

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

**Effet du substrat sur la dissolution d'un dépôt de CuZn élaboré
par électrodéposition**

Présenté par : **BELDI Ouissam & CHERFAOUI Lyna**

Soutenu publiquement, le **09/07/2018,** *devant le Jury composé de :*

Mr Abdelaziz Kadri	Professeur	UMMTO	PRESIDENT
Mme Dalila Boughrara-Mohellebi	MCA	UMMTO	ENCADREUR
Mme Baya Benfedda-Mellil	MCA	UMMTO	Co-ENCADREUR
Mr Salem Boudinar	MCB	UMMTO	EXAMINATEUR

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de **Physique et Chimie des Matériaux (LPCM)** de l'Université Mouloud Mammeri. Il a été dirigé par Madame **MOHELLEBI** née **BOUGHRARA Dalila**, Maitre de conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, à qui on adresse notre profonde reconnaissance pour l'aide et le soutien qu'elle nous a apporté en vue de concrétiser ce travail. Qu'elle trouve ici toute notre estime et notre profonde gratitude.*

*On souhaite également remercier notre Co-promotrice Madame **MELLIL** née **BENFEDDA Baya**, Maitre de conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, pour son aide si précieuse et ses conseils pertinents. Qu'elle trouve ici l'expression de notre reconnaissance et de notre profond respect.*

*Nos remerciements les plus sincères vont à Monsieur **KADRI Abdelaziz**, Professeur émérite à l'Université de Tizi-Ouzou, pour son accueil, son encouragement, de même pour nous avoir fait l'honneur de présider notre jury.*

*On adresse notre profonde gratitude à Monsieur **BOUDINAR Salem**, Maitre de conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, pour les images MEB ainsi que pour sa gentillesse, sa constante disponibilité et ses conseils qui se sont toujours avérés utiles tout au long de ce travail. Nous le remercions également d'avoir accepté d'examiner notre travail.*

*On voudrait également exprimer toutes nos sincères reconnaissances à Monsieur **MERZOUK Tahar**, ingénieur du laboratoire (**LPCM**), pour le rôle fondamental qu'il a joué dans le déroulement du mémoire. Ses conseils et qualités humaines nous ont permis d'accomplir notre tâche dans les meilleures conditions.*

*On remercie bien évidemment Monsieur **MECHOUET Mourad**, Maitre de conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, pour son aide et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail.*

*On remercie très chaleureusement l'ensemble des doctorants du laboratoire (**LPCM**), en particulier : **ALLAM Lamia**, **HALIT Sabrina**, **HECHICHE Nacer**, **MAMERI Sonia**, **KERRAR Youcef** et **REKEB Leyla**. Ainsi que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

Sommaire

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Généralités.....	01
I.1.1. Corrosion.....	01
I.2. Méthodes de protection.....	02
I.2.1. Inhibiteurs de corrosion.....	02
I.2.2. Protection électrochimique.....	02
I.2.3. Revêtements.....	02
I.3. Propriétés physico-chimiques du système CuZn.....	03
I.3.1. Propriétés du cuivre.....	03
I.3.2. Propriétés du zinc.....	03
I.3.3. Alliage Cu-Zn.....	03
I.4. Dézincification.....	05
I.4.1. Mécanisme de dézincification.....	05
I.4.2. Diagramme potentiel-pH.....	05
I.4.3. Les conditions favorisant la dézincification.....	06
I.4.4. Méthodes de résistance à la dézincification.....	07
I.4.5. Etats de la recherche.....	07
I.5. L'électrodéposition.....	08
I.5.1. Mécanisme d'électrodéposition.....	08
a. Transport de masse.....	08
b. Transfert de charge.....	08
c. Intégration au champ cristallin.....	08
I.5.2. Les facteurs influençant l'électrodéposition.....	09
I.5.3. Co-déposition de l'alliage CuZn.....	09
Références	

Chapitre II : Matériel et méthodes expérimentales

II.1. Matériels utilisés.....	11
II.1.1. Cellule électrochimique.....	11
II.1.2. Electrodes.....	11
a. Electrode de travail.....	11
b. Electrode de référence.....	12
c. Contre électrode.....	13

II.2. Appareillages de mesure.....	13
II.3. Electrolytes.....	14
II.3.1. Bain d'électrodéposition.....	14
II.3.2. Bain de dézincification.....	15
II.4. Méthodes expérimentales.....	15
II.4.1. Techniques électrochimiques.....	15
a. Voltamétrie cyclique.....	15
b. Chronoampérométrie.....	15
c. Potentiométrie à courant nul.....	16
d. Polarisation potentiodynamique (Tafel).....	16
II.4.2. Techniques non électrochimiques.....	18
a. Microscope optique (MO).....	18
b. Microscope électronique à balayage (MEB).....	18
Références	

Chapitre III : Résultats et interprétations

III.1. Electrodéposition.....	19
III.1.1. Etude cinétique par voltampérométrie cyclique.....	19
a. Etude comparative des deux bains.....	19
b. Identification des pics.....	21
c. Réduction des espèces zinc et effet de la concentration.....	22
d. Influence de la borne cathodique.....	23
e. Evolution du rendement.....	24
III.1.2. Chronoampérométrie.....	25
III.2. Dézincification.....	29
III.2.1. Etude de l'évolution du potentiel libre en fonction du temps.....	29
III.2.2. Etude potentiodynamique.....	32
III.3. Caractérisation morphologique du dépôt.....	37
a. Examen au microscope optique (MO).....	37
b. Examen au microscope électronique à balayage (MEB).....	39

Liste des figures

CHAPITRE I. Etude Bibliographique

Figure I.1 : Diagramme de phases de CuZn

Figure I.2 : Superposition des diagrammes E_{pH} Zn, Cu, Fe, H₂O

CHAPITRE II. Matériel et méthodes expérimentales

Figure II.1 : Photographie d'une Cellule électrochimique à trois électrodes

Figure II.2 : Schéma représentant l'électrode à disque tournant CV

Figure II.3 : Schéma représentant l'électrode de référence Ag/AgCl

Figure II.4 : Schéma représentant le dispositif de mesures électrochimiques

Figure II.5 : Photographie du potentiostat-galvanostat AUTOLAB

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

Figure II.7 : Détermination des paramètres électrochimiques par la méthode des droites de Tafel.

CHAPITRE III. Résultats et interprétations

Figure III.1: Voltammogrammes cycliques d'oxydoréduction de CuZn dans les deux bains, $V_b = 20\text{mV/s}$, $E_c = -1.6\text{V}$, $\omega = 250\text{ rpm}$, $\text{pH} = 6$

Figure III.2 : Voltammogramme cyclique d'oxydoréduction de CuZn dans les deux bains, $V_b = 20\text{mV/s}$, $E = -1.2\text{V/Ag-AgCl}$, $\omega = 250\text{ rpm}$, $\text{pH} = 6$

Figure III.3 : Voltammogramme cyclique du bain chlorure avec et sans Cu et Zn, $V_b = 20\text{mV/s}$, $E = -1.6\text{V/Ag-AgCl}$, $\omega = 250\text{ rpm}$, $\text{pH} = 6$

Figure III.4 : Voltammogramme cyclique d'oxydoréduction du zinc dans le bain chlorure, $V_b = 20\text{mV/s}$, $E = -1.6\text{V/Ag-AgCl}$, $\omega = 250\text{ rpm}$, $\text{pH} = 6$

Figure III.5 : Influence de l'étendue cathodique sur les voltammogrammes cycliques de CuZn dans les deux bains, $V_b = 20\text{mV/s}$, $\omega = 250\text{ rpm}$, $\text{pH} = 6$

Figure III.6 : Evolution du rendement en fonction de la borne cathodique

Figure III.7 : Chronoampérométrie du dépôt CuZn sur différents substrats à -1.4V/Ag-AgCl

Figure III.8.a : Chronoampérométrie du dépôt CuZn sur graphite à différents potentiels

Figure III.8.b : Chronoampérométrie du dépôt CuZn sur cuivre à différents potentiels

Figure III.8.c : Chronoampérométrie du dépôt CuZn sur acier à différents potentiels

Figure III.9 : Évolution du potentiel d'abandon pour le graphite nu et le graphite revêtu

Figure III.10 : Évolution du potentiel d'abandon pour le cuivre nu et le cuivre revêtu

Figure III.11 : Évolution du potentiel d'abandon pour l'acier nu et revêtu

Figure III.12 : Superposition des courbes d'évolution du potentiel d'abandon pour les trois substrats.

Figure III.13 : Courbe de polarisation de l'acier après 1 h d'immersion dans NaCl à 3% à 1 mV/s.

Figure III.14 : Courbe potentiodynamique du graphite nu et du dépôt CuZn/graphite après 30 min d'immersion dans NaCl à pH 2, $V_b = 1$ mV/s

Figure III.15 : Courbe potentiodynamique du cuivre nu et du dépôt CuZn/cuivre après 30 min d'immersion dans NaCl à pH 2, $V_b = 1$ mV/s

Figure III.16 : Courbe potentiodynamique de l'acier nu et du dépôt CuZn/acier après 30 min d'immersion dans NaCl à pH 2, $V_b = 1$ mV/s

Figure III.17 : Courbes potentiodynamiques du dépôt CuZn sur les différents substrats après 30 min d'immersion dans NaCl à pH 2, $V_b = 1$ mV/s

Figure III.18 : Photographie optique du graphite nu et du CuZn sur graphite

Figure III.19 : Photographie optique du cuivre nu (a), de CuZn sur cuivre (b) et de CuZn/cuivre après corrosion (c)

Figure III.20 : Photographie optique de l'acier nu (a) et de l'acier nu après corrosion (b)

Figure III.21 : Photographies optiques de CuZn/acier (a) avant et (b) et (c) après dissolution

Figure III.22 : Photographies MEB de CuZn/cuivre à différents grossissements

Figure III.23 : Photographies MEB de CuZn/acier à différents grossissements

Figure III.24 : Photographies MEB de CuZn/acier après corrosion à différents grossissements

Liste des tableaux

CHAPITRE I. Etude Bibliographique

Tableau I.1 : Récapitulatif des propriétés du cuivre et du zinc

CHAPITRE II. Matériel et méthodes expérimentales

Tableau II.1 : Composition chimique des bains d'électrolyse

CHAPITRE III. Résultats et interprétations

Tableau III.1 : Paramètres électrocinétiques

La protection de l'environnement reste un des plus grand but fixé par la technologie de demain. L'une des solutions consiste à exploiter des alliages respectueux de l'environnement et qui tendent à avoir des propriétés anticorrosives.

Parmi les revêtements les plus utilisés de nos jours, l'alliage Cu-Zn appelé aussi laiton, prisé par nombreux domaines d'application notamment sa résistance à la corrosion et son aspect esthétique grâce à sa couleur jaune dorée qu'il doit à ces composantes.

Un axe de recherche étendu porte un intérêt pour l'élaboration de cet alliage par voie électrochimique en raison du faible coût en grande partie, c'est aussi une technique pluridisciplinaire. La corrosion du laiton est de type sélectif ce qui implique une dissolution préférentielle qui est un phénomène connu sous le nom de dézincification, dont le mécanisme reste primordial pour mieux apprivoiser ce fait.

L'objectif de notre présent travail est d'essayer d'optimiser les conditions d'électrodéposition en étudiant la cinétique de formation de ces dépôts et tester différents paramètres, à savoir l'effet de la concentration, l'effet du substrat, le choix du bain ainsi que l'effet de la bornes cathodique et évaluer par la suite la résistance des dépôts et leur dissolution en milieu particulièrement corrosif.

Ce mémoire est divisé en deux parties, théorique et expérimentale et se présente de la manière suivante :

La partie théorique englobe quelques généralités concernant la corrosion et ses types, ainsi que les propriétés des métaux à déposer, suivie de quelques aspects théoriques et d'un aperçu sur les travaux déjà fait au fil des années concernant l'électrodéposition ainsi que le phénomène de dézincification.

La partie expérimentale débute par un chapitre qui inclut les différentes techniques et matériels utilisés au cours de notre étude suivie d'un chapitre qui regroupe les résultats de l'élaboration des dépôts ainsi que les résultats de l'étude de leur dissolution en milieu acide chloruré. L'effet de la nature du substrat sur ces deux études a été discuté.

Ce travail se termine par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus, ainsi que les perspectives envisagées.

CHAPITRE I. Etude bibliographique

Au cours de ce chapitre, nous allons définir la corrosion et citer quelques méthodes de protection. Ensuite, on va décrire les propriétés physico-chimiques du système CuZn ainsi que ses principaux domaines d'application. Puis, nous allons rappeler les aspects théoriques de l'électrodéposition et de la dézincification. Enfin, nous allons présenter un bref historique des différents travaux qui ont déjà été rapportés dans la littérature.

I.1. Généralités

I.1.1. Corrosion

La corrosion est un processus de dégradation d'un matériau, sous l'effet d'agents agressifs, qui engendre l'altération de ses propriétés utiles limitant son usage. En électrochimie, la corrosion implique la présence d'un électrolyte au contact du matériau. Il y'a deux types : uniforme et localisée.

a. Corrosion uniforme (généralisée) : C'est la forme la moins dangereuse.

Les sites d'oxydation et de réduction sont présents sur toute la surface du matériau. Si les produits de corrosion sont solubles, la vitesse est déterminée par la perte d'épaisseur (ou perte de poids) par unité de temps. Si ceux la ne sont pas solubles, la corrosion s'énonce par un dépôt uniforme.

b. Corrosion localisée : C'est l'attaque forte sur un site localisé de la surface du matériau. On distingue plusieurs types:

- **Corrosion galvanique :** Association de deux métaux ayant des potentiels différents, dans un même électrolyte, le moins noble sera corrodé.
- **Corrosion caverneuse (par crevasse) :** Associée à la présence de petits volumes de solution dans les trous, sous les joints, sous les dépôts... Il y aura formation d'une « pile d'aération différentielle » entre la cavité désaérée (la moins oxygénée : l'anode) et le reste de la surface aérée (la cathode).
- **Corrosion par piqûres :** C'est la plus dangereuse, car elle est difficile à détecter à l'œil nu. Elle peut être très profonde, alors que la surface paraît intacte.
- **Corrosion intergranulaire :** C'est une corrosion sélective aux joints de grains, ce qui conduit à des fissures. Le matériau perd toutes ses propriétés mécaniques.
- **Corrosion sous contrainte (CSC) :** Sous l'effet d'une contrainte (mécanique ou thermique) et du milieu corrosif, il y'aura développement de fissures pouvant aller jusqu'à la rupture de la pièce.
- **Corrosion érosion / cavitation / abrasion :** Elle est provoquée par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique, ce qui engendre un amincissement local important.
- **Corrosion par frottement :** Elle résulte du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif répété l'une par rapport à l'autre.

➤ **Corrosion fatigue** : Elle est provoquée par un cycle de contraintes. **Corrosion par courant vagabond** : Une canalisation passant à côté d'une station électrique ou lignes de trains électriques va subir une électrolyse due aux pertes de courants.

➤ **Fragilisation par hydrogène** : L'existence de l'hydrogène dans le réseau métallique peut causer la fissuration des métaux et la détérioration des propriétés mécaniques.

➤ **Corrosion sélective** : C'est le type de corrosion étudié dans ce travail. Elle se produit dans les alliages par la dissolution préférentielle de l'un des éléments ou de l'une des phases de l'alliage. On peut citer par exemple : la dénickélisation du Cu-Ni, la désaluminisation des bronzes d'aluminium, la graphitisation des fontes (dissolution sélective du fer) et la dézincification dans le laiton (alliage Cu-Zn).

I.2. Méthodes de protection

I.2.1. Inhibiteurs de corrosion

L'ajout de faibles quantités de certaines substances chimiques, diminue considérablement la vitesse de corrosion. Ces derniers sont dits inhibiteurs : anodiques par adsorption sur l'anode, cathodiques s'ils s'adsorbent sur les cathodes, ou mixtes s'ils agissent sur les surfaces anodiques et cathodiques.

I.2.2. Protection électrochimique

On peut distinguer la protection cathodique et anodique.

- La protection est anodique par formation de couche d'oxyde (passivation) naturellement ou artificiellement en reliant l'objet à anodiser au pôle positif du générateur. La cathode sera un métal inerte. Le potentiel à imposer doit être sur le palier de passivation du métal.
- La protection cathodique consiste à porter le métal dans sa zone d'immunité. Cette dernière comprend deux méthodes :
 - a. Protection cathodique par anode sacrificielle (pile) : L'anode est composée d'un métal ayant un potentiel d'équilibre inférieur à celui du métal qu'on veut protéger (la cathode).
 - b. Protection cathodique par courant imposé (électrolyse) : Un potentiel cathodique est appliqué à la structure à protéger (la cathode) et correspond au domaine d'immunité du métal. L'anode du couple est constituée d'un alliage de métaux nobles.

I.2.3. Revêtements [Nath]

Ce sont des barrières entre le milieu agressif et le métal à protéger, on distingue :

- Les revêtements métalliques : il y'a plusieurs procédés tels : l'électrolyse, l'immersion, la diffusion, le placage...
- Les revêtements non métalliques : la couche superficielle du métal à protéger est modifiée par des procédés tels : la phosphatation, l'oxydation, l'émaillage, les revêtements organiques, peintures, laques, vernis...

I.3. Propriétés physico-chimiques du système CuZn

I.3.1. Propriétés du cuivre

Le cuivre est classé 4^{ème} métal lourd après l'arsenic, cadmium et le chrome et 29^{ème} élément du tableau périodique. Cependant, on le retrouve dans divers domaines : très utilisé en télécommunication pour sa bonne conductivité électrique et thermique, dans le bâtiment pour les toitures. Le cuivre se corrode superficiellement en formant une couche verdâtre, imperméable, isolante et protège contre la corrosion [Agr].

