

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

« Influence de certains additifs organiques sur les caractéristiques d'un revêtement à base de zinc élaboré par voie électrochimique » application : « Evaluation de la résistance à la corrosion dans un milieu NaCl à 3 % en poids »

Présenté par : **MEDJANI**

HASSINA

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

Mr KADRI ABDELAZIZ	PROFESSEUR	UMMTO	PRESIDENT
Mme MELLIL BAYA	MCA	UMMTO	ENCADREUR
Mme MOHELLEBI DALILA	MCA	UMMTO	EXAMINATRICE
Mr BOUDINAR SALEM	MCB	UMMTO	EXAMINATEUR

Remerciements

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

*Je remercie mon cher frère « **Nabil** » pour son encouragement et son soutien tout au long de mes études.*

*Je tiens à présenter mes vifs remerciements à la directrice du laboratoire madame **NASSIMA BENBRAHIM** professeur à l'Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.*

*Mes sincères remerciements sont à Monsieur **ABDELAZIZ KADRI**, professeur à l'Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou, dont j'ai été l'étudiante pendant trois ans, qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance. Je le remercie également pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de mon mémoire de Master.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Madame **BAYA MELLIL** née **BENFEDDA** pour la confiance qu'elle m'a faite en acceptant de diriger ce travail, je la remercie pour son aide scientifique précieuse, la rédaction de ce mémoire, sa gentillesse et sa patience.*

*Je voudrai remercier les membres de jury Mme **MOHELLEBI DALILA** et Monsieur **BOUDINAR SALEM** d'avoir consacré une partie de leur temps à examiner mon travail de master. Je n'oublie pas de remercier encore Mr **S.BOUDINAR** pour sa générosité, son aide, pour tout le temps qu'il a consacré pour nous faire de belles images MEB, merci beaucoup.*

*Mes sincères remerciements vont à **DJEDJIGA HAOUANOH** et au responsable de l'unité de recherche Matériaux, Procédés et Environnement affiliée à l'université de Boumerdes de nous avoir fait les différentes analyses DRX.*

*Je remercie infiniment Da Mustapha (Mr **MESSAOUDI**) pour tout aide et encouragement.*

*Je tiens à remercier Mr **TAHAR MERZOUK**, ingénieur du laboratoire(LPCM) et Mr **MOURAD MECHOUET** enseignant à l'UMMTO pour toutes ses réponses à mes questions.*

*Un stage de fin étude n'est pas l'occasion de se former seulement, c'est aussi pouvoir rencontrer des personnes formidables comme **Lamia ALLAM** que je remercie beaucoup pour son aide, ainsi je remercie tous les doctorants pour leurs aides (Sonia, Youcef, Djawida, M'hend , Zina, Zaki ,Sabrina....)*

Mes remerciements vont aussi à tous mes amis(e) qui sont nombreux (Mina, Melha, Silia, Thanina, Dihia,Djoudjou, Wardia, Kahina, Ali, Said....)

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents, que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments, pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leur aide, en témoigne de mon profond amour et respect pour leur grands sacrifices.

Mes chers frères « Nabil et Akli », ma sœur « Khedoudja » et belle-sœur « Dalila » pour leur soutien qu'ils trouvent ici l'expression de ma haute gratitude.

Mes neveux Nolan, Yani et nièces Kahina et Laetitia.

Qui sans leur encouragement ce travail n'aurai jamais vu le jour.

