinc mais avec une densité de courant plus faible en présence de cuivre, attribué l'inhibition de la décharge des ions H^+ par la réduction des ions cuivre.
- **L'étude de la morphologie** de ces dépôts par la microscopie électronique à balayage (MEB), a montré que l'épaisseur des dépôts augmente avec le potentiel imposé.
- **L'étude de l'effet de la concentration** des ions métalliques a montré que pour obtenir des dépôts à grains fins et brillants il faudra une faible concentration.
- **L'étude de l'ajout des ions citrates** nous a permis de conclure que l'ajout d'additif complexant permet d'avoir un dépôt brillant et adhérent.
- **La spectroscopie d'impédance électrochimique** est une technique qui nous a permis de déterminer le contrôle cinétique par transfert de charge-diffusion durant l'électrodéposition.

- **La caractérisation des revêtements** de cuivre-zinc exposés en corrosion dans NaCl 3%, a montrée que ces dépôts ont une très bonne résistance à la corrosion contrairement à l'acier nu.

Perspectives

- ❖ Nous proposons un suivi du comportement en corrosion en fonction du temps pour les mesures d'impédance électrochimique.
- ❖ L'ajout de l'étain comme troisième élément dans l'alliage Cu-Zn pour augmenter la résistance à la corrosion du dépôt.

Références bibliographies

- [1] Projet de fin d'études, Natacha p. Malou, Etude de la corrosion et maintenance des installations pétrolières de Shell Sénégal: Cas du dépôt de Jetée Nord (2002-2003).
- [2] Document ESDEP (protectrice de l'acier contre la corrosion).
- [3] Mémoire de fin d'étude d'ingénieur en Physique, D. Houali, D. Ait Hammi, Etude de la corrosion d'un acier avec et sans revêtement dans une solution NaCl 3% par différentes méthodes électrochimiques (2003).
- [4] Mémoire de fin d'étude, R.Benziane et H.Chaouche, Etude et élaboration des revêtements métalliques cas du Fe-Ni-Mo (2002).
- [5] Mémoire Licence académique, G. Daha et A. Hadjadja, Mesure des paramètres cinétiques sur une droite de Tafel lors de la corrosion de l'acier X52 dans un milieu acide sulfurique (2009).
- [6] Thèse Magister, L. Babouri, Etude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin (2008).
- [7] Thèse Maitrise, D .Bouzidi, Corrosion et protection cathodique des conduites souterraines, Montréal (2011).
- [8] Thèse Magister, L . Ghilani, Tenue à la corrosion d'un dépôt de chrome électrolytique sur un substrat en acier XC45 (2008).
- [9] [<http://www.ma.auf.org/corrosion/Galva.htm>]
- [10] Thèse de Doctorat, L. Ribeaucourt, Paris 6 (2011).
- [11] Document d'électrochimie, Elèves-Ingénieurs SciGMA, Polytech Grenoble (2003),
<http://electrochimie.minatec.grenoble-inp.fr/CTDnot.pdf>.
- [12] A. Brenner, Electrodeposition of alloys, Vol.I et II, ed. Academic Press New York, (1963).
- [13] Thèse de Magister, B .Benfedda, Influence de l'acide borique et du saccharinate de sodium sur les caractéristiques physicochimiques du dépôt ternaire CoFeCu élaboré par voie électrochimique(2003).

- [14] Thèse doctorat, F. Soto, Electrocrystallisation de revêtements Zinc-Manganèse-Comportement à la corrosion (1998), <http://sotofab.free.fr/index.html>.
- [15] A.J. Bard, R. Faulkner, Electrochimie, Principes, méthodes et applications, Masson (Paris), (1983).
- [16] M. Cote, FORMATION GALVANOPLASTIE, NIVEAU 2 (2009).
- [17] Thèse Doctorat, G. Khadoudj, Nouveaux alliages zinc-terre rares pour des applications anticorrosion : élaborations, propriétés et traitements de surfaces, Université de Lorraine, France (2012).
- [18] Thèse de Doctorat, Rahmouni K, Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : Etude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objet archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce, thèse de doctorat, Université pierre et Marie Curie (Paris 6)-Université IBN Tofail, Maroc (2005).
- [19] P. Zoltowski, On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour, Journal of Electroanalytical chemistry, Vol.443, (1998) 149-54.
- [20] Thèse de Docteur, J. Mallet, de l'université de Reims Champagne-Ardenne (2004).
- [21] G. Barral, B. Le Gorrec, C. Montella, Documents d'Electrochimie, Elèves-Ingénieurs SciGMa, Polytech'Grenoble (2003).