I.3.2. Propriétés du zinc

Le zinc est un métal à plusieurs usages, il peut être utilisé à l'état pur, ou en alliage avec d'autres éléments comme l'aluminium et le cuivre. On retrouve le zinc dans l'automobile, le bâtiment, la décoration, ect. La corrosion du zinc est similaire à celle du cuivre, elle attaque juste la surface du métal en formant une couche d'oxyde de zinc ayant la même couleur (grisâtre), cependant il est difficile de distinguer le métal qu'elle recouvre. [Agr]

Propriété	Cuivre	Zinc
Masse molaire (g/mol)	63,546	65,405
Série	Métaux de transition	Métaux de transition
Groupe, périodique, bloc	11,4, d	12,4, d
Densité	8,96	7,14
Point de fusion(°C)	1084,62	419,5
Point d'ébullition (°C)	2562	907
Couleur	Rouge orangé	Grise
Potentiel standard (V/ENH)	0.34	-0.76

Tableau I.1 : Récapitulatif des propriétés du cuivre et du zinc

I.3.3. Alliage Cu-Zn

Le laiton est un alliage à base de cuivre et zinc en proportions variables. C'est l'un des alliages les plus utilisés grâce à ses caractéristiques uniques, principalement le son faible cout, sa compatibilité environnementale, sa résistance mécanique et sa facilité d'emploi.

Il est utilisé à l'échelle industrielle dans: la fabrication de monnaies, les douilles d'armes à feu, la boulonnerie, serrurerie, robinetterie, bijouterie, décoration...

Le diagramme de phases de CuZn (Fig. I.1) indique l'apparition de domaines dépendants du rapport Cu/Zn dans l'alliage et de la température.

- A température ambiante les phases suivantes apparaissent : laiton monophasé de phase α ($70 < \%Cu < 100$, $0 < \%Zn < 30$) et de phase β ($52 < \%Cu < 55$, $45 < \%Zn \leq 48$) ou laiton biphasé $\alpha + \beta$ ($55 < \%Cu < 70$, $30 < \%Zn < 45$). [Ask]
- Au delà de 42% Zn on a la phase γ qui ne présente aucun usage commercial car elle est trop fragile.
- A 454°C la phase β (structure cubique centrée) s'ordonne en phase β' . [Ber]

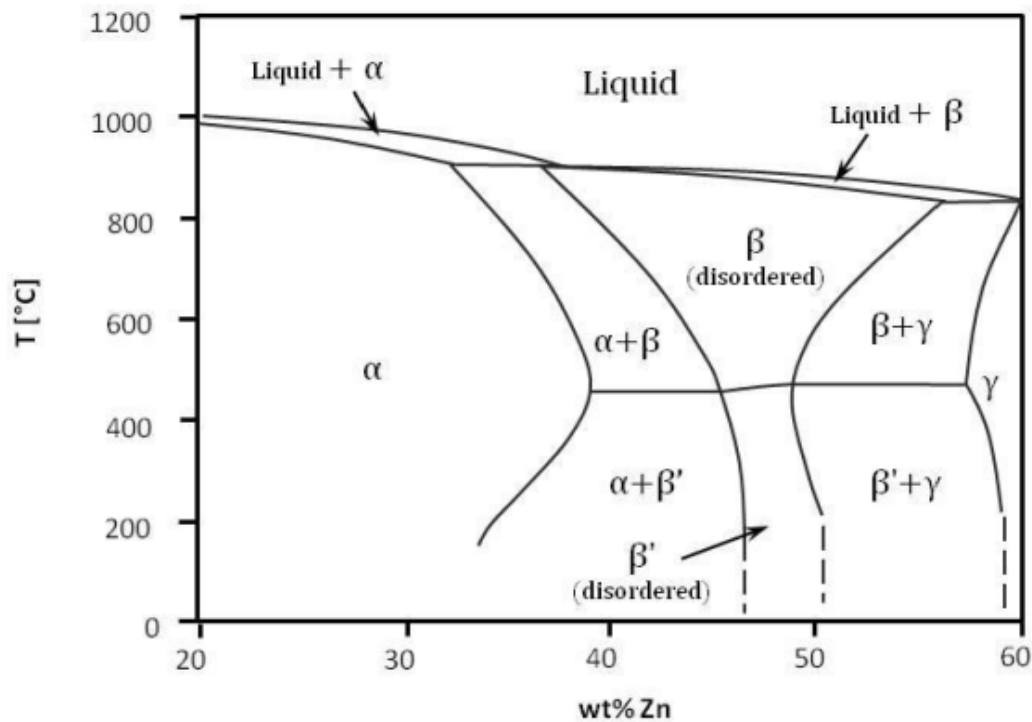


Figure I.1 : Diagramme de phases de CuZn

I.4. Dézincification

Il s'agit d'une corrosion sélective par dissolution préférentielle de l'élément actif, le zinc. Le matériau conserve les mêmes dimensions et la même forme qu'avant la corrosion mais la surface devient fragile, poreuse, riche en cuivre spongieux et il se produit une détérioration des propriétés mécaniques de l'alliage et sa fragilisation. [Jag]

I.4.1. Mécanisme de dézincification

Deux mécanismes de dézincification ont été proposés dans la littérature [Mar.Bur.Guo.Rah]:

- a. Dissolution simultanée du cuivre et du zinc puis la redéposition du cuivre. [Pol] Le zinc est à l'état dissous ou précipite sous forme d'hydroxyde ou d'hydroxycarbonate. Cette dézincification peut être uniforme ou localisée.
- b. Dissolution sélective (préférentielle) du zinc laissant un résidu de cuivre (métal le plus noble) poreux [Asso], de couleur rougeâtre et sans résistance mécanique. Elle peut être observée à l'œil nu car il y'a un changement de couleur.

I.4.2. Diagramme potentiel-pH

Les diagrammes potentiel-pH (E-pH) font apparaître trois domaines [Pour] :

- Domaine de corrosion où les ions passent en solution sous forme dissoute.
- Domaine de passivation où des oxydes/hydroxydes précipitent et forment une couche de passivation qui protège les matériaux et réduisent la vitesse de corrosion.
- Domaine d'immunité où la forme métallique est la plus stable.

La superposition des diagrammes E-pH du cuivre, du zinc, du fer et de l'eau montre que le cuivre ne peut être corrodé par l'eau, le zinc peut se dissoudre pendant que le cuivre est dans son état d'immunité ou de passivité. L'inclusion du diagramme du fer a pour but de prévoir la participation du substrat dans le cas d'un dépôt CuZn sur l'acier.

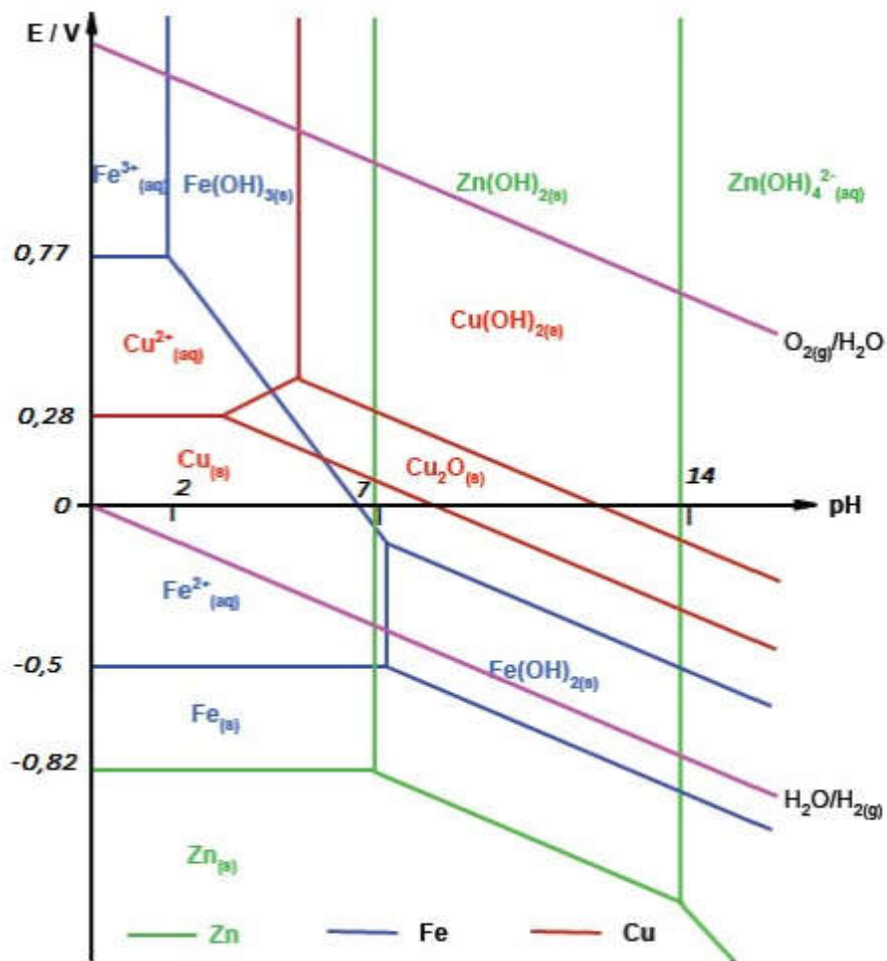


Figure I.2 : Superposition des diagrammes E_pH Zn, Cu, Fe, H₂O

I.4.3. Les conditions favorisant la dézincification

- Le contact avec une eau légèrement acide ou alcaline
- Faibles débits de la circulation liquide (stagnation)
- Température relativement élevée
- La présence de chlorures, de gaz carbonique, d'anhydride sulfureux dissous et d'oxygène
- Dépôts perméables sur la surface...

I.4.4. Méthodes de résistance à la dézincification

Il y'a trois différentes méthodes pour lutter contre ce type de corrosion :

- La première est d'utiliser des laitons de phase α au lieu des laitons de phase $(\alpha+\beta)$ qui sont plus exposés à la dézincification car la phase β est plus riche en Zn et donc plus anodique que la phase α qui est plus riche en Cu. Le seul inconvénient de cette méthode est son coût élevé. [Soh]
- La deuxième est de convertir les laitons $(\alpha+\beta)$ en laitons α en les traitant thermiquement entre 400°C et 600°C. Mais ce traitement n'est pas rentable. [Soh]
- La troisième est la plus économique et la plus utilisée. Elle consiste à rajouter de faibles quantités d'éléments appropriés à l'alliage tel que : l'étain à 1% , l'aluminium, le phosphore [Zuc], etc.

I.4.5. Etats de la recherche

En 2002 Badr Assouli a conclu que la réaction de réduction de l'oxygène contrôle la dissolution sélective des alliages CuZn. Il a révélé par des mesures chronoampérométriques, que la dézincification de l'alliage Cu60-Zn40 se fait par création de lacune en surface et en profondeur de l'alliage. [Asso]

En 2015 Berne [Ber] a étudié la dissolution des laitons dans NaNO_3 0.5 M, pH = 11, au potentiel de corrosion et a proposé un mécanisme de corrosion qui se fait en deux étapes :

- Etape 1 : dissolution simultanée de Cu et de Zn.
- Etape 2 : propagation de la dissolution simultanée avant un temps t_c , suivie d'un mécanisme de dissolution préférentielle et simultanée après t_c . Dans cette étude, l'auteur a aussi noté que le pH est un paramètre de 1^{er} ordre déterminant la composition de la couche passive et le niveau de dézincification.

En 2017, Zhou et coll. [Zhou] ont rapporté que la dézincification du Cu-42%Zn, se fait par dissolution sélective de Zn suivie de la formation d'une phase Cu appauvri en Zn. Ils ont constaté que la dissolution du zinc augmente rapidement lors des 1^{ers} instants puis ralentit laissant place à une augmentation du taux de dissolution de Cu.

I.5. L'électrodéposition

C'est un procédé électrolytique, appelé aussi galvanoplastie, qui permet d'obtenir des revêtements métalliques sur une surface conductrice, à partir d'une solution contenant un ou plusieurs sels d'ions métalliques. Un alliage peut être ainsi obtenu par co-déposition des constituants de ce dernier à partir d'un électrolyte contenant ses ions.

Le montage est composé de trois électrodes (électrode de travail, de référence, et de la contre électrode), immergées dans la solution contenant les ions du métal à déposer et reliées à un potentiostat qui contrôle le processus de dépôt. Le courant circule entre l'électrode de travail et la contre électrode, mais le potentiel est mesuré par rapport à l'électrode de référence.

L'application industrielle est de conférer à un matériau certaines propriétés telles que : la brillance, la soudabilité, la conductibilité, la ductilité, la rugosité..., ainsi que la résistance à la corrosion, au chauffage, à l'abrasion, à la ternissure, aux frottements, à l'usure, etc

I.5.1. Mécanisme d'électrodéposition

L'électrodéposition se fait suivant le mécanisme suivant :

a. Transport de masse :

Le déplacement de l'ion de la solution vers l'électrode se fait suivant trois modes :

- **La migration** : C'est le déplacement des particules chargées sous l'influence du champ électrique lorsqu'on applique un potentiel entre l'anode et la cathode. [Rez]
- **La convection** : C'est le mouvement de la solution, qui peut être soit naturelle créée par les différences de densité et de température, soit forcée, sous l'effet d'une agitation thermique ou mécanique. [Rez]
- **La diffusion** : Elle est due à un gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution, qui crée un gradient de potentiel et entraîne un déplacement des espèces. [Laal]

b. Transfert de charge :

Les théories actuelles disent que l'ion s'adsorbe sur la surface et diffuse vers un site d'incorporation où il se décharge. Le transfert de charge se fait en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des intermédiaires. [Ann]

c. Intégration au réseau cristallin : En premier lieu il y'a la formation de germes, puis la croissance de ces derniers pour former des cristaux.

Au cours de ce phénomène de cristallisation, il y'aura soit croissance de gros cristaux par consolidation de l'édifice cristallin déjà en cours de formation, soit naissance de nouveaux cristaux. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt sera constitué de petits cristaux. [Mal]

I.5.2. Les facteurs influençant l'électrodéposition

Il y'a différents facteurs qui peuvent influencer l'uniformité et la vitesse de dépôt, à savoir : la densité du courant, la composition et la nature de l'électrolyte, l'agitation et la conductibilité de l'électrolyte, le type de polarisation (continue, pulsée), le pH du bain, la température, le métal de base, etc. Le temps d'électrolyse permet d'ajuster l'épaisseur du dépôt, en effet, plus le temps d'électrolyse augmente, plus l'épaisseur du dépôt augmente.

I.5.3. Co-déposition de l'alliage CuZn

L'électrodéposition du laiton à partir de solutions électrolytiques tels que les phosphates, les chlorures, les sulfates... etc, a été découverte vers 1841 par Ruoltz et Elkington. [Élis] Et depuis, l'étude et l'amélioration des conditions expérimentales en utilisant des agents complexant et des additifs, ne cesse de développer le processus.

Les cyanures ont longtemps été utilisés comme agents complexant [Ahm], cependant, les bains à base de cyanures s'avèrent très nuisibles pour l'environnement de par leur toxicité élevée. Pour remédier à cela, les études ont été confrontées à utiliser des électrolytes alternatives contenant par exemple : des sulfates [Sukh], des liquides ioniques [Schu] ou encore des bains à base de citrates de sodium pour le cuivre [Chas], le zinc [Gus] et le CuZn [Stab], [Sil].

D'après Chaissang et coll. [Chas] en 1986, la co-déposition de CuZn à partir des citrates dépend fortement du pH, en effet, pour des valeurs allant de 4.88 à 6.00 plusieurs complexes de citrates de cuivre peuvent être présents.

En 2003, Ferreira coll. [Ferr] ont fait une étude pertinente concernant l'influence de la densité de courant, l'agitation mécanique et la concentration des citrates dans le bain sur l'électrodéposition de CuZn sur acier. Pour un dépôt de bonne qualité les deux chercheurs ont élaboré les conditions optimales suivantes : 29 A.m⁻² et 247 rpm. Ils ont aussi constaté que plus la concentration de l'ion citrate est élevée plus la teneur en zinc est faible et vis versa.

La quête pour des revêtements meilleurs continue avec Musa et coll. [Ahm] en 2008 qui se sont intéressés de près à la densité de courant et à la vitesse d'agitation sur les dépôts CuZn sur du graphite. Ils ont déduit qu'à des valeurs de densité de courant élevées ($> 5 \text{ mA/cm}^2$) et à de grandes vitesses d'agitation ($> 300 \text{ tr/min}$), la teneur en Zn s'accroît et celle en Cu diminue dans le dépôt.

En 2013, Garcia et coll. [Gar] ont exploité la méthode de la résistance de polarisation en étudiant la corrosion du CuZn électro-déposé sur l'acier (substrat) à partir d'un bain citrate en additionnant la cystéine et l'alcool allylique. Après caractérisation des revêtements obtenus ils ont constaté que la présence de la cystéine a plutôt un effet négatif puisqu'elle influe sur le courant de corrosion, menant à des revêtements avec de faibles propriétés anticorrosion contrairement aux résultats obtenus lors de l'addition de l'alcool allylique qui sont plutôt similaires à ceux obtenus dans le bain sans additifs.

En 2014, Karahan et coll. [Kara] ont étudié l'influence de la concentration du Cu(II) dans un bain citrate sur le dépôt de CuZn avec $[\text{Cu(II)}] = 0.06, 0.08 \text{ et } 0.1 \text{ M}$, un pH égal à 5.8, $T = 20^\circ\text{C}$, un temps de dépôt d'1 h et une vitesse de balayage de 10 mV/s sur un substrat en aluminium activé par immersion dans NaOH (1M) pendant 5 min. Ils ont conclu que l'augmentation de la concentration de Cu^{2+} réduit la taille des grains de 67 à 100 nm. Les revêtements obtenus ont mis en évidence la présence des phases α , β et γ .

En 2015, Mattarozzi et coll. [Matt] ont élaboré des dépôts CuZn compacts, poreux et spongieux à partir d'un bain citrate à des densités de courant élevées, ce qui a provoqué une forte évolution de l'hydrogène. En variant les concentrations en ions dans le bain, des dépôts poreux avec des compositions entre $\text{Cu}_{62}\text{Zn}_{38}$ et $\text{Cu}_{91}\text{Zn}_9$ ont été obtenus, avec une morphologie optimale pour la composition $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$.