Et à mes chers oncles Mohammed, Mokrane, Amar et à ma tata Marie-Noëlle

A tous ceux que j'aime

Sommaire

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

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Introduction.....	3
I.2 Les revêtements anti corrosion.....	3
I.2.1 Les revêtements nobles (ou les cathodiques).....	3
I.2.2 Les revêtements anodiques (ou les sacrificiels).....	3
I.2.3 Les revêtements barrières.....	4
I.3 Généralités sur le zinc et le manganèse	4
I.3.1 Le Zinc	4
I.3.2 Le manganèse	5
I.3.3 L'alliage ZnMn.....	5
I.4 Additifs organiques.....	6
I.4.1 Introduction.....	6
I.4.2 La glycine	7
I.4.3 Acétate de Sodium.....	7
I.4.4 Formiate de Sodium.....	8
I.5 Etat de l'art sur le rôle des additifs	8
I.6 Principe d'action d'un additif	11
I.6.1 Blocage de surface.....	11
I.6.2 Adsorption réactive.....	11
I.6.3 Complexation en solution.....	12
I.7 Effet des additifs.....	12
I.7.1 Effet nivelant.....	12
I.7.2 Effet affineur-brillantueur des additifs.....	13
I.8 Elaboration de revêtements métalliques	13
I.8.1 L'électrodéposition.....	14
I.8.2 Principe de l'électrodéposition.....	14
a. Transfert de masse.....	14
b. Transfert de charge	15
c. Cristallisation.....	15
I.9 Conclusion.....	15
I.10 références bibliographiques.....	16

Chapitre II : Etude expérimentale

II.1 Techniques et procédures expérimentales.....	17
II.1.1. Dispositif de mesures électrochimiques.....	17
II.1.1 Cellule électrochimique.....	17
II.1.1.2 L'électrode.....	18
a) Electrode de référence	18
b) Contre électrode (CE).....	18
c) Electrode de travail (ET).....	18

c.1. Embout en carbone vitreux.....	18
c.2. Substrat en acier.....	18
II.1.3 Préparation des électrodes de travail.....	19
II.1.4 Réactifs et électrolytes.....	19
II.1.1.5 Tests de corrosion.....	20
II.1.2 Méthodes d'analyse électrochimiques.....	20
II.1.2.1. Voltammétrie cyclique (VC).....	20
II.1.2.2. Chronopérométrie.....	21
II.1.2.3 Méthode des droites de Tafel	21
II.1.3 Techniques de caractérisation non électrochimiques.....	21
II.1.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	21
II.1.3.2 Diffraction des rayons X.....	22
II.2 Résultats expérimentaux et discussions.....	23
II.2.1 Etude électrochimique de la cinétique de dépôt du système ZnMn :.....	23
II.2.1.1 Etude en absence d'additifs.....	23
a-Analyse voltampérométrique de l'électrolyte support.....	23
b-Analyse voltampérométrique du dépôt de système ZnMn.....	24
II.2.1.2 Etude cinétique en présence des additifs.....	27
a-Effet des additifs sur l'électrolyte support.....	27
b-Electrodéposition du système ZnMn en présence des additifs.....	30
c-Evolution du rendement des dépôts ZnMn	33
II.2.2 Etude chronoampérométrique de la cinétique de dépôt du système ZnMn	35
a- Etude chronoampérométrique en absence d'additifs :.....	35
b- Etude chronoampérométrique en présence d'additifs :.....	36
II.2.3 Caractérisations morphologiques et structurales des dépôts ZnMn.....	38
II.2.3.1 Introduction.....	38
II.2.3.2 Caractérisation morphologique des revêtements ZnMn.....	38
a. Analyse morphologique en absence d'additifs.....	38
b. Analyse morphologique en présence de l'acétate.....	39
c. Analyse morphologique en présence de formiate	40
d. Analyse morphologique en présence de la glycine.....	41
II.2.3 Analyse structurales des revêtements ZnMn.....	43
II.2.3.a Analyse structurale en absence d'additifs.....	43
II.2.3.b Analyse structurale en présence d'additifs.....	44
II.2.4 Tenue à la corrosion des revêtements ZnMn	45
II.2.4.1 Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps	45
II.2.4.2 Courbes de polarisation de Tafel.....	46
Références.....	48
Conclusion.....	49