ANNEXE

Annexe I

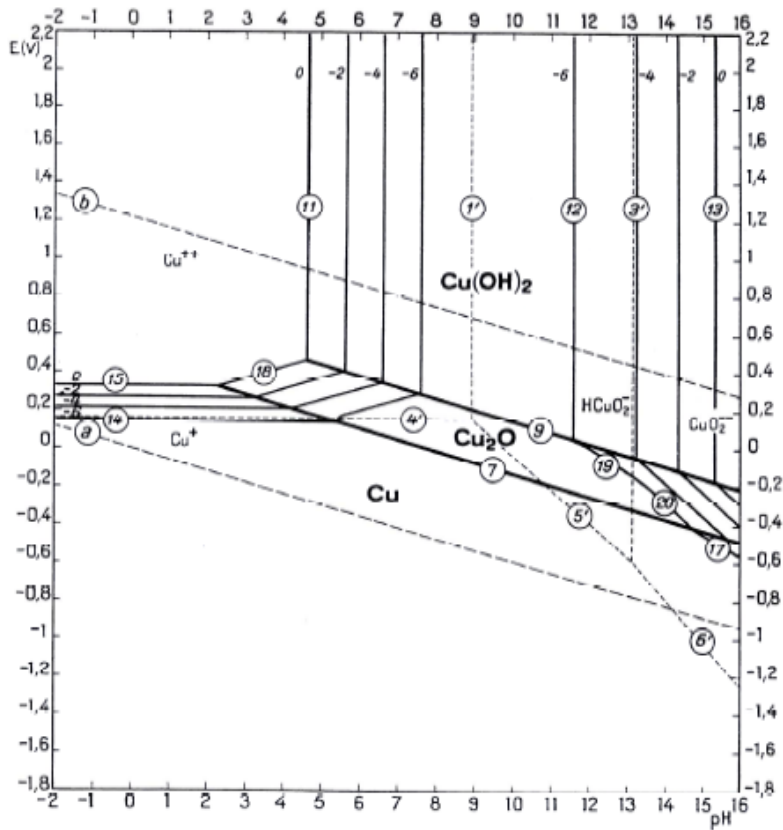


Diagramme potentiel-pH pour le système cuivre / eau à 25°C [Pourbaix].