References

- [Agr] A. Agrawal, K.K. Sahu, Problems prospect and current trends of copper recycling in India: An overview, *Resour. Conserv. Recycl.* 54 (2010) 401–416.
- [Ahm] Y.M. Ahmed, H. Abdul Amir, Kadhum, M.S. Takriff, Q.J.M. Slaiman, *EuroJournals Publishing*, 22 (2008) 517 – 524.
- [Ann] M. Annou, mémoire magister, Etude de la résistance à la corrosion des dépôts composites (Ni-Al₂O₃), Université Kasdi Merbah Ouargla, 2012/2013.
- [Ask] D. Askeland, P. Fulay, W. Wright, *the Science and Engineering of Materials*, sixth Edition, Publisher: Global Engineering, USA (2010).
- [Asso] B. Assouli, A. Srhiri, H. idrissi, *NDT E Int.* 36 (2003) 117.
- [Ber] C. Berne, Etude de la sensibilité à la corrosion sous contrainte de laitons biphasés - conception d'un test accéléré d'évaluation de la sensibilité à la corrosion sous contrainte de composants de robinetterie gaz, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2015)
- [Bur] L. Burzynska, *J. Corros. Sci.* 43 (2001) 1053-1069.
- [Chas] E. Chassaing, K. Vu Quang, R. Wiart, *J. Appl. Electrochem*, 16 (1986) 59.
- [Élis] C. Élisabeth, Alliages électrodéposés, techniques de l'ingénieur, M1 620 (2012).
- [Ferr] F. B. A. Ferreira, F. L. G. Silva, A. S. Luna, D. C. B. Lago, L. F. Senna, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 473-481.
- [Gar] J. R. Garcia, D.C.B.do Lago, F.L.G. Silva, E. D'Elia, A.S. Luna, L.F. Senna, *J. Metals Research*, 16 (2013)392-403.
- [Guo] XJ. Guo, KW. Gao, LJ. Qiao, WY Chu, *Corros. Sci.* 44 (2002) 2367-78.
- [Gus] V.N. Gusev, A.L. Bezzubov, É.D. Kochman, *J. Sov. Electroch*, 13 (1977) 111
- [Henr] N.C. Henri, L. Daniel, L'état métallique-Propriétés atomiques, *Techniques de l'ingénieur*, M35, (1979)
- [Jag] Y. Jagodzinski, P. Aaltonen, S. Smuk, O. Taraseenko, H. Hänninen, *J. Alloy Compd.* 310 (2000) 256
- [Kara] I.H. Karahan, R. Özdemir, *J. Applied. Surf. Sci.* (2014)
- [Laal] G. Laala, mémoire magistère, Tenue à la corrosion d'un dépôt de chrome électrolytique sur un substrat en acier xc45, Université de Batna, 2008.
- [Mal] J. Mallet, thèse de doctorat, Université de Reims, 2004

- [Mar]** H. Martin, P. Carro, A. Hernandez Creus, J. Morales, G. Fernandez, P. Esparza, S. Gonzalez, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *J. Phys. Chem.* 104B (2000) 8229-8237.
- [Matt]** L. Mattarozzi, S. Cattarin, N. Comisso, R. Gerbasi, P. Guerriero, M. Musiani, L. Vázquez-Gómez, E. Verlato, *J. The Electrochemical Society*, 162 (2015) 236-241.
- [Nath]** J. Baralis et G. Maeder, *Précis de métallurgie*, édit. Nathan (1997)
- [Pol]** A.V. Polunin, A.P. Pchel'nikov, V.V. Losev, I.K. Marshakov, *J. Electrochim. Acta* 27 (1982) 467-475
- [Pour]** M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques a 25°C*. Ed. Gauthier-Villars & Cie (Paris) (1963).
- [Rah]** K. Rahmouni, H. Takenouti, N. Hajjaji, A. Srhiri, L. Robbiola, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5206–5215.
- [Rez]** I. Rezgui, mémoire magister, Résistance à la Corrosion des Dépôts Composites nickelalumine en Présence d'Additifs, Université Hadj Lakhdar de Batna, 2009/2010
- [Schu]** K. Schutte, H. Meyer, C. Gemel, J. Barthel, R.A. Fischer, C. Janiak, *J. The Royal Society of Chemistry*, 6 (2014) 3116–3126.
- [Sil]** F.L.G. Silva, D.C.B. do lago, E. D'Elia, L.F. Senna, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010)
- [Soh]** S. Sohn, T. Kang, *J. Allo. Compo.* 335 (2002) 281-289.
- [Soto]** F. Soto, *Electrocristallisation de revêtements Zinc-Manganèse -Comportement à la corrosion*, Thèse Doctorat (1998).
- [Stab]** A. I. Stabrovski, *J. Appl. Chem. U.S.S.R.* 25 (1952)
- [Sukh]** V. A. Sukhodskii, V.L. Kheifetz, I. N. Chapurskii, *Central Inst Metals, (Leningrad)*, 177 (1934) 209; *Chem. Abstr.*, 29 (1934) 53-57
- [Zhou]** P. Zhou, M.J. Hutchison, J.W. Erning, J.R. Scully, K. Ogle, *J. Electrochimica Acta*, 229 (2017) 141-154.
- [Zuc]** F. Zucchi, G. Trabanelli, M. Fonsati, A. Giusti, *Mater. Corros.* 49 (1998) 864-869.

CHAPITRE II. Matériel et méthodes expérimentales

Au cours de ce second chapitre, nous allons décrire d'une façon générale les différentes méthodes de mesures électrochimiques exploitées ainsi que les techniques de caractérisation que nous avons été amenées à utiliser pour caractériser nos échantillons. Les conditions expérimentales relatives aux diverses manipulations effectuées dans le cadre de ce travail, seront également mentionnées.

II.1. Matériels utilisés

II.1.1. Cellule électrochimique

Les différentes mesures électrochimiques effectuées dans le cadre de ce travail ont été réalisées en utilisant une cellule classique à trois électrodes (FigII.1). Elle est en verre pyrex ayant une capacité de 200 mL d'électrolyte. Son couvercle possède cinq orifices, trois entrées sont réservées à l'immersion des 3 électrodes tandis que les deux autres orifices sont destinées à l'entrée et la sortie du gaz. Cette cellule est munie de deux parois, ce qui permet de travailler à température constante en utilisant un bain thermostaté.



Figure II.1 : Photographie d'une Cellule électrochimique à trois électrodes

II.1.2. Electrodes

a. Electrode de travail

D'une manière générale, une électrode de travail correspond à la surface sur laquelle s'effectue un processus électrochimique. Au cours de ce travail, nous avons utilisé les différentes électrodes suivantes :

Embout en carbone vitreux (C_V)

Ce type d'électrode a été utilisé pour suivre la cinétique de dépôt du système CuZn, via l'utilisation d'une électrode à disque tournant EDT (Fig.II.2).

C'est un disque métallique en carbone vitreux enrobé de résine isolante et inséré dans le téflon, ne laissant qu'une surface de contact de 0.2 cm².

Une telle électrode équipée d'un système de rotation bien spécifique, permet d'assurer les phénomènes de diffusion vers la surface.

Substrats métalliques

Afin d'étudier l'influence du substrat sur le dépôt CuZn, les différentes plaquettes métalliques suivantes ont été utilisées : cuivre (1.36 cm^2), acier (1 cm^2) et graphite (0.3 cm^2).

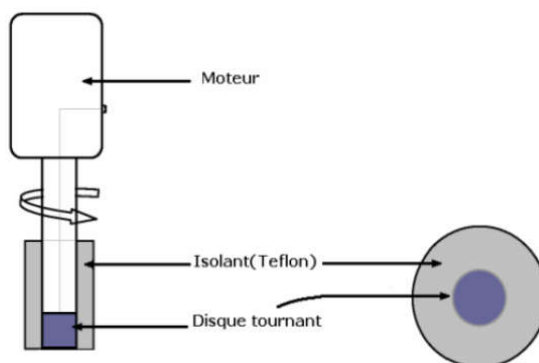


Figure II.2 : Schéma représentant l'électrode à disque tournant CV

b. Electrode de référence

L'électrode de référence argent/ chlorure d'argent ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ saturé) (Fig. II.3) a été utilisée. Elle sert de point de référence pour les mesures du potentiel de l'électrode de travail. La valeur de son potentiel d'équilibre est de l'ordre de 197 mV/ESH . Pour pallier au phénomène de chute ohmique, dû à la résistance de l'électrolyte, cette électrode doit être placée le plus proche possible de l'électrode de travail.

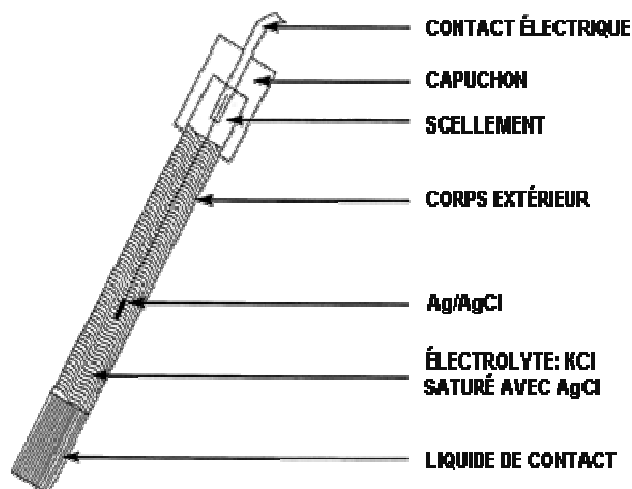


Figure II.3 : Schéma représentant l'électrode de référence Ag/AgCl

c. Contre électrode

Ce type d'électrode, constituée généralement à base de métaux inattaquables, permet la mesure du courant qui traverse la cellule. Dans notre cas, nous avons utilisé une électrode en platine. Pour une meilleure lecture et une homogénéité du champ électrique, la contre électrode doit être placée parallèlement à l'électrode de travail.

II.2. Appareillages de mesure

Les expériences d'électrodéposition ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat EGG (A273) relié à un ordinateur via l'interface GPIB. La cellule électrochimique est connectée au potentiostat par l'intermédiaire d'un électromètre. L'acquisition des données se fait à l'aide du logiciel Power suite. La figure (II.4) illustre le dispositif spécifique aux mesures électrochimiques.

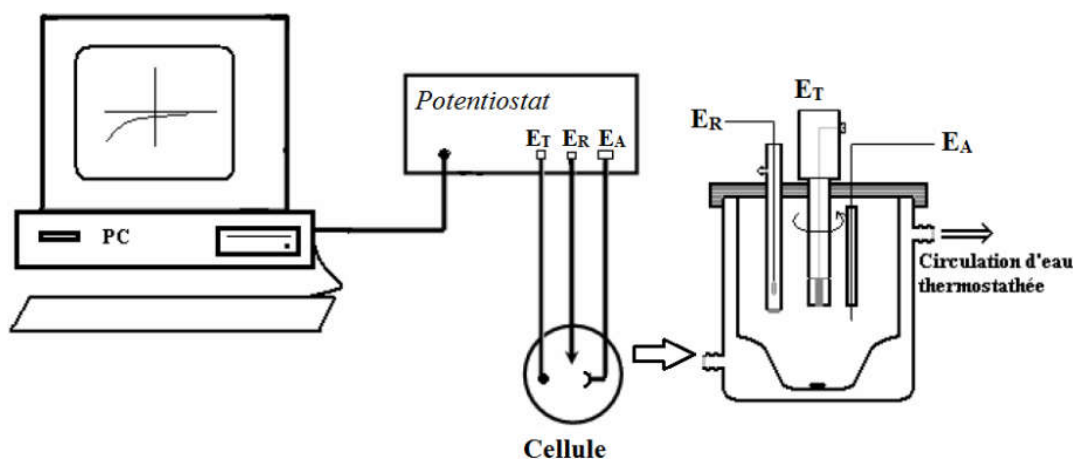


Figure II.4 : Schéma représentant le dispositif de mesures électrochimiques

Pour l'étude de la corrosion, les mesures électrochimiques ont été effectuées avec le potentiostat-galvanostat AUTOLAB de type PGSTAT30 piloté par un ordinateur muni d'un logiciel AUTOLAB SOFTWARE (figure II.5). L'enregistrement et le traitement des données est assuré par le logiciel GPES.

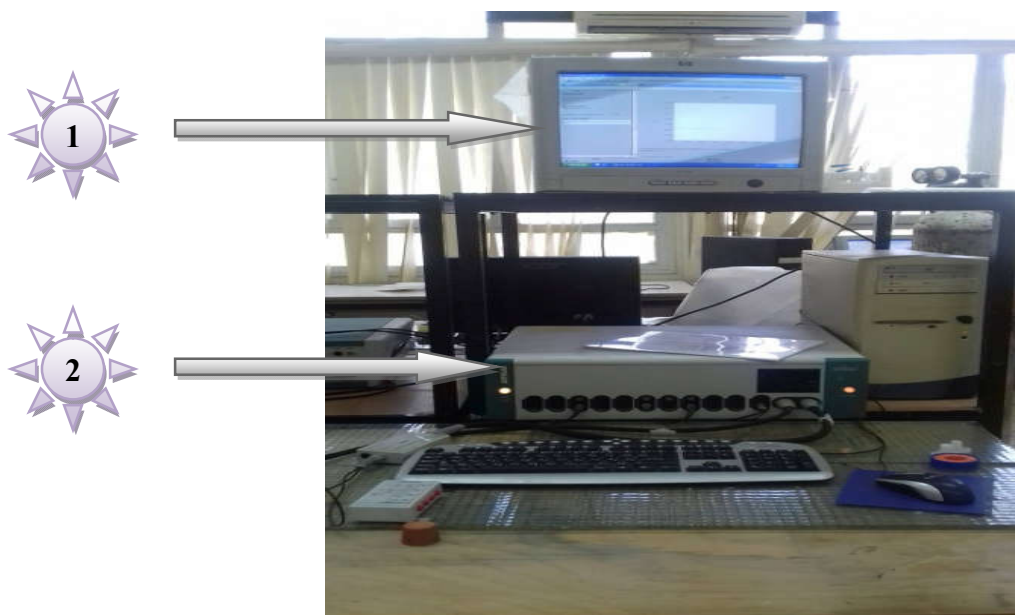


Figure II.5 : Photographie du potentiostat-galvanostat AUTOLAB

1. Système d'acquisition GPES
2. Potentiostat-galvanostat AUTOLAB de type PGSTAT30

II.3. Electrolytes

II.3.1. Bain d'électrodéposition

Le bain d'électrodéposition utilisé est un bain entièrement chlorure dont la composition est mentionnée dans le tableau suivant :

Bain	ZnCl ₂ .2H ₂ O	CuCl ₂ .2H ₂ O	KCl	K ₃ C ₆ H ₅ O ₇	C ₇ H ₄ NNaSO ₃ .H ₂ O	H ₃ BO ₃	pH
1	2×10^{-3}	1.50×10^{-3}	0.3	0.2	10^{-3}	0.4	6
2	2×10^{-3}	Sans	0.3	0.2	10^{-3}	0.4	6
3	Sans	Sans	0.3	0.2	10^{-3}	0.4	6

Tableau II.1 : Composition chimique des bains d'électrolyse

L'acide borique stabilise le pH au voisinage de la cathode, il joue donc le rôle d'un tampon tandis que les citrates maintiennent les ions métalliques en solution tout en leur conférant une stabilité par effet de complexation. Leur présence dans le bain d'électrolyse permet d'améliorer la structure et l'aspect morphologique du dépôt.

II.3.2. Bain de dézincification

L'électrolyte utilisé pour l'étude de la corrosion des dépôts, est une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 3% en poids, acidifiée à $\text{pH} = 2$ par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré.

II.4. Méthodes expérimentales

II.4.1. Techniques électrochimiques

Les diverses méthodes électrochimiques utilisées sont : la voltampérométrie cyclique, la potentiométrie à circuit ouvert (PCO), la chronoampérométrie et la polarisation potentiodynamique (Tafel). Les paragraphes suivants décrivent l'ensemble de ces techniques.

a. Voltampérométrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une méthode très utilisée en électrochimie, son principe repose sur la mesure d'un courant résultant d'un balayage linéaire aller retour en potentiel, ce qui permet d'obtenir une courbe intensité-potentiel de type $i = f(E)$ (Fig.II.6) [And]. Cette méthode a été utilisée pour caractériser la cinétique de dépôt du système CuZn et a permis également de remonter d'une manière approximative aux rendements de dépôt.

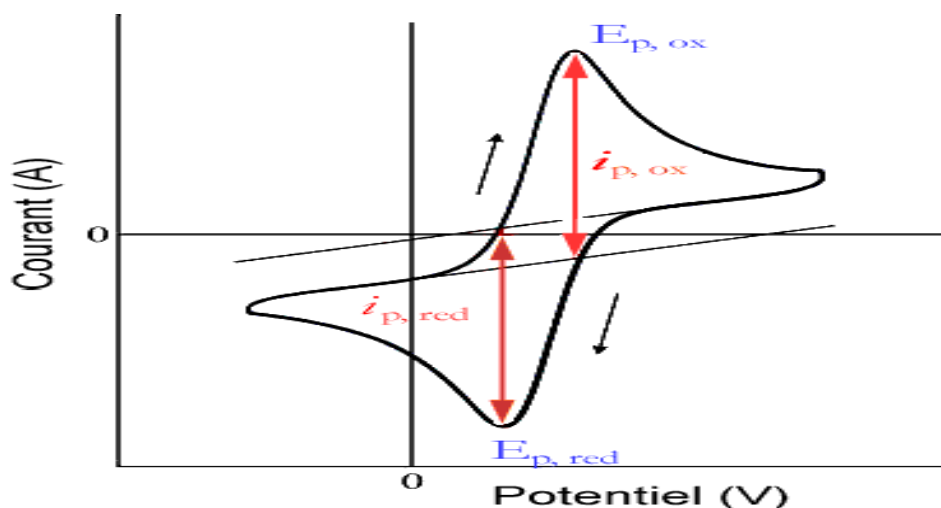


Figure II.6 : Allure générale d'un voltammogramme cyclique

b. Chronoampérométrie

Le principe d'une telle méthode consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel et à avoir en réponse l'évolution du courant en fonction du temps.

La courbe ainsi obtenue porte couramment le nom de « transitoire » ou bien de « courbe courant-temps ». Cette méthode nous confère diverses informations notamment sur la germination et la croissance des métaux. Elle offre également la possibilité d'accéder à la vitesse de dépôt du matériau en question. [Trém]

c. Potentiométrie à courant nul

Cette méthode permet de suivre le potentiel de corrosion d'un matériau quelconque en fonction du temps et donne des informations sur certains phénomènes qui peuvent se produire sur la surface métallique (passivation, dégradation, immunité). Dans le présent travail, cette méthode a été exploitée afin de prévoir le comportement de la surface du matériau dans le milieu d'étude et d'estimer le temps nécessaire pour la dézincification.

d. Polarisation potentiodynamique (Tafel)

L'extrapolation des droites de Tafel (Fig.II.7) au potentiel de corrosion est l'une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion. Elle consiste à polariser fortement le côté anodique ($\eta \gg 100$ mV) et cathodique ($\eta \ll 100$ mV). Cette dernière exprime une linéarité entre la surtension η et le logarithme de la densité du courant i . [Amer]

Elle est basée sur l'extrapolation de l'équation $i = f(E)$ de Butler-Volmer. [Geef]

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

Avec :

- i_T : densité de courant totale (en $A \cdot m^{-2}$),
- i_0 : Densité de courant d'échange (incluant la constante de vitesse),
- $\eta = E - E_{eq}$: surtension ou polarisation (en V),
- n : nombre d'électrons intervenant dans l'étape déterminant la vitesse de réaction,
- F : constante de Faraday (en $C \cdot mol^{-1}$),
- R : constante des gaz parfaits (en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$),
- α : coefficient de transfert de charge ;

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

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

On peut alors écrire l'équation de Tafel :

$$\text{Log } i_a = \log i_0 + 2.3\alpha \frac{nF}{RT} \eta \quad (\text{éqII.3})$$

➤ Pour $\eta \ll 100 \text{ mV}$, le terme i_a est négligeable, on aura que le terme cathodique.

$$i_T = i_c = i_0 \left(-e^{-\frac{\beta nF}{RT} \eta} \right) \quad (\text{éqII.4})$$

Ce qui permet d'écrire l'équation de Tafel suivante :

$$\text{Log } i_c = \log i_0 - 2.3\beta \frac{nF}{RT} \eta \quad (\text{éqII.5})$$

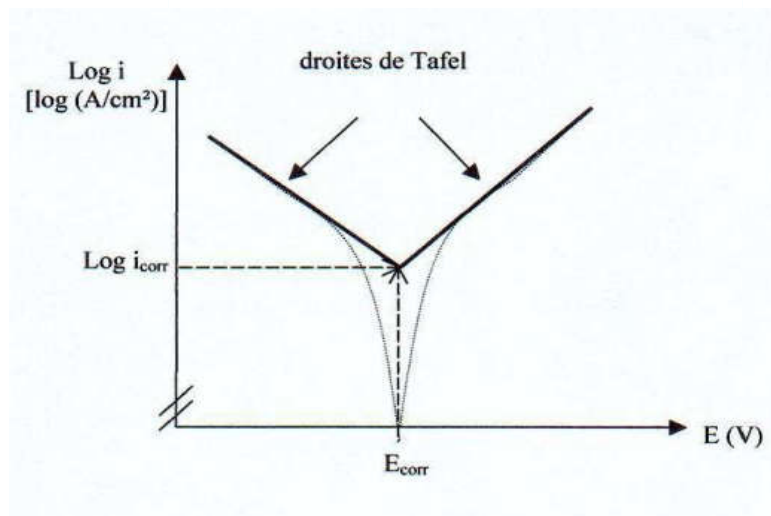


Figure II.7 : Détermination des paramètres électrochimiques par la méthode des droites de Tafel.

Le schéma en Figure (II.7) montre la méthode de l'intersection des deux droites de Tafel au potentiel de corrosion, E_{corr} , qui permet d'obtenir le courant de corrosion, i_{corr} . [\[Jaub\]](#)

II.4.2. Techniques non électrochimiques

a. Microscope optique (MO)

La microscopie optique est certainement l'une des méthodes d'observation les plus utilisées auparavant. Le microscope optique dont dispose notre laboratoire présente une gamme variable de grossissement allant de 50x à 1000x. La visualisation de l'échantillon se fait à travers un micro-ordinateur via un logiciel d'analyse « OptikaT3 .15A vision lite 2 .1 ».

Cette méthode nous a permis au cours de notre travail d'observer la qualité granulaire, la structure de nos dépôts ainsi que les formes de corrosion.

b. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB qui a été utilisé dans ce travail est celui dont dispose le laboratoire LPCM, de marque : Philips ESEM XL30, à filament de tungstène relié à un système de microanalyse EDS (EnergyDispectiveSpectroscopy). Son fonctionnement est basé sur la rétrodiffusion des électrons du faisceau et émission d'électrons secondaires provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon. Un mélange de ces derniers est récupéré par le détecteur du MEB donnant une image qui permet d'avoir des informations sur la morphologie de la surface, le contraste chimique et la taille des particules. [\[Good\]](#)

References

[**Amer**] American Society for Metals, Metals Handbook 9th Edition, vol.13, Corrosion, P.30-33 (1987)

[**And**] S. Andreia J. Popescu, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2008)

[**Geef**] R. Geef, Instrumental Methods in Electrochemistry (vol. 2). New York: John Wiley& Sons, (1985).

[**Good**] P.J.Goodhew, J.Humphres and R.Beanland,Electron Microscopy and Analysis,third Edition, Taylor & Francis Pub, (2000)

[**Jaub**] L. JAUBERT, Thèse de doctorat, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, Uni. Lyon–France (2004).

[**Trém**] B. Trémillon, Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Tome 2, édition Masson, Paris (1993)

CHAPITRE III. Résultats et interprétations

Dans ce chapitre on a regroupé et discuté dans une première partie, les résultats de l'étude cinétique de l'électrodéposition du CuZn sur carbone vitreux ainsi que les résultats de l'électrodéposition potentiostatique sur les différents substrats acier, cuivre et graphite, obtenus à partir de bain chlorure-citrate. La seconde partie regroupe les résultats de l'étude de la dézincification et l'effet du substrat a été discuté.

III.1. Electrodéposition

III.1.1. Etude cinétique par voltampérométrie cyclique

Nos premières expériences ont été faites dans le but d'étudier et de comparer le comportement électrochimique des espèces dans deux bains différents : sulfate et chlorure, ainsi que l'influence de la borne cathodique et enfin évaluer les rendements.

a. Etude comparative des deux bains

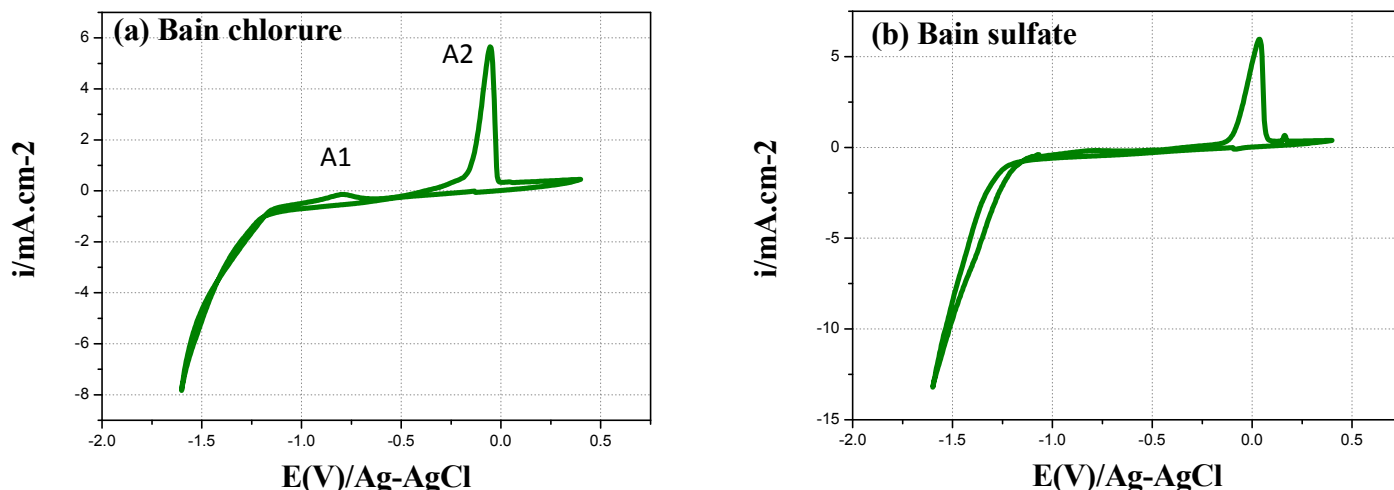


Figure III.1: Voltammogrammes cycliques d'oxydoréduction de CuZn dans les deux bains, $V_b = 20\text{mV/s}$, $E_c = -1.6\text{V}$, $\omega = 250\text{ rpm}$, $\text{pH} = 6$

Lors du balayage aller, on observe une légère augmentation du courant jusqu'à un potentiel de -1.3 V/Ag-AgCl ce qui indique la réduction du cuivre et du zinc. Au delà de -1.3V/Ag-AgCl la décharge des ions H^+ est justifiée par une augmentation importante du courant cathodique en compétition avec la réduction des ions Cu^{2+} et Zn^{+2} .

Lors du balayage retour, un premier pic (A1) de dissolution est observé à -0.8V/Ag-AgCl (Fig.III.1.a), suivi d'un deuxième pic (A2) majoritaire à -0.02V/Ag-AgCl . A2 est très proche en intensité et en potentiel du pic de cuivre seul, il est attribué à la dissolution de CuZn riche en Cu. Tandis que, A1 proche du zinc, est principalement attribué à la dissolution sélective du zinc à partir de CuZn riche en Zn, ce qui laisse une couche riche en cuivre.

A partir du bain sulfate (Fig.III.1.b) le voltammogramme enregistré ne présente que le pic anodique A2 qui correspond à la dissolution du dépôt CuZn riche en Cu avec une intensité plus faible que celui du bain chlorure.

La figure (III.2) présente la superposition des deux voltamogrammes obtenus à partir de bains sulfate et chlorure avec une borne cathodique de -1.2 V/Ag-AgCl. On observe clairement l'intensité importante du pic anodique A2 du bain chlorure indiquant une quantité de matière plus importante comparé au bain sulfate. Cette différence est attribuée à l'effet catalytique des ions Cl^- qui forment des complexes avec les cations à déposer, ce qui les stabilise et favorise leur électrodéposition. Par conséquent. Contrairement au bain sulfate les sites actifs sont occupés par l'adsorption des ions SO_4^{2-} limitant ainsi le dépôt. Ces résultats sont en accord avec ceux de Balesteros et coll. [Bal1, Bal2].

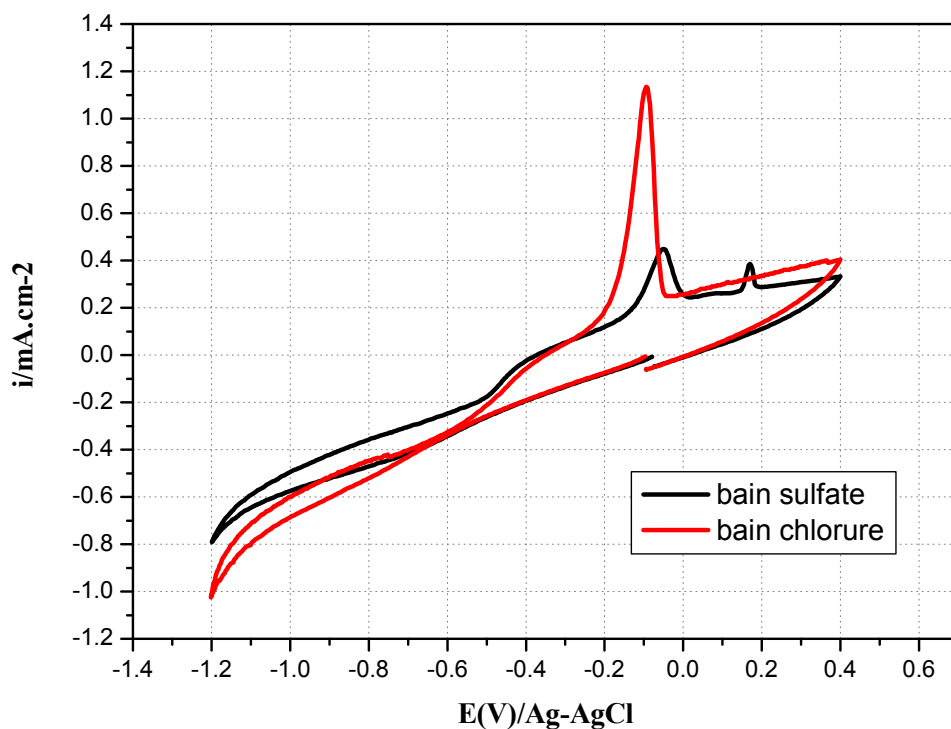


Figure III.2 : Voltamogrammes cycliques d'oxydoréduction de CuZn dans les deux bains, $V_b = 20\text{mV/s}$, $E = -1.2\text{V/Ag-AgCl}$, $\omega = 250\text{ rpm}$, $\text{pH} = 6$

Lors du balayage retour du bain chlorure, on observe un croisement de la courbe aller avec la courbe retour formant une boucle de germination que l'on ne voit pas avec le bain sulfate. Celle-ci indique que la surface de notre matériau a changé c'est-à-dire qu'un dépôt s'est formé dessus.

b. Identification des pics

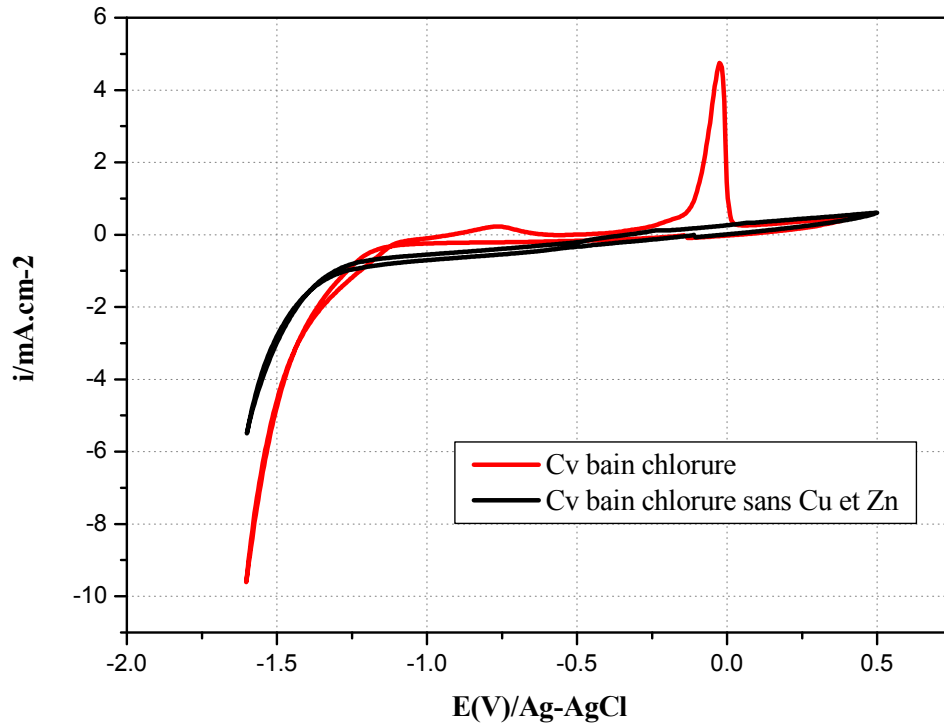


Figure III.3 : Voltammogrammes cycliques du bain chlorure avec et sans Cu et Zn, $V_b = 20mV/s$, $E = -1.6V/Ag-AgCl$, $\omega = 250 rpm$, $pH = 6$

Le voltammogramme cyclique de l'électrolyte support n'indique aucun pic. En le superposant au voltammogramme du bain avec (Cu, Zn) on a enregistré les deux pics de dissolution A1 et A2, ce qui renforce la véracité de la co-déposition du cuivre et du zinc. Le voltammogramme de l'électrolyte support ne présente aucun pic ce qui indique l'absence totale d'ions actifs dans le bain et à la surface du carbone vitreux. L'augmentation importante du courant cathodique à partir d'un potentiel de $-1.26V/Ag-AgCl$ est attribuée à la réduction des protons H^+ selon la réaction suivante :



Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction lors de l'électrodeposition.
[\[Bock\]](#)

c. Réduction des espèces zinc et effet de la concentration

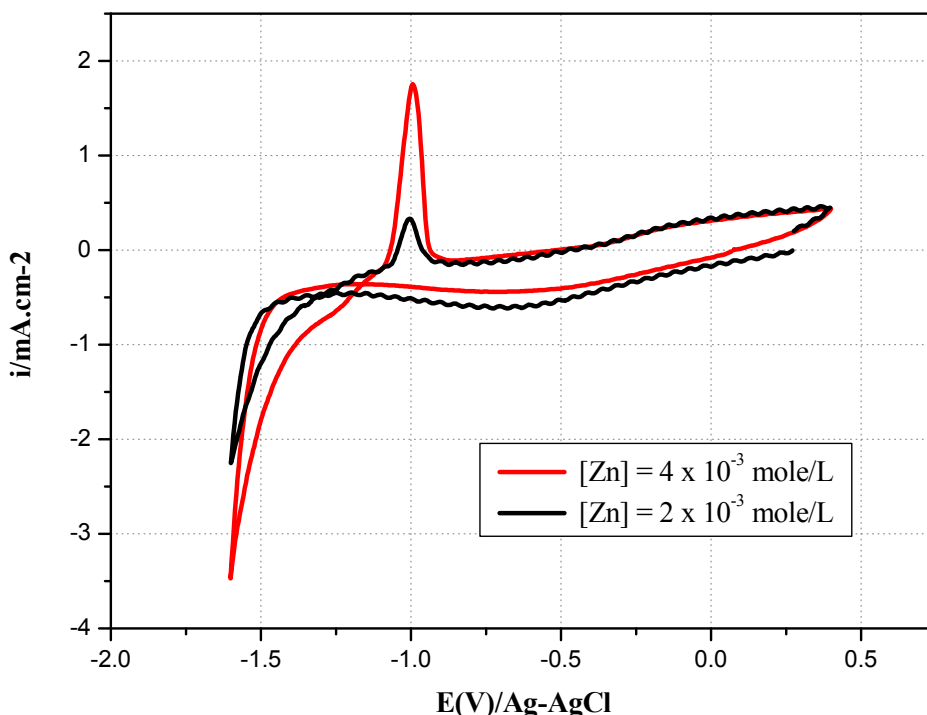


Figure III.4 : Voltamogrammes cycliques d'oxydoréduction du zinc dans le bain chlorure, $V_b = 20\text{mV/s}$, $E = -1.6\text{V/Ag-AgCl}$, $\omega = 250\text{ rpm}$, $\text{pH} = 6$

La figure (III.4) présente les voltamogrammes obtenus à partir de bain chlorure-citrate ne contenant pas d'ions Cu(II) , pour deux valeurs de concentration en Zn(II) . Lors du balayage aller, on enregistre un pic de réduction du zinc aux environs de -0.5 V/Ag-AgCl , par un mécanisme de dépôt en sous potentiel (UPD) [Soto] suivi d'un palier de diffusion qui s'étend jusqu'à environs -1.25V/Ag-AgCl . Ce dernier nous informe sur la valeur du courant limite de réduction du zinc. Au delà de cette valeur du potentiel on observe une augmentation importante du courant cathodique accompagnée d'un dégagement gazeux à la cathode du à l'évolution de l'hydrogène sur le dépôt de zinc parallèlement à la réduction des ions Zn^{2+} . [Sava]

Lors du balayage retour, on observe un croisement qui signifie que l'électrodéposition du zinc se fait plus facilement sur le zinc déposé à l'aller. Un pic de dissolution du zinc apparaît à -1 V/Ag-AgCl confirmant ainsi la formation du dépôt de zinc [Men]. L'effet de la concentration en Zn(II) est bien lisible.

En effet, plus la concentration est élevée (doublée) plus l'intensité du pic de dissolution est importante, autrement dit, plus on obtient une plus grande quantité de dépôt. Ces résultats permettent aussi de confirmer l'attribution du pic A1, à la dissolution préférentielle du zinc à partir du dépôt CuZn obtenu dans le bain total.

d. Influence de la borne cathodique

En vue de mettre en évidence l'effet de la borne cathodique sur le processus d'électrodéposition du système CuZn nous avons effectué une étude voltampérométrique de la réaction d'oxydoréduction du système CuZn à différents potentiels cathodiques. Notons que cette étude a été réalisée dans deux bains distincts bain chlorure et bain sulfate. Les tracés ainsi enregistrés sont regroupés dans la figure (III.5).

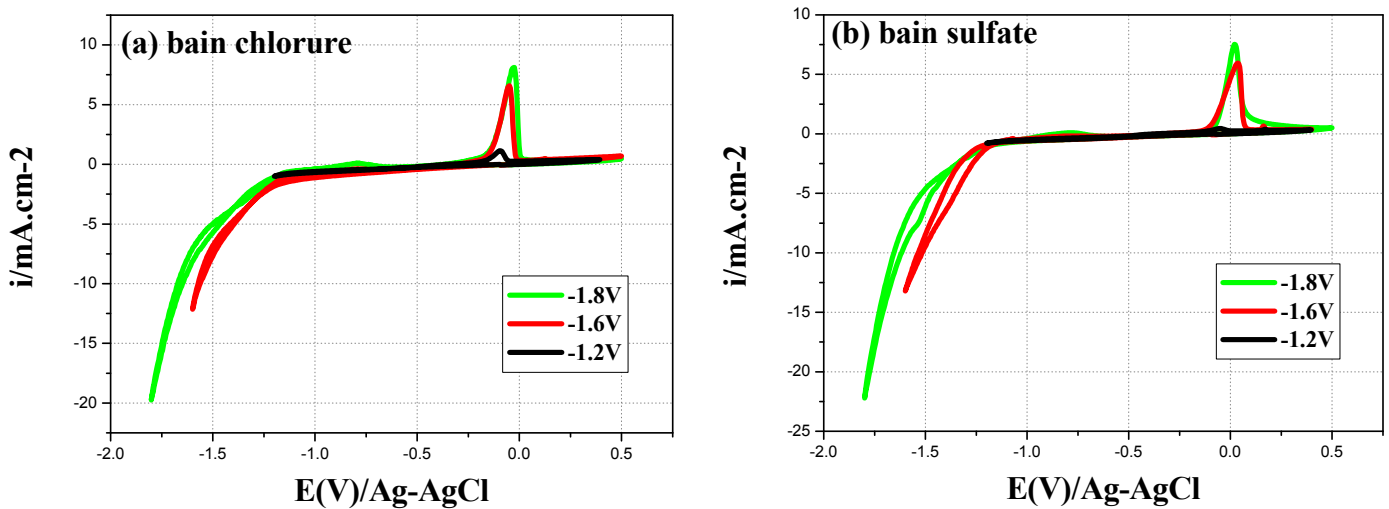


Figure III.5 : Influence de l'étendue cathodique sur les voltamogrammes cycliques de CuZn dans les deux bains, $V_b = 20\text{mV/s}$, $\omega = 250\text{ rpm}$, $\text{pH} = 6$

D'une manière globale, les voltamogrammes illustrés sur la figure (III.5) révèlent pratiquement les mêmes allures et des évolutions similaires et ce dans les deux bains exploités. On note, une augmentation importante du courant cathodique avec l'accroissement de l'étendue cathodique suite à l'augmentation de la décharge du proton en parallèle avec la co-déposition de Cu et du Zn, par conséquent on obtient l'augmentation de l'intensité et de l'aire des pics de dissolution du zinc et du dépôt CuZn. On note également le déplacement du pic A2 vers les potentiels les plus positifs, cela revient probablement à l'augmentation de la quantité et du pourcentage en cuivre dans l'alliage. [Dah]

e. Evolution du rendement

Pour compléter et confirmer les résultats précédents, nous avons procédé au calcul du rendement de dépôt et ce dans les deux bains utilisés. Le rendement des dépôts est obtenu en effectuant le rapport entre la charge de la partie anodique, Q_a , et la charge de la partie cathodique, Q_c , du voltamogramme de l'électrodéposition de l'alliage CuZn. [Elsh.Mats]

$$R_c (\%) = (Q_a / Q_c) \times 100 \quad (\text{éq.III.2})$$

Q_a : charge due au courant de dissolution de CuZn : $i_a = i_{a,Zn} + i_{a,Cu}$

Q_c : charge totale due au courant totale des 3 réductions : $i_c = i_{c,Zn} + i_{c,Cu} + i_{c,H_2}$

On remarque que le rendement diminue avec l'augmentation de la borne cathodique qui est due à la contribution de la réaction de réduction de l'hydrogène. Les valeurs plus importantes dans le bain chlorure, résultat d'un courant limite d'évolution de l'hydrogène plus faible en milieu chlorure comparé au milieu sulfate [Kim]. De plus, les ions sulfate s'adsorbent sur la surface du matériau empêchant ainsi le dépôt du Cu et Zn contrairement aux ions chlorures qui augmentent l'efficacité de la cathode, facilitent la dissolution anodique et améliorent la conductivité de l'électrolyte qui conduit à augmenter le pouvoir de pénétration. [Lew]

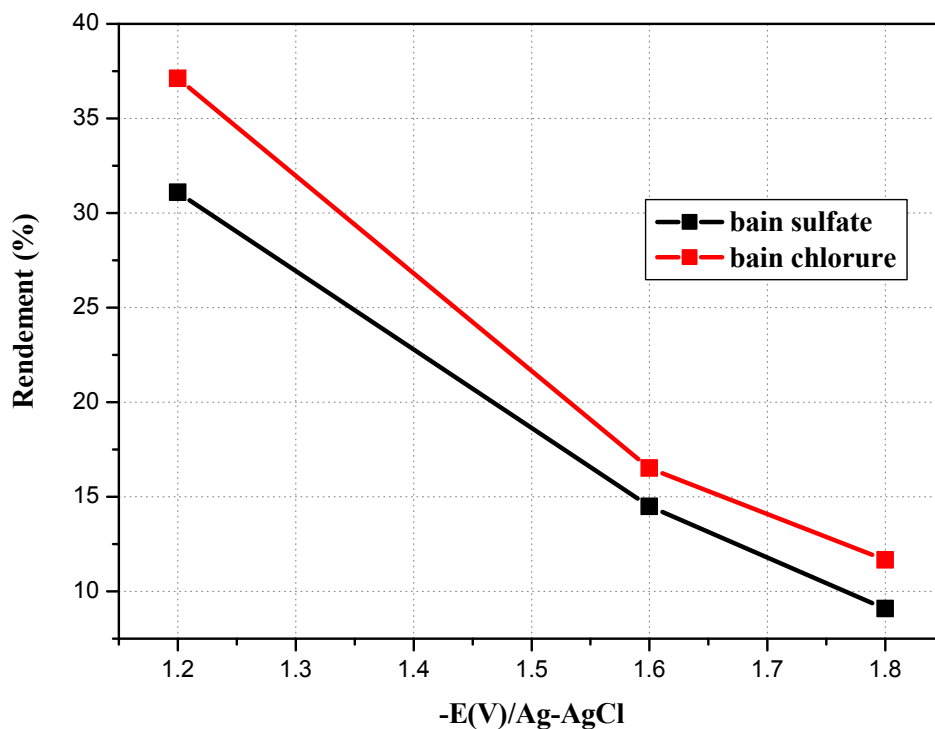


Figure III.6 : Evolution du rendement en fonction de la borne cathodique

Remarque

En se basant sur l'évolution du rendement est les résultats obtenus lors de l'étude des voltampérometries cycliques, nous allons par la suite élaborer des dépôts Cu-Zn sur différents substrats dans un bain chlorure à pH = 6.

III.1.2. Chronoampérométrie

Les dépôts d'alliage CuZn ont été réalisés sur différents substrats (acier, cuivre, graphite) sous contrôle potentiostatique à -1.4 V/Ag-AgCl. Les courbes chronoampérométriques $i = f(t)$ correspondantes sont représentées sur la figure (III.7). On observe une diminution rapide dans les premiers instants suivie d'une stabilisation. On rappelle que plus le courant est faible plus la couche formée est couvrante.

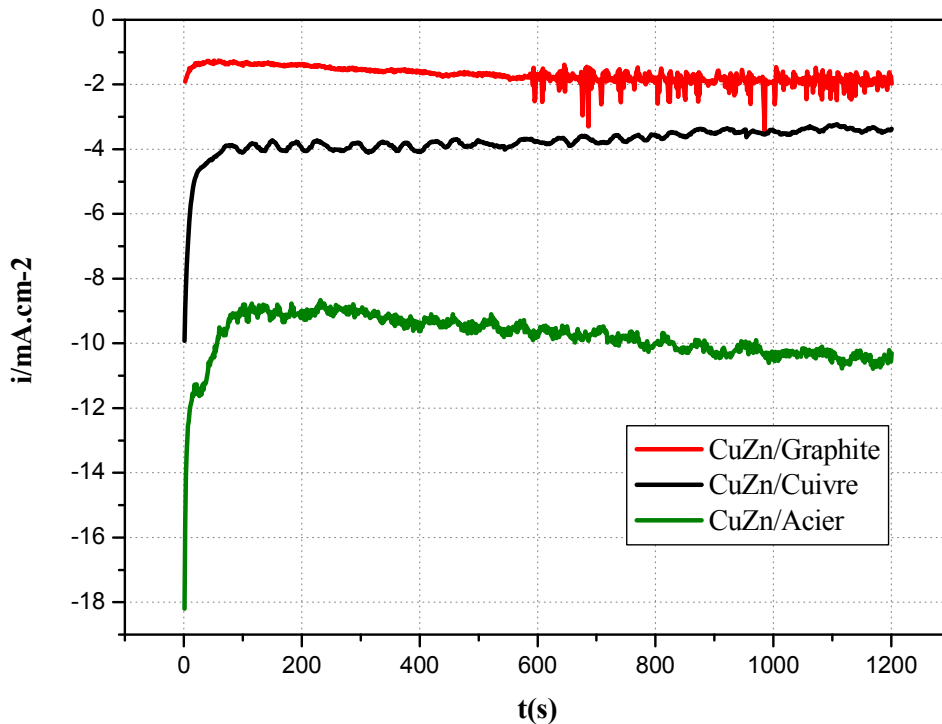


Figure III.7 : Chronoampérométrie du dépôt CuZn sur différents substrats à -1.4 V/Ag-AgCl

On constate que la densité de courant enregistrée change vis-à-vis de la nature de l'électrode utilisée. En effet, une faible densité de courant a été observée dans le cas du graphite. Ainsi, la couche sur graphite est plus épaisse et plus couvrante malgré les fluctuations dues à une surface poreuse (microscope optique) d'où la diminution de la vitesse du processus d'électrodéposition avec le temps.

A priori ; dans ce cas ; la réaction d'évolution d'hydrogène semble être minimisée sur ce type d'électrode. En ce qui concerne les autres substrats ; on note que la densité de courant est plus élevée dans le cas de l'acier comparativement au graphite. Cela laisse à suggérer que la vitesse du processus de réduction augmente sur l'acier.

Un tel comportement traduit certainement une évolution assez considérable de l'hydrogène. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de l'analyse de surface où on a constaté que le dépôt obtenu sur l'acier est très poreux. La porosité est attribuée au blocage des sites actifs par les bulles d'hydrogène induites par la forte réduction des ions H^+ sur ce type d'électrode.

La couche sur l'acier est la moins couvrante (courant stationnaire plus élevé) cela s'explique par le phénomène de couplage galvanique entre CuZn et l'acier (l'anode du couple) qui indique un film poreux traduit par l'augmentation de la densité de courant avec le temps.

Contrairement aux autres substrats, le cuivre est le substrat sur lequel CuZn est mieux déposé car le substrat n'est pas étranger à l'alliage.

L'étude de l'évolution du courant en fonction du temps, après application de différents potentiels, permet d'accéder à des informations concernant la formation et la croissance des germes. La figure (III.8) rassemble les courbes $i = f(t)$ obtenues à différents potentiels appliqués sur les différents substrats.

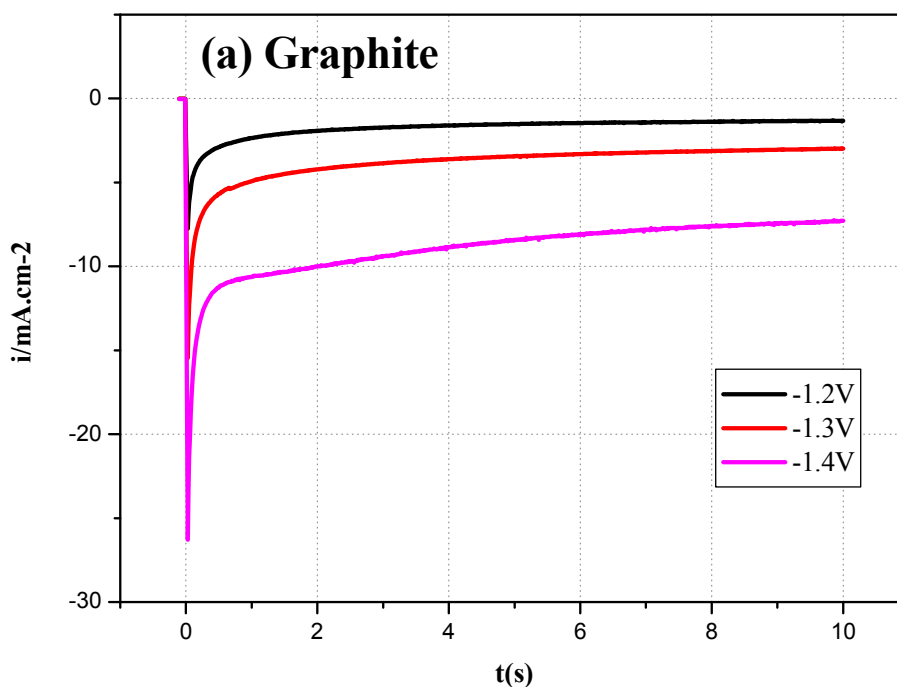


Figure III.8.a : Chronoampérométrie du dépôt CuZn sur graphite à différents potentiels

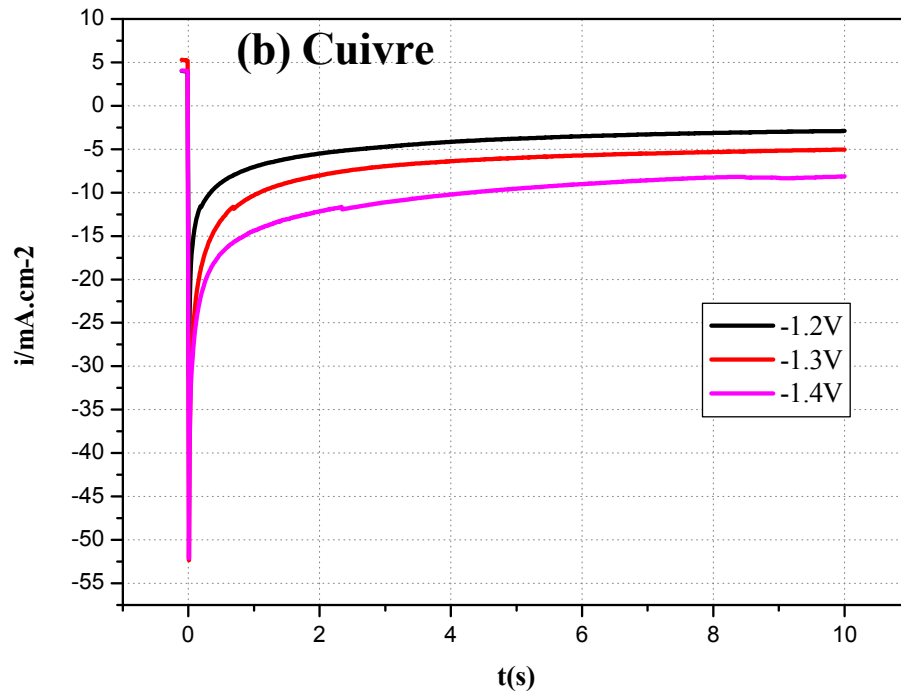


Figure III.8.b : Chronoampérométrie du dépôt CuZn sur cuivre à différents potentiels

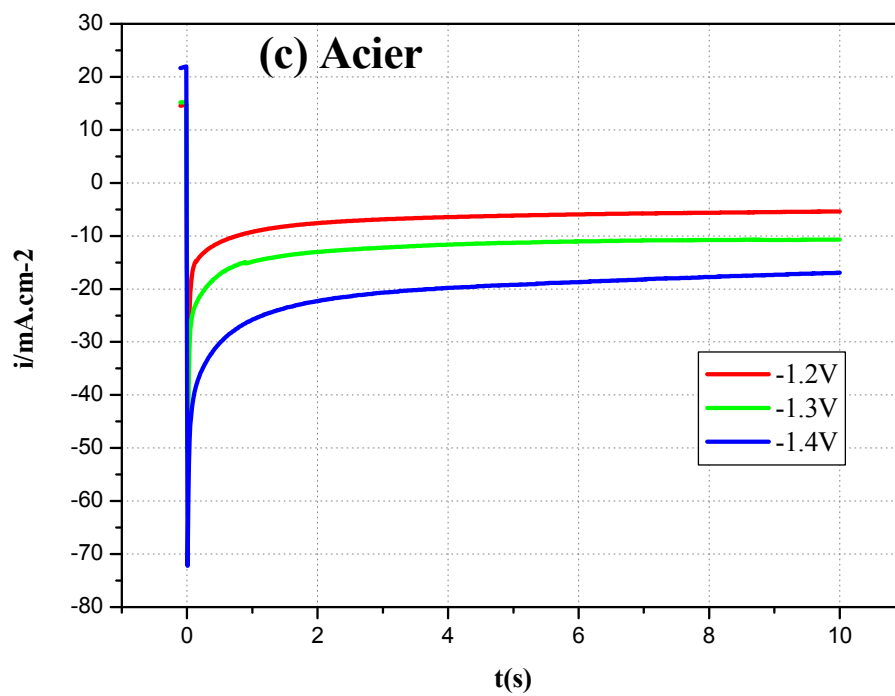


Figure III.8.c : Chronoampérométrie du dépôt CuZn sur acier à différents potentiels

Ces courbes présentent les mêmes allures. En effet le courant croit au début du processus, ce qui est dû au chargement de la double couche électrique et également au temps nécessaire pour la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface, l'évolution du phénomène se fait en un temps très court.

Puis le courant cathodique diminue jusqu'à un maximum i_{\max} pendant un temps maximal t_{\max} appelé temps d'induction. Ceci est attribué à la croissance des germes qui se traduit par l'augmentation de la surface active de l'électrode. L'exploitation de cette zone permet de déterminer le mode de germination. Enfin, un régime pseudo-stationnaire s'établit conformément à l'équation de Cottrel, en effet, le courant s'étend ce qui conduit à un régime de diffusion qui limite le processus.

On remarque également que plus le potentiel imposé est élevé plus le courant augmente, ce qui revient à la forte contribution de la réaction de réduction de l'hydrogène à des potentiels plus cathodiques ainsi qu'à l'augmentation de la vitesse de dépôt.

On note que quelque soit la valeur du potentiel imposé le courant le plus élevé reste celui de l'acier puis le cuivre et enfin le graphite qui enregistre le courant le plus bas. Ceci confirme ce qui a été avancé précédemment.

III.2. Dészincification

L'étude de la dissolution de nos échantillons a été réalisée dans une solution aérée de NaCl à 3% en poids, pH = 2 ajusté avec l'ajout de quelques gouttes de HCl.

III.2.1. Etude de l'évolution du potentiel libre en fonction du temps

La variation du potentiel de corrosion libre, E_{corr} , en fonction du temps a été mesuré pour les trois substrats graphite, cuivre et acier.

La figure (III.9) présente les courbes $E = f(t)$ du graphite nu et du graphite revêtu de CuZn.

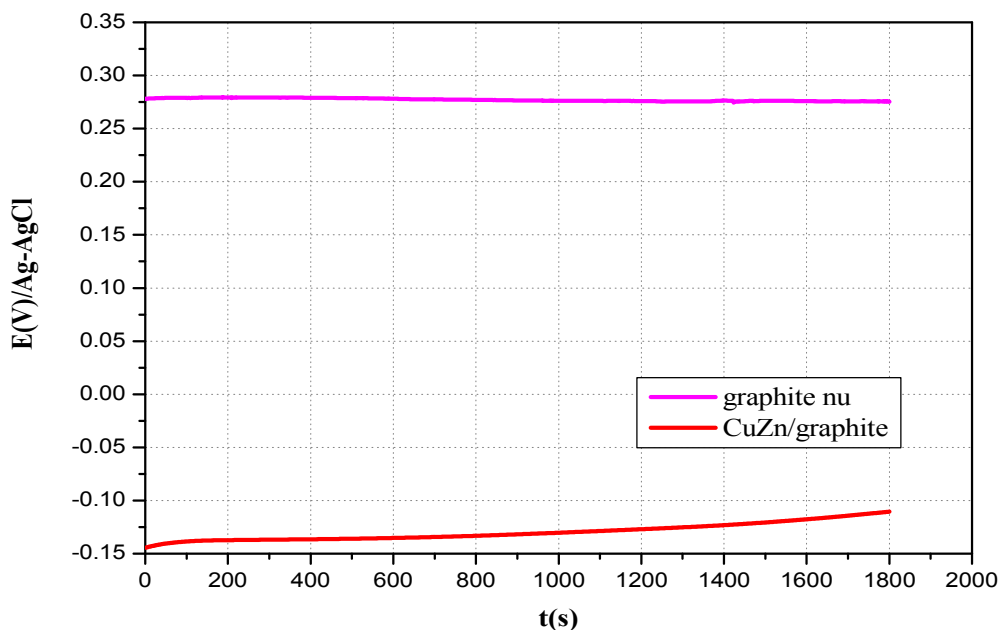


Figure III.9. Évolution du potentiel d'abandon du graphite nu et du graphite revêtu

On remarque que le potentiel du graphite nu reste stable au cours des 30 min, l'échantillon ne se corrode pas cela revient au fait qu'il soit noble ou inerte.

Le potentiel du graphite revêtu de CuZn présente une allure légèrement croissante avec des valeurs plus négatives que celles du graphite nu ce qui indique que l'alliage CuZn est moins noble que le graphite. Cette allure peut être expliquée par la dissolution préférentielle du zinc et l'augmentation du pourcentage en cuivre à la surface ce qui donne des valeurs de potentiel qui tendent vers le potentiel du cuivre pour une durée de 30 min et pourrait atteindre le potentiel du graphite après un temps de dissolution de CuZn suffisamment plus lent.

La figure (III.10) présente les courbes $E = f(t)$ du cuivre nu et de CuZn sur cuivre.

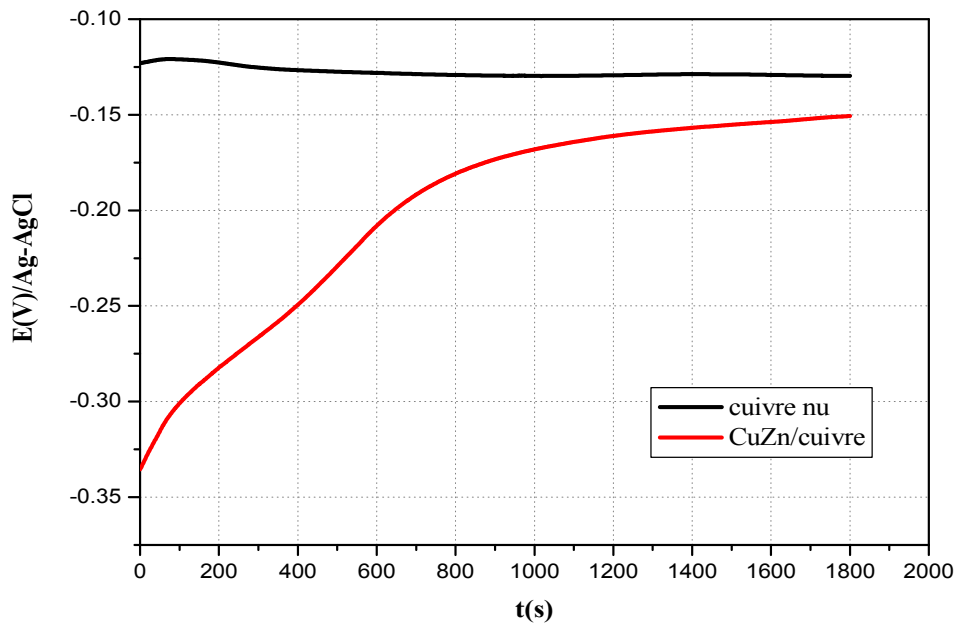


Figure III.10. Évolution du potentiel d'abandon pour le cuivre nu et le cuivre revêtu

On remarque une légère diminution du potentiel lors de l'immersion du cuivre nu due à sa dissolution puis il se stabilise après 10 min environ. L'échantillon revêtu présente un potentiel moins noble au départ qui augmente et tend vers le potentiel du cuivre. Ce comportement traduit la dissolution préférentielle du zinc laissant une couche de cuivre.

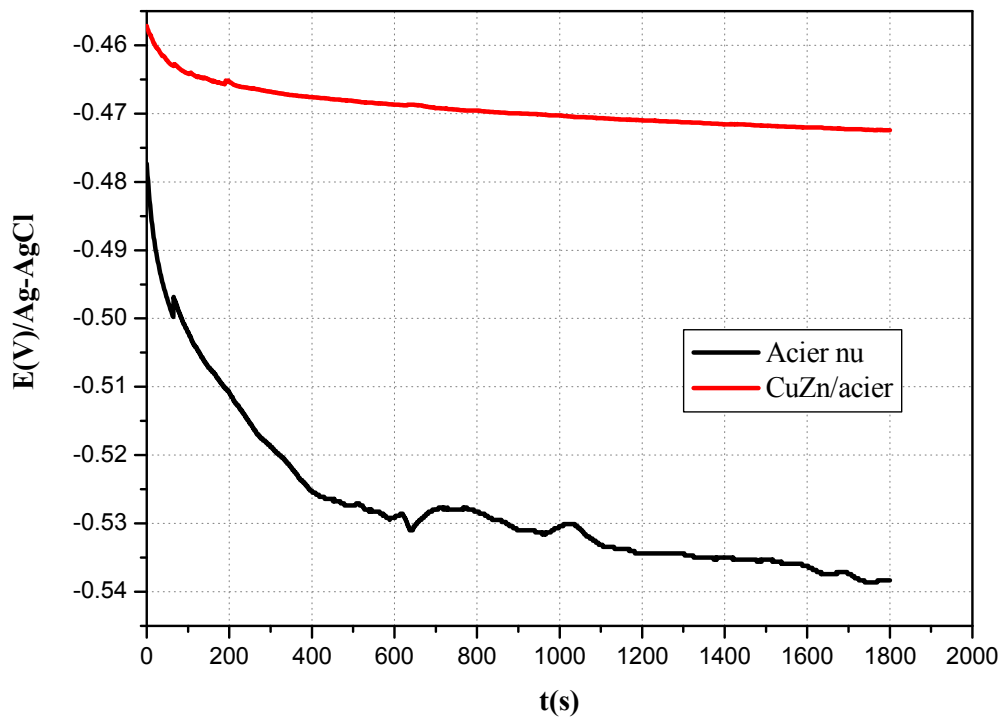


Figure III.11. Évolution du potentiel d'abandon pour l'acier nu et revêtu

La figure (III.11) présente la courbe $E = f(t)$ de l'acier nu superposée à celle de l'acier revêtu. Le potentiel de l'acier revêtu présente au départ des valeurs de potentiel plus élevées comparées à celles de l'acier nu puis diminue pour se stabiliser approximativement à un potentiel de -0.47 V/AgAg-Cl et se passive. Le revêtement a donc protégé le substrat.

La figure (III.12) illustre les courbes $E = f(t)$ de CuZn sur les différents substrats (acier, cuivre, graphite).

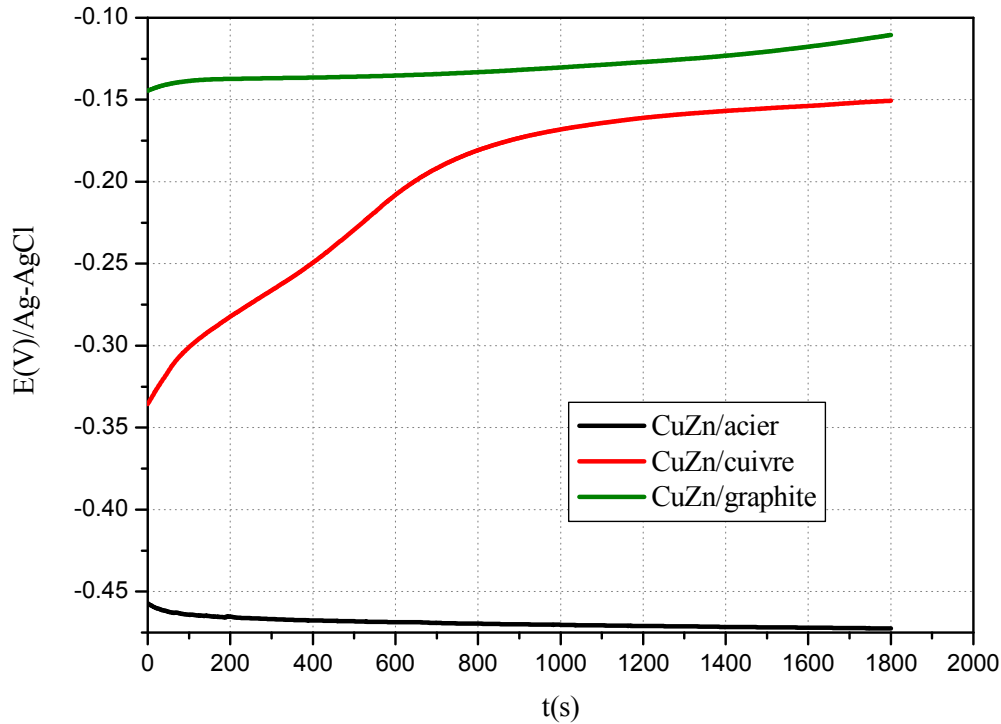


Figure III.12. Superposition des courbes d'évolution du potentiel d'abandon pour les 3 Substrats

L'évolution du potentiel d'abandon diffère d'un substrat à un autre, CuZn sur le cuivre et le graphite à tendance à évoluer vers des potentiels positifs du à la noblesse du substrat par rapport au revêtement, contrairement à CuZn sur l'acier ou le potentiel vire vers des valeurs négatives car le dépôt de l'alliage CuZn sur acier rend ce dernier plus noble.

III.2.2 Etude potentiodynamique

L'étude de la dissolution et l'évaluation de la résistance de l'alliage CuZn sur les différents substrats (graphite, cuivre, acier) en milieu chlorure acidifié à pH = 2 ont été effectuées en traçant les courbes de polarisation de Tafel à une vitesse de balayage de 1 mV/s après 30 min de maintien préalable au potentiel de corrosion libre.

Le processus cathodique est indépendant de la nature du substrat. La densité de courant décroît en forme exponentielle avec absence de palier de diffusion. Dans ce cas la réaction de réduction de l'hydrogène (éq. III.3) l'emporte devant celle de l'oxygène :



Cependant lorsque la polarisation est effectuée à partir du potentiel d'abandon dans le sens cathodique, le palier de diffusion apparaît.

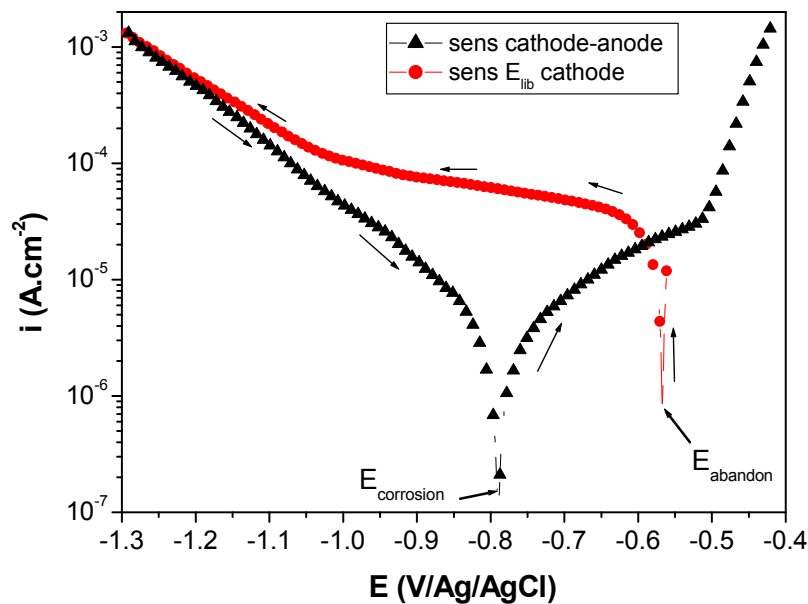


Fig. III.13 : Courbe de polarisation de l'acier après 1 h d'immersion dans NaCl à 3% à 1 mV/s.

Comme le potentiel du zinc est très négatif, on a la dissolution préférentielle du zinc dans cette zone la tandis que le cuivre est à l'état immunisé. (Fig.I.2)

La figure (III.14) illustre les courbes de polarisation relatives au comportement du graphite nu et du dépôt CuZn sur graphite.

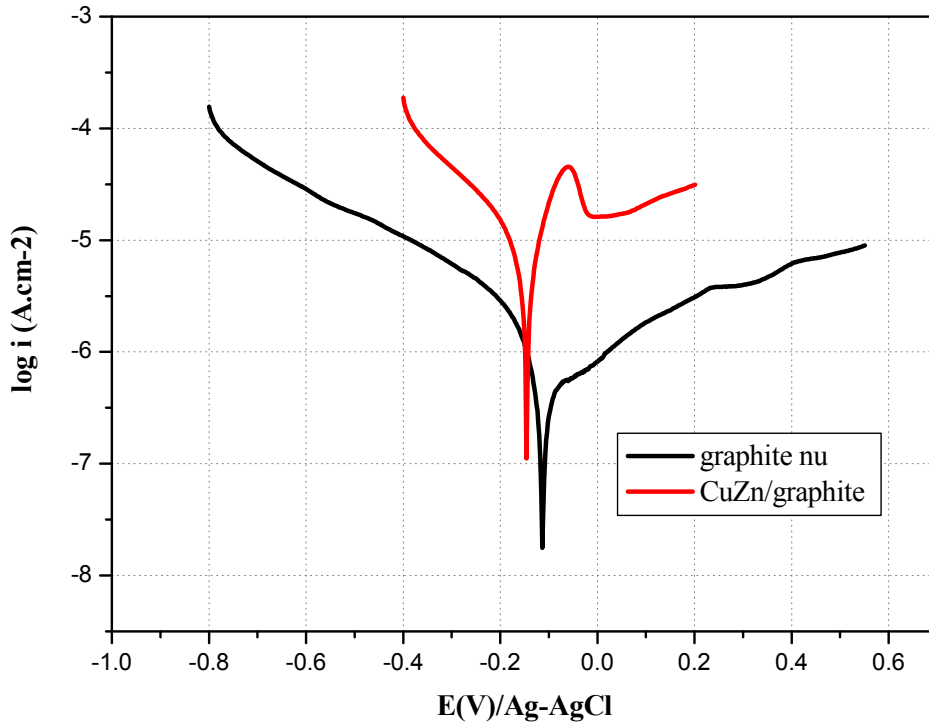


Figure III.14 : Courbe potentiodynamique du graphite nu et du dépôt CuZn sur graphite après 30 min d'immersion dans NaCl à pH 2, $V_b = 1$ mV/s

La branche anodique de la courbe de polarisation de CuZn sur graphite présente un pic anodique qui peut être attribué à la dissolution du cuivre. La dissolution sélective du zinc a dû se faire pendant le temps d'immersion à circuit ouvert et pendant la polarisation cathodique.

L'ensemble des valeurs de E_{corr} , i_{corr} , b_c et b_a sont regroupées dans le tableau III.1

En comparant la courbe du graphite nu à celle du graphite revêtu on voit clairement que le graphite nu est plus résistant et son potentiel est supérieur à celui de CuZn sur graphite ceci est dû au fait que le graphite est plus noble que CuZn alors en déposant ce dernier dessus, le graphite devient moins noble.

Remarque

Le calcul des paramètres électrocinétiques a été effectué en se basant sur la pente cathodique car la pente anodique est entachée d'erreurs suite à la modification de la surface par oxydation.

La figure (III.15) présente les courbes de polarisation du cuivre nu et du dépôt CuZn/cuivre. On voit clairement que les deux courbes ont pratiquement la même allure, ceci est dû au fait que l'alliage déposé contient du cuivre et le substrat lui-même c'est du cuivre. Sur la branche anodique, aux environs de $-0.03\text{V}/\text{Ag-AgCl}$ nous observons un léger épaulement sur la courbe de polarisation de CuZn sur cuivre qui peut être dû à la dissolution de CuZn. L'épaulement est suivi d'un pic qui peut être attribué à la dissolution du substrat en cuivre et à la formation de ses oxydes, du fait que la courbe de polarisation du cuivre nu présente elle aussi un pic de dissolution dans la même gamme de potentiel.

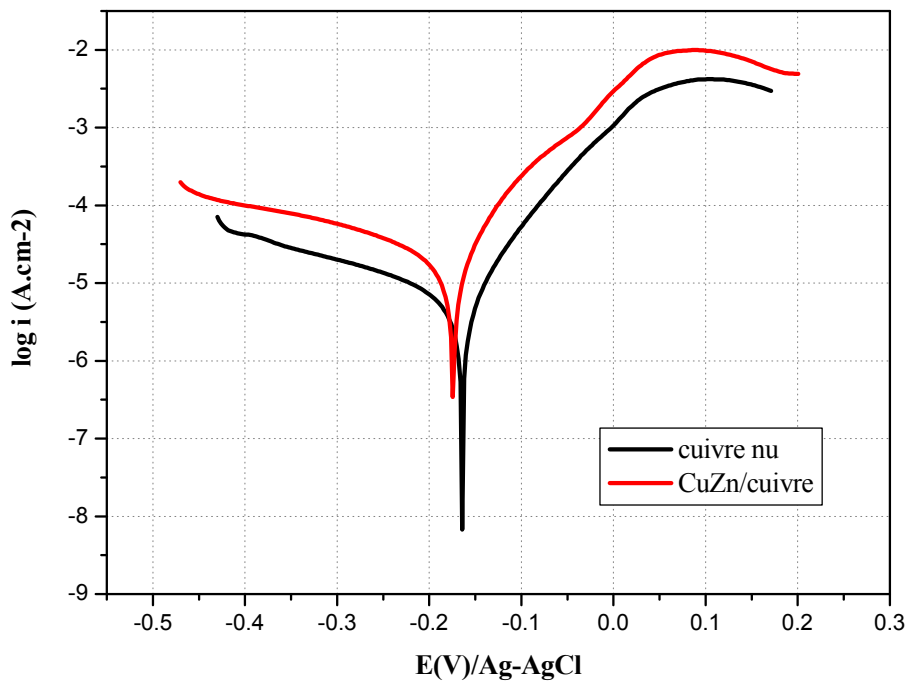


Figure III.15 : Courbe potentiodynamique du cuivre nu et du dépôt CuZn/cuivre après 30 min d'immersion dans NaCl à pH 2, $V_b = 1 \text{ mV/s}$

L'ensemble des valeurs de E_{corr} , i_{corr} , b_c et b_a sont regroupés dans le tableau III.1. En comparant entre les deux courbes de polarisation on constate que le cuivre nu enregistre une valeur de densité de courant inférieure à celle du cuivre revêtu, ce qui nous permet de dire que la vitesse de corrosion de CuZn sur cuivre est supérieure à celle du cuivre seul et donc le cuivre revêtu est moins résistant que le cuivre nu du fait que l'alliage contient un élément plus négatif (le zinc) qui se dissout préférentiellement.

La figure (III.16) montre la courbe de polarisation de l'acier nu superposé à celle de CuZn/acier.

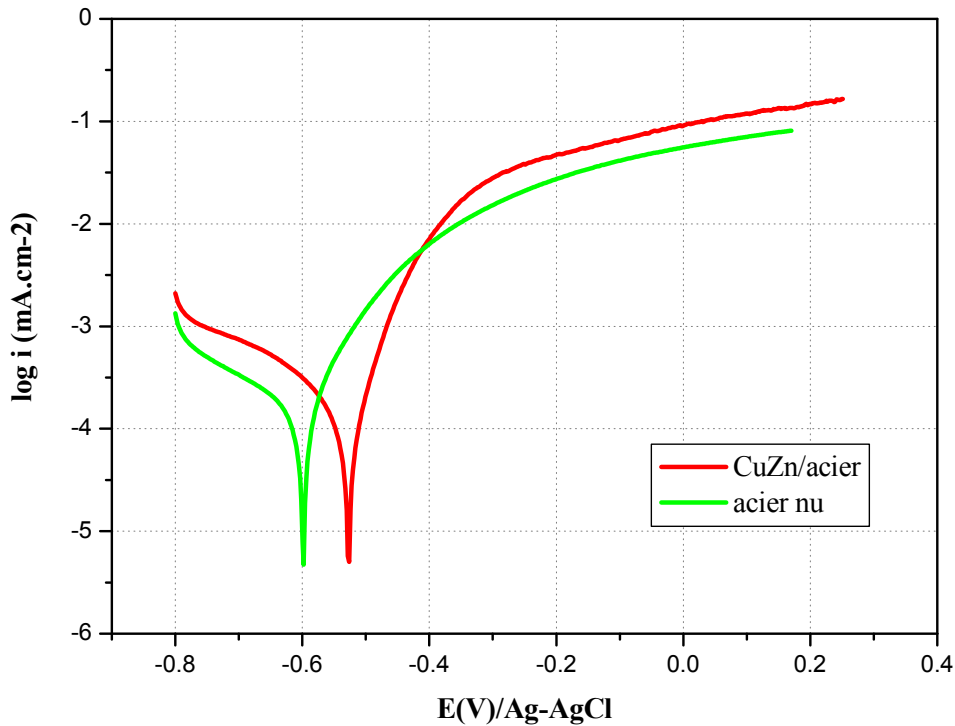


Figure III.16 : Courbe potentiodynamique de l'acier nu et du dépôt CuZn/acier après 30 min d'immersion dans NaCl à pH 2, $V_b = 1$ mV/s

La branche anodique de l'acier nu est typique de la dissolution continue d'un métal corrodable. Pour celle du CuZn elle présente un léger épaulement vers -0.3 V qui peut être attribué à la dissolution de CuZn suivie de celle de l'acier.

L'ensemble des valeurs de E_{corr} , i_{corr} , b_c et b_a sont regroupés dans le tableau suivant :

Echantillon	E_{corr} (V/Ag-AgCl)	i_{corr} (μ A.cm ⁻²)	b_c (mV/dec)	b_a (mV/dec)
Graphite nu	-0.11	2.5	- 472	1000
CuZn/graphite	-0.15	12.6	- 244	113
Cuivre nu	-0.16	8	- 305	76
CuZn/cuivre	-0.17	31.62	- 410	88
Acier nu	-0.6	178	- 289	110
CuZn/acier	-0.52	263	- 318	90

Tableau III.1 : Paramètres électrocinétiques

On remarque que le potentiel de corrosion de l'acier nu est inférieur à celui de CuZn sur acier, le revêtement a anobli l'acier. C'est donc un revêtement anodique qui, dans le cas de la formation de fissures ou de pores sur ce revêtement une attaque sévère du substrat va se manifester suite au couplage galvanique dépôt-substrat.

La figure (III.17) regroupe les courbes de polarisation de CuZn sur les différents substrats. Il est évident que le comportement de CuZn dépend du substrat.

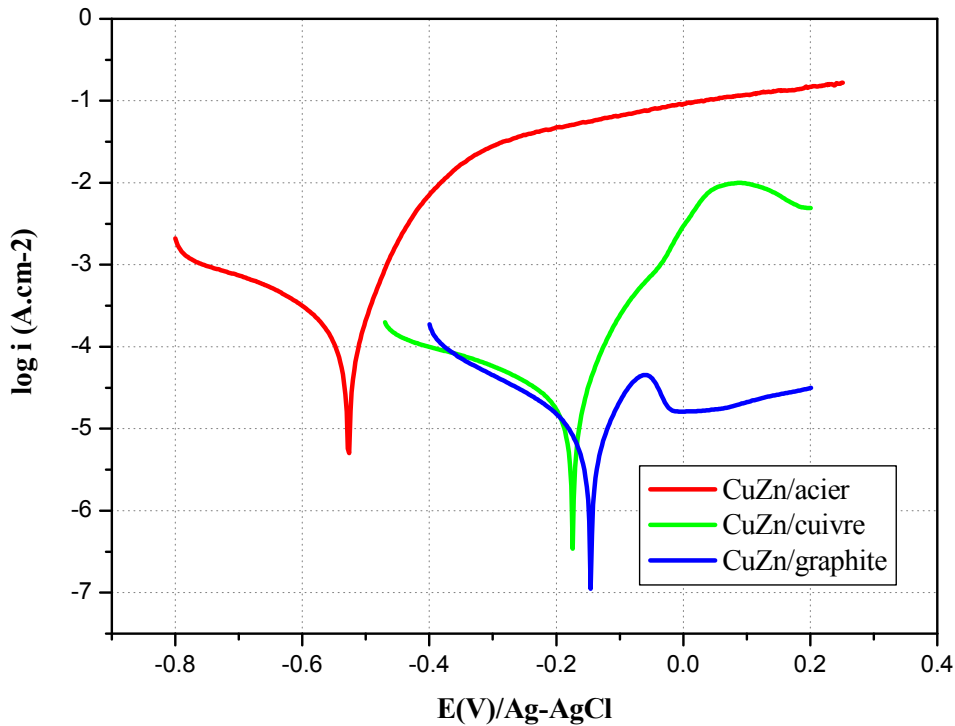


Figure III.17 : Courbes potentiodynamiques du dépôt CuZn sur les différents substrats après 30 min d'immersion dans NaCl à pH 2, $V_b = 1$ mV/s

On remarque que le potentiel de CuZn sur le graphite est le plus noble suivi de celui de CuZn sur cuivre puis CuZn sur acier. Aussi la vitesse de corrosion de CuZn sur acier est plus grande suivie de celle de CuZn sur cuivre et enfin CuZn sur graphite. Ce qui nous conduit à dire que CuZn sur graphite est le plus résistant à la corrosion et CuZn sur acier est le moins résistant. Ceci est attribué au fait que le graphite est plus noble que le cuivre qui est plus noble que l'acier. C'est l'effet du substrat.

III.3. Caractérisation morphologique du dépôt

Les dépôts ont été élaboré en imposant un potentiel de $-1.4V/Ag-AgCl$ pendant 20 min.

a. Examen au microscope optique (MO)

La photographie obtenue au microscope optique pour le graphite nu (Fig.III.18.a) montre une surface poreuse et non homogène. Après revêtement (Fig.III.18.b) on observe une surface revêtue uniformément avec une couleur dorée due au CuZn.

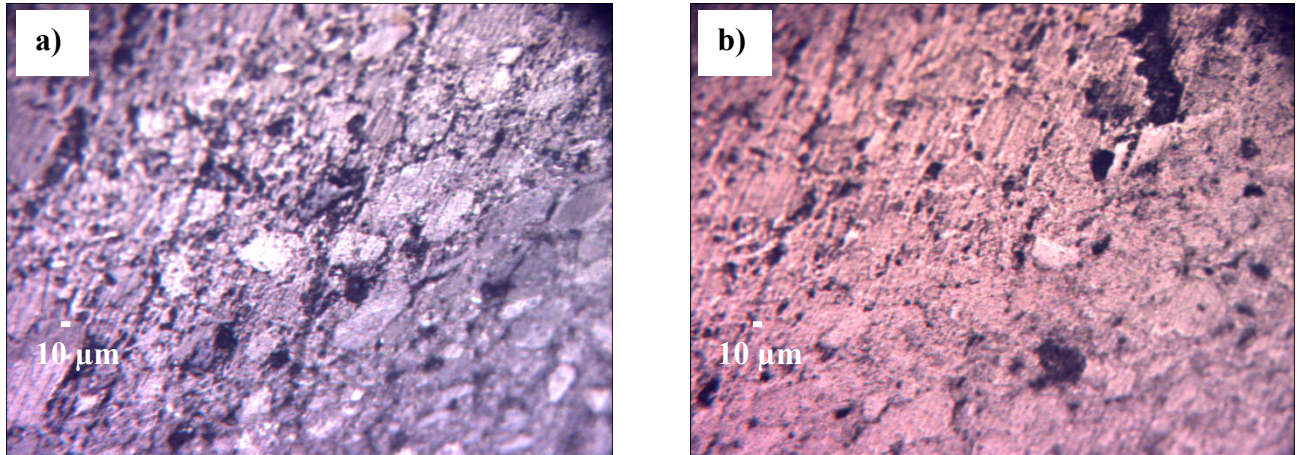
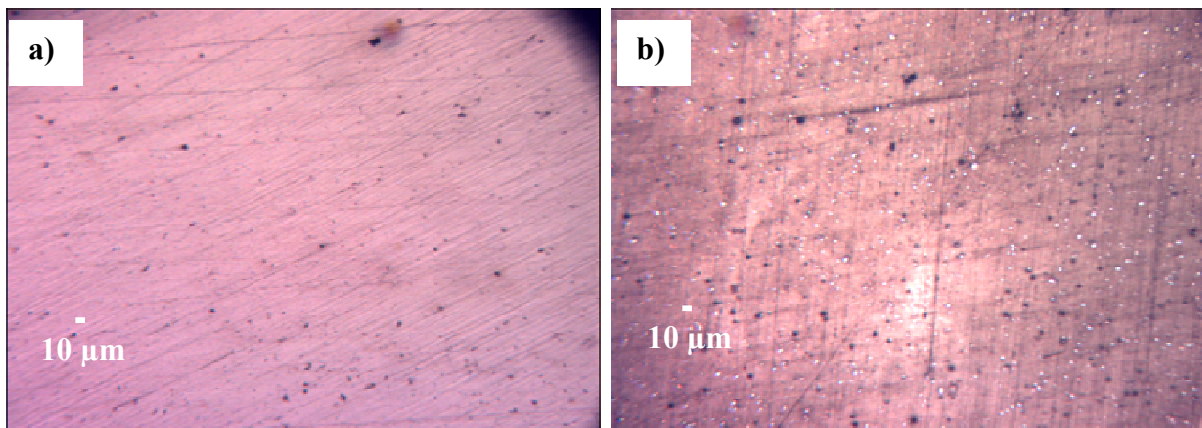


Figure III.18 : Photographie optique du graphite nu et revêtu

Une couleur plus prononcée se présente après le dépôt de CuZn sur le cuivre (Fig. III.19.b), cela peut être dû à l'électrodéposition de CuZn sur le substrat qui est déjà du cuivre. Le dépôt semble être très fin avec des grains clairs. Après corrosion (Fig. III.19.c), on constate l'apparition de la couleur bleue qui peut correspondre aux oxydes et hydroxydes de cuivre [Ber], avec une structure de joints de grains indiquant la présence d'une seconde phase.



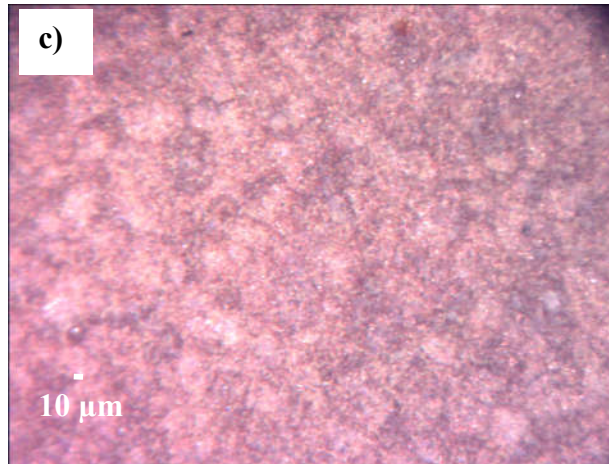


Figure III.19 : Photographie optique du cuivre nu (a), revêtu (b) et de CuZn/cuivre après corrosion (c)

L'acier nu (Fig.III.20.a) ne présente aucun signe particulier de corrosion, la surface est homogène et présente des rayures dues au polissage. Après immersion dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 3% en poids, acidifiée à pH = 2 pendant 30 min, on observe des pores et des taches de couleur rougeâtre qui correspondent à la formation de la rouille poreuse (Fig. III.20.b).

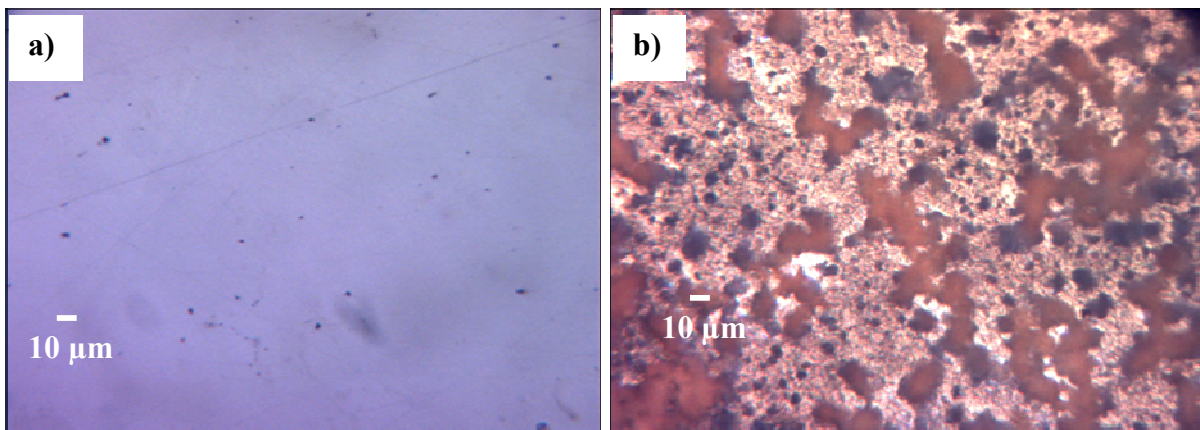


Figure III.20 : Photographie optique de l'acier nu (a) et de l'acier nu après corrosion (b)

La figure (III.21.a) présente les images d'une couche fine de CuZn sur acier avec des pores. Après corrosion (Fig.III.21.b-c), les zones claires correspondent probablement à CuZn non dissous (non attaqué), tandis que les zones de couleur rosée peuvent être attribuées aux endroits riches en cuivre après dézincification. La couleur bleue correspond aux oxydes et aux hydroxydes de cuivre [Ber].

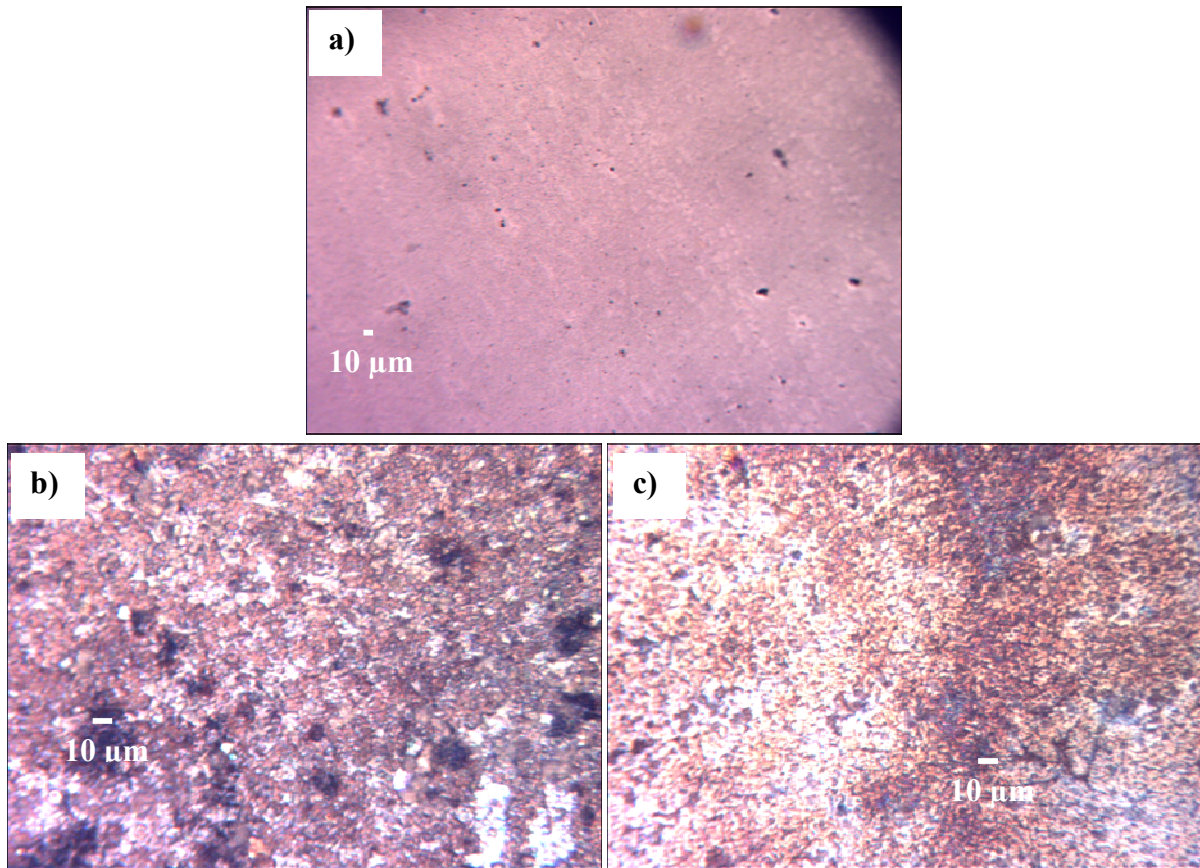


Figure III.21 : Photographies optiques du revêtement/acier (a) avant et (b) et (c) après dissolution

b. Examen au microscope électronique à balayage (MEB)

Sur la figure (III.22) une couche homogène et couvrante de CuZn qui s'est bien déposée sur le substrat en cuivre avec des cristaux clairs sous forme de pyramide de taille environ 5 μm.

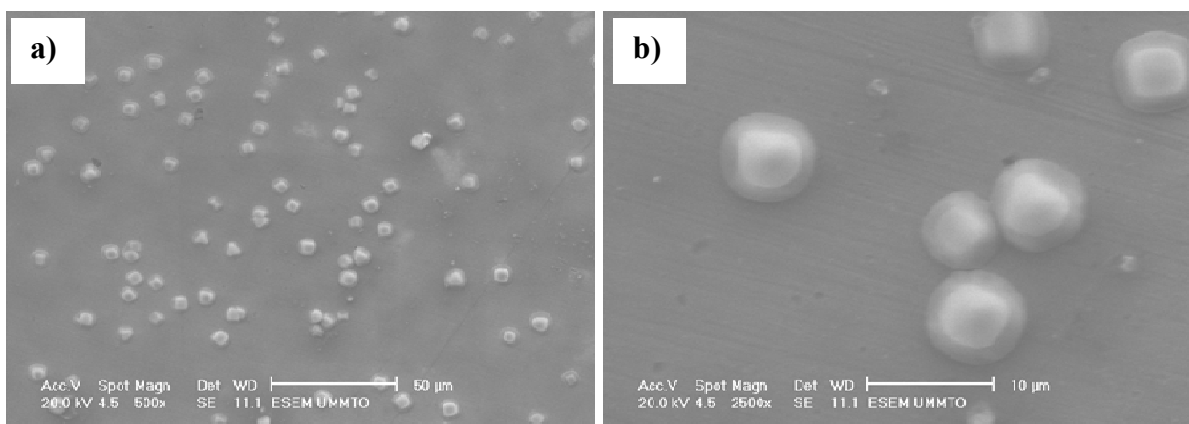


Figure III.22 : Photographies MEB de CuZn/cuivre à différents grossissements

La figure (III.23) montre un dépôt homogène de CuZn/acier présentant des grains fins et réguliers et quelques pores. Après corrosion (Fig.III.24) une couche fragile et poreuse et des produits de corrosion plus ou moins réguliers, sont observés.

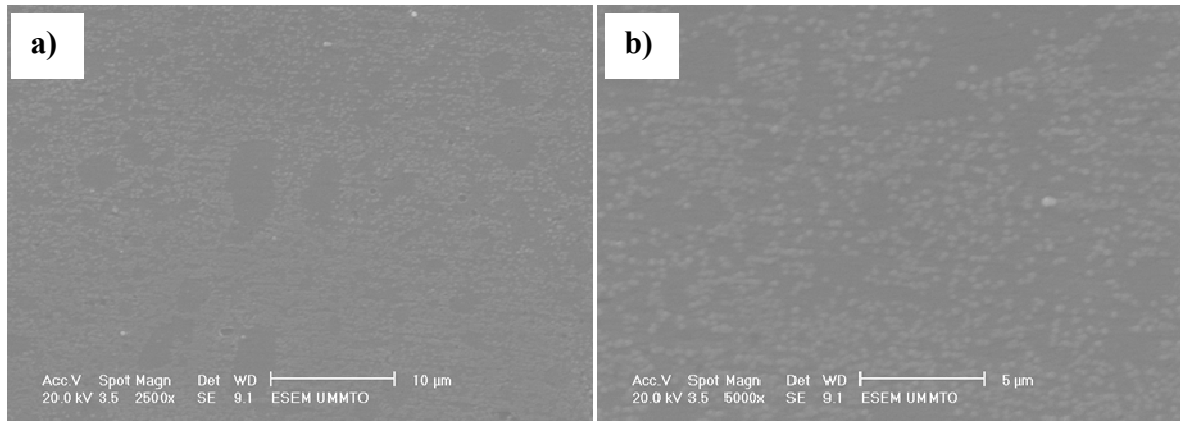


Figure III.23 : Photographies MEB de CuZn/acier à différents grossissements

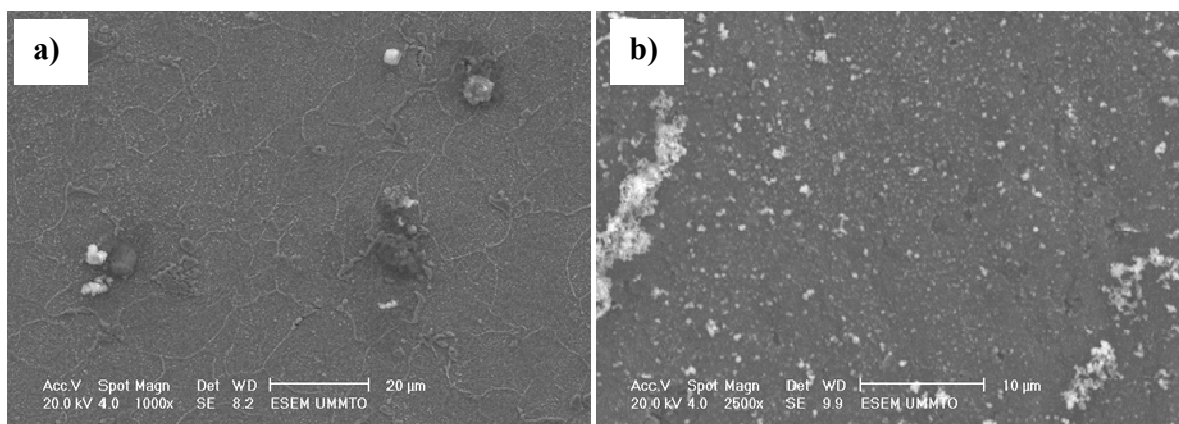


Figure III.24 : Photographies MEB de CuZn/acier après corrosion à différents grossissements

References

- [Bal1] J.C. Ballesteros, E. Chaînet, P. Ozil, G. Trejo, and Y. Meas, Initial Stages of the Electrocrystallization of Copper from Non-Cyanide Alkaline Bath Containing Glycine, *J. Electroanal. Chem.*, Elsevier B.V., 2010, **645**(2), p 94–102.
- [Bal2] J.C. Ballesteros, E. Chaînet, P. Ozil, G. Trejo, and Y. Meas, Electrochemical Studies of Zn Underpotential/overpotential Deposition on a Nickel Electrode from Non-Cyanide Alkaline Solution Containing Glycine, *Electrochim. Acta*, Elsevier Ltd, 2011, **56**(16), p 5443–5451.
- [Bac] A.L. Bacarelia, J.C.Jr. Griess, *J. Electrochem. Soc.*, (1973), vol. 120, n°4, pp. 459-465
- [Bock] J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan, W: *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, New York(1993) P833.
- [Dah] Y. Dahmane «Multicouches magnétiques Co/Cu élaborées par voie électrochimique», Université de Tizi-Ouzou, Thèse de Magister (2002).
- [Elsh] A.E. Elsherief, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 43.
- [Kim] D. Kim, D-Y. Park, B.Y. Yoo, P.T.A. Sumodjo, N.V. Myung, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 819-830.
- [Low] F.A. Lowenheim, *Modern Electroplating*, third ed. John Wiley & Sons, New York, (1974), Chap 1.
- [Mats] J.T. Matsushima, F. Trivinho-Strixino, E.C. Pereira, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 1960.
- [Men] L.H.Mendoza-Huizar, *J.Mex.Chem.Soc.* (2009), 53(4), 243-247.
- [Rav] R. Ravichandran, N. Rajendran, *Appl. Surf. Sci.* 239 (2005) 182-192.
- [Sab] T.M.H. Saber & A.A. El Warraky, Elsevier Science Publishers B.V, 93 (1993) 473-486.
- [Sava] C. Savall, C. Rebere, D. Sylla, M. Gadouleau, Ph. Refait, J. Creus, *Materials Science and Engineering A* 430 (2006) 165–171
- [Soto] F. Soto, *Electrocristallisation de revêtements Zinc-Manganèse -Comportement à la corrosion*, Thèse Doctorat (1998).

Conclusion générale

L'objectif de notre travail est d'élaborer par électrodéposition l'alliage CuZn sur différents substrats, à partir d'un bain citrate à pH=6 et d'étudier par la suite leurs dissolutions dans une solution de NaCl à 3% de pH=2, ainsi l'étude cinétique comparative et la caractérisation des résultats ont permis de dégager les conclusions suivantes :

- ✓ La première étape passant par l'étude cinétique de l'électrodéposition nous a permis de comparer les deux bains sulfate et chlorure et de conclure à une meilleure efficacité dans le bain chlorure, d'où le choix de ce bain pour la suite.
- ✓ Certains paramètres étudiés tels la concentration, la borne cathodique et le potentiel de déposition ont montré que leur augmentation fait croître l'intensité du pic anodique et donc le rendement d'électrodéposition. Notons que la borne cathodique ainsi que le potentiel de dépôt, tout en augmentant la cinétique du dépôt, font augmenter aussi parallèlement la réduction de l'hydrogène, ce qui fait diminuer le rendement ainsi que la qualité du dépôt.
- ✓ La co-déposition de Cu-Zn sur les trois substrats, acier, cuivre et graphite, a permis de montrer que le dépôt sur graphite est plus couvrant que sur le cuivre qui est encore meilleur sur l'acier. Ce dernier présente une surface poreuse et non homogène avec un couplage galvanique entre CuZn et le substrat en acier.
- ✓ L'étude de la corrosion des dépôts dans NaCl par OCP et polarisation potentiodynamique ainsi que par observations microscopiques (optique et MEB), nous ont permis de conclure à une dissolution sélective préférentielle du zinc suivie de celle du cuivre et par la suite la participation du substrat acier et cuivre dans le processus de corrosion.

Perspectives

D'autres paramètres pourraient avoir un effet sur l'électrodéposition de CuZn ou sa dissolution :

- Le calcul des transitoires n'a pu donner de résultats à cause de l'effet du substrat, ici l'acier. Comme perspective ce calcul pourrait être effectué sur carbone vitreux.
- Faire l'étude par spectroscopie d'impédance à différents potentiels de réduction.
- Etudier le dépôt à différents pH.
- Etudier le régime de diffusion de Cu et de Zn (à différentes vitesses de rotation).
- Etudier l'évolution de l'hydrogène en fonction de l'épaisseur de la couche de dépôt (en variant le temps de dépôt) et comparer au blanc.

Résumé

Dans ce mémoire de Master, l'électrodéposition des alliages CuZn a été effectuée à partir d'un bain citrate contenant les ions Cu(II) et Zn(II). L'étude cinétique d'électrodéposition par voltamétrie cyclique sur carbone vitreux, a permis d'observer et de comparer le comportement électrochimique des anions sulfates et chlorures, ainsi que l'effet de la concentration des cations et de la borne cathodique. Les valeurs calculées du rendement des dépôts sont meilleures à partir du bain chlorure d'où le choix de ce bain pour l'électrodéposition. L'électrodéposition potentiostatique a été effectuée sur différents substrats, acier, cuivre et graphite, à -1.4 V/Ag-AgCl pour un temps de 20min. Le dépôt sur graphite est plus couvrant que sur le cuivre qui est encore meilleur sur l'acier. La dissolution sélective du zinc a été ensuite étudiée à circuit ouvert et par la méthode potentiostatique. Les résultats ont permis de conclure à une dissolution sélective préférentielle du zinc suivie de celle du cuivre et par la suite la participation du substrat acier et cuivre dans le processus de corrosion.

Mots clés : électrodéposition, dézincification, cuivre-zinc, corrosion sélective.