La corrosion prise par toutes ses formes constitue un problème majeur auquel sont soumis de nombreux types de matériaux qui peuvent s'étendre de l'usinage, à l'utilisation industrielle ou encore à l'usage quotidien. En effet, ce phénomène touche pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes au plus petites : production de l'énergie, construction, transport, secteur médical, l'électronique, etc. Dans les pays industrialisés, les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans le coût économique (gaspillage de matière première, énergie et temps) mais également dans son impact sur l'environnement, elle se considère comme l'une des sources les plus polluantes de l'environnement. Pour pallier à ce phénomène et minimiser les dégâts, plusieurs moyens de protection ont été développés, parmi lesquels, on peut citer l'application d'un revêtement sur la surface du matériau à protéger. D'une manière générale, pour concevoir un revêtement, plusieurs procédés d'élaborations peuvent être utilisés. Parmi ces procédés, l'électrodéposition s'émerge comme une voie de synthèse la plus sollicitée vu d'une part, elle est facile à mettre en œuvre et d'autre part elle est économiquement intéressante. Ces dernières années, la protection anti corrosion s'oriente vers l'utilisation des systèmes alliés à base de zinc. En effet, ces derniers ont attiré une attention particulière au près des chercheurs, vu que ces système se caractérisent par des propriétés anticorrosion remarquables comparativement à celles observées sur le zinc pur. Parmi ces systèmes, l'alliage ZnMn se porte comme un candidat potentiel. Par ailleurs, les systèmes alliés à base de zinc sont largement utilisés dans la protection de l'acier contre la corrosion. Cependant, il est bien connu que l'électrodéposition d'un alliage s'accompagne souvent d'une réaction parasite entraînant certains inconvénients, tels qu'une faible efficacité du courant, une mauvaise adhérence et une mauvaise stabilité du bain d'électrodéposition. Afin de remédier à ces contraintes, l'incorporation de petites quantités en substances organiques ou inorganique dans le bain est indispensable. Le rôle de ces additifs reste déterminant grâce à leur effet marquant sur certaines propriétés physiques comme la structure, la dureté, la ductilité, la brillance... etc.

Dans le présent travail, on se propose d'élaborer le revêtement ZnMn par voie électrochimique. Plus précisément, l'objectif assigné à cette étude consiste à mettre au point l'effet de certains additifs organiques, à savoir, les acétates de sodium (CH_3COONa) les formiates de sodium (HCOONa) et la glycine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) sur la cinétique électrochimique de dépôt du système ZnMn et sur ses différentes propriétés (physicochimiques, structurales et anti-corrosion).

Ce présent document est structuré de la manière suivante : Le premier chapitre met au point une revue de littérature en lien avec le thème de recherche étudié dans ce travail. Dans ce cas, nous présentons tout d'abord quelques généralités sur les revêtements anticorrosion les plus utilisés. Par la suite, il sera question de mentionner les principales propriétés du système ZnMn tout en évoquant un état de l'art sur le rôle des additifs au cours de l'électrodéposition des métaux ou alliages métalliques. Enfin, nous rappelons certaines notions de bases d'électrochimie affiliées au processus d'électrodéposition.

Le deuxième chapitre se scinde en deux principales parties. La première est destinée à la description des différentes techniques et méthodes expérimentales utilisées dans ce travail. Quant à la deuxième partie, elle sera dédiée à la présentation des principaux résultats obtenus accompagnés de leurs interprétations.

Nous parachevons ce document par une conclusion générale et quelques perspectives comme guise de suite pour ce travail

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1 Introduction

Dans le présent chapitre, on se propose de mettre au point une revue de la littérature en lien avec le thème de recherche que nous avons mené. Dans un premier temps, nous présentons les différents types de revêtements anti corrosion utilisés jusqu'à présent et leur méthodes de synthèses les plus exploitées. Dans un second temps, il sera question de rappeler quelques généralités sur le système ZnMn tout en illustrant les propriétés de zinc et de manganèse. Par la suite, nous allons faire un bref aperçu bibliographique sur les additifs organiques que nous avons étudiés dans le cadre de ce travail tout en évoquant un état de l'art sur le rôle et le mode d'action des additifs organiques durant l'électrodéposition des métaux ou alliages métalliques. Quelques rappels de base sur le processus d'électrodéposition seront également élucidés.

I.2 Les revêtements anti corrosion

La corrosion des métaux constitue la source majeure des défaillances des structures métalliques, ce qui se manifeste par la dégradation de leurs propriétés mécaniques et physicochimiques. Pour pallier au phénomène de corrosion, responsable de surcoûts importants, et maintenir la durabilité des matériaux, plusieurs moyens de protection ont été développés. Le mode de protection le plus employé de nos jours consiste à modifier la surface du matériau par une autre surface de nature différente via l'application d'un revêtement. On distingue trois principaux types de revêtements qu'on se propose de décrire brièvement dans ce qui suit.

I.2.1 Les revêtements nobles (ou cathodiques)

Ce genre de revêtement est essentiellement un métal plus noble que le substrat à protéger. Il doit être plus homogène, plus uniforme et exempt d'irrégularités et ce dans le but de maintenir son efficacité. En effet, les défauts superficiels sont responsables de toute dégradation ultérieure suite à l'infiltration de l'électrolyte vers le substrat. Un tel comportement s'explique par la formation d'une pile de corrosion provoquant ainsi une perforation rapide du métal de base, ce phénomène est fortement aggravé du fait que le rapport de surface (cathode/anode) est plus faible. A cet effet, la continuité d'un revêtement est un facteur primordial.

I.2.2 Les revêtements anodiques (ou sacrificiels)

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Dans ce cas, il

est important de signaler que les performances et la durée de protection dépendent fortement des propriétés métallurgiques du revêtement en question (morphologie, texture, composition...etc). Depuis plusieurs décennies, les revêtements sacrificiels sont les plus utilisés pour ralentir la vitesse de corrosion des structures d'acier [2].

I.2.3 Les revêtements barrières

Ce sont des revêtements non métalliques et non conducteurs. Ils permettent d'isoler le substrat (matériau à protéger) du milieu environnant. Parmi ces revêtements, on peut citer les vernis, peintures PVC, les bétons...etc

I.3 Généralités sur le zinc et le manganèse

I.3.1 Le Zinc

Le zinc est un métal de plus en plus utilisé vu qu'il possède une faible densité et des propriétés mécaniques intéressantes. Il est l'élément le plus utilisé parmi les métaux les plus sollicités au niveau de l'industrie (magnésium, aluminium, cadmium, fer, plomb, étain, nickel, cuivre, argent or et platine). Lorsqu'il est utilisé comme revêtement, il se comporte en tant qu'anode sacrificielle et protège le substrat contre la corrosion.

Le zinc constitue un élément d'addition très remarquable dans de nombreux alliages, à savoir, le laiton (CuZn), (NiZn), (ZnMn)...etc. Ce métal est largement utilisé dans le domaine associé au traitement de surfaces. Les principales raisons de sa forte utilisation en tant que revêtement sur l'acier sont liées essentiellement à [1,2] :

- La bonne résistance à la corrosion atmosphérique qui résulte de la formation superficielle d'une pellicule insoluble de produits provenant des réactions du zinc avec les éléments environnant tel que l'eau, l'oxygène et le dioxyde de carbone.
- La protection cathodique qu'il assure à l'acier dans le cas de la présence ou d'apparition des discontinuités au niveau du revêtement. Le tableau ci-dessous illustre certaines données numériques relatives aux propriétés physico-chimiques du zinc.

Symbole	Zn
Numéro atomique	30
Potentiel standard	-1.76 V/ENH
Masse atomique	65,38g/mol
Rayon atomique	0,74 Å
Système cristallin	Hexagonal compact (a = 2,665Å, c = 4,947Å, c/a = 1,8563)
Température de fusion	419,5°C
Densité	7,14

Tableau I.1 Propriétés physicochimiques de zinc

I.3.2 Le manganèse

Le manganèse est extrêmement répandu. La connaissance de la magnésie noire (bioxyde de manganèse naturel) remonte à la plus haute antiquité. Pline [3] mentionne son emploi dans la fabrication du verre. Le manganèse peut être obtenu par réduction des oxydes ou par électrolyse. Le manganèse, à l'état pur est considéré comme étant le métal le moins noble obtenu par électrolyse en solutions aqueuses. De ce fait, il ne présente pas de propriétés physiques ou mécaniques intéressantes, ce qui reflète sa faible utilisation à l'état pur. Par contre, il constitue un élément d'addition appréciable dans les alliages destinés à la protection contre la corrosion (MnZn, MnCo, MnCu...etc.) [4-7]

Le tableau ci-dessous regroupe quelques propriétés physico-chimiques du manganèse [4]

Symbole	Mn
Numéro atomique	25
Potentiel standard	-1.18 V/ESH
Masse atomique	54,09g/mol
Rayon atomique	0,12 Å
Système cristallin	Cubiquecentré (a = 8.944Å)
Température de fusion	1249°C
Densité	7,21g/cm ³

Tableau I.2 Propriétés physicochimiques de manganèse

I.3.3 L'alliage MnZn

Le système MnZn est un alliage binaire composé de deux métaux de transition, ayant des potentiels d'équilibres standards très éloignés, $E^\circ (\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1.18\text{V/ENH}$ et $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V/ENH}$, rendant ainsi la co-déposition de ces deux éléments plus délicate, voir complexe.

L'électrodéposition de l'alliage zinc-manganèse a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches [5-10]. L'enjeu consiste à mettre au point de nouveaux matériaux capables de répondre à des besoins de plus en plus performants vis-à-vis de la protection anti corrosion. L'électrodéposition de ce genre de revêtements par voie électrochimique est un processus relativement complexe vu d'une part le manganèse appartient au couple ayant un potentiel très négatif (-1,18 V/ENH) que celui du zinc et d'autre part, le dépôt de manganèse s'accompagne le plus souvent par un fort dégagement l'hydrogène, qui à son tour affecte les propriétés du revêtement en question. Pour répondre à ce besoin, de nombreux efforts et tentatives expérimentales ont été explorées. Ces dernières ont été basées essentiellement sur l'utilisation de différents bains d'électrolyse, à savoir, les chlorures [11], les sulfates-citrate [12] contenant impérativement certains agents complexants et additifs organiques dont le rôle est déterminant. Ces études ont été effectuées en faisant varier plusieurs paramètres expérimentaux. Le but envisagé consiste à cerner les conditions expérimentales traduisant les propriétés les plus recherchées pour ce type de matériaux. A la lumière des travaux mentionnés dans la littérature sur l'électrodéposition du revêtement ZnMn, il ressort que la gamme de composition chimique en élément manganèse mettant en évidence de bonnes propriétés anti corrosion est assez large, elle s'étend de 10 à 40% [5-10]. Si on compare les conclusions illustrées par les différents auteurs sur la relation entre la composition chimique de l'alliage et son comportement à la corrosion, on constate une certaine divergence à propos de ce paramètre. En revanche, dans la majorité des cas, ces auteurs affirment que le comportement à la corrosion des alliages ZnMn est nettement supérieur à celui observé sur le zinc pur. Une telle constatation est attribuée à l'incorporation des composés du manganèse dans les produits de corrosion du revêtement.

I.4 Additifs organiques

I.4.1 Introduction

Dans la pratique moderne, lors de l'électrodéposition des métaux et alliages, il est admis que l'ajout de faibles quantités d'additifs inorganiques ou organiques dans le bain d'électrodéposition conduit à des modifications importantes des propriétés affiliées aux

dépôts. En effet, l'action des additifs peut se traduire à travers différents phénomènes, notamment, le nivellement, la brillance des surfaces des matériaux électrodéposés, l'amélioration de la structure cristalline, le raffinement de la taille des grains et la réduction des contraintes résiduelle. Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de certains additifs organiques sur la cinétique de dépôt du système ZnMn et sur ses diverses caractéristiques (morphologie, structure cristalline et comportement à la corrosion). Nous avons choisi comme additifs, la glycine ; les acétates et les formiates.

Pour mieux comprendre le rôle de ces additifs, il nous semble alors plausible de présenter au préalable quelques aspects théoriques sur ces substances tout en évoquant un état de l'art sur les travaux de recherches traitant, d'une manière générale, l'effet des additifs sur le processus d'électrodéposition de métaux ou d'alliages métalliques.

I.4.2 La glycine

La glycine est le plus petit acide aminé qui existe avec une masse moléculaire de 75,1g/mol. (**Figure I.1**). Sa formule chimique est $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$. On note que sa chaîne latérale n'est constituée que d'un atome d'hydrogène. Elle est également appelée glycolle ou acide amino-acétique. Cet acide aminé est le seul à ne pas avoir de pouvoir rotatoire puisque son carbone en position alpha n'est pas substitué de façon asymétrique. Cette molécule n'est donc pas chirale.

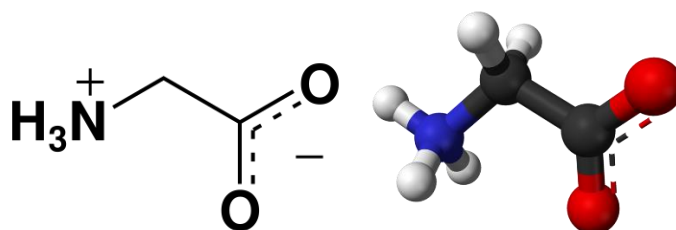


Figure I.1 Formule développée de la glycine et sa représentation en 3D

I.4.3 Acétate de Sodium

L'acétate de sodium est un composé de formule CH_3COONa (**Figure I.2**). Il est soluble dans l'eau et constitue une bonne source d'ions acétates. Sa masse molaire est de 82,04g/mol. Cette substance apparaît comme sous-produit de la saponification des acétates d'alkyle par la soude. Il peut également être extrait en distillant le produit formé suite à la réaction entre l'acide acétique et la soude mélangés en proportion équimolaire.

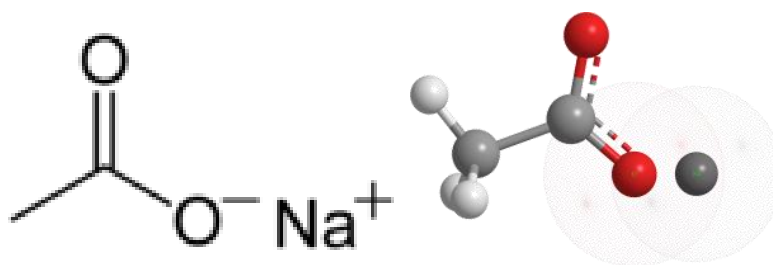


Figure I.2 Formule développée d'acétate de Sodium et sa représentation en 3D

I.4.4 Formiate de Sodium

Le formiate de sodium est le sel résultant de la réaction de l'acide formique et la soude. Sa formule chimique est Na(HCOO) (**Figure I.3**), il possède une masse molaire de 68,01g/mol. Ce composé est impliqué dans plusieurs procédés de teinture et d'impression de tissus. Il est également utilisé comme agent tampon pour les acides minéraux forts afin d'augmenter leur pH, et également comme additif alimentaire (E237). Le formiate de sodium est légèrement nocif