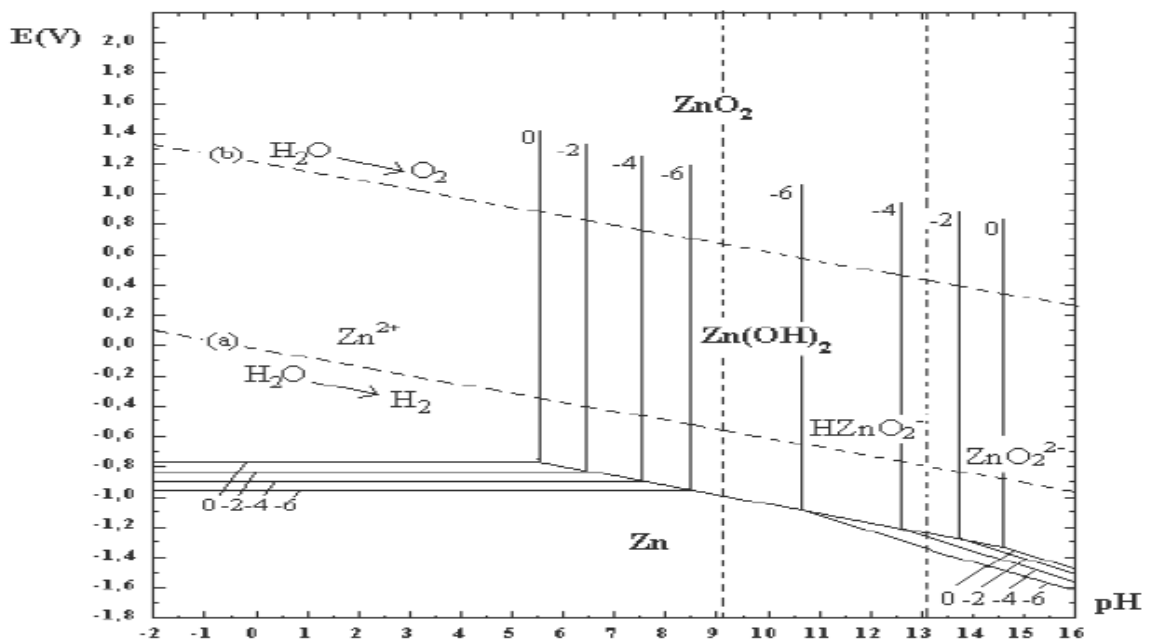


Diagramme potentiel-pH pour le système zinc / eau à 25°C [Pourbaix].

Annexe II

Les constants de stabilité des complexes Zn-Citrate et Cu-Citrate sont 4.45×10^7 et 1.62×10^{14} , respectivement [L.T. Farias, A.S. Luna, D.C.B. Lago, L.F. Senna, *Mater. Resear.* (11) (2008) 1. J. Lurie, *Handbook Analytical Chemistry*. Moscou: Mir Publishers; (1978)].



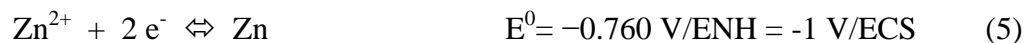
Il est rapporté que les espèces électroactives sont $[\text{ZnCit}]^-$ et $[\text{CuCit}]^-$. D'où les réactions électrochimiques, correspondants à la réduction de chaque métal sont:

Pour le zinc :



Le potentiel d'équilibre est donné par l'équation de Nernst (4) pour la réaction (5):

$$E_{\text{eq}} = E^0_{\text{Zn(II)/Zn}} + 0.03 \text{Log}([\text{Zn}^{2+}]) \quad (4)$$



Selon la réaction (3) la concentration des ions zinc est :

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{ZnCit}]^-}{\beta[\text{Cit}^{3-}]} \quad (6)$$

L'équation (4) devient:

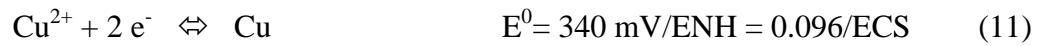
$$E_{\text{eq}} = E^0_{\text{Zn(II)/Zn}} + 0.03 \text{Log}(1/\beta) + 0.03 \text{Log}(\frac{[\text{ZnCit}]^-}{[\text{Cit}^{3-}]}) \quad (7)$$

D'où, $E_{\text{eq}} = -1.298 \text{ V/SCE}$

Et pour le cuivre, Chassaing *et coll.* [E. Chassaing, K. V. Quang, R. Wiart, *J. Appli. Electrochem.* (16) (1986) 591] ont proposé que la décharge du complexe cuivre-citrate dans le bain citrate se produit selon:



Le potentiel d'équilibre est :



$$E_{\text{eq}} = E^0_{\text{Cu(II)/Cu}} + 0.03 \text{ Log}([\text{Cu}^{2+}]) \quad (12)$$

La concentration du cuivre est donnée par :

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{CuCit}^{-}]}{\beta'[\text{Cit}^{3-}]} \quad (13)$$

L'équation (12) peut être réécrite comme:

$$E_{\text{eq}} = E^0_{\text{Cu(II)/Cu}} + 0.03 \text{ Log}(1/\beta') + 0.03 \text{ Log}([\text{CuCit}^{-}]/[\text{Cit}^{3-}]) \quad (14)$$

$$\text{d'où } E_{\text{eq}} = - \mathbf{0.3963 \text{ V/ECS}}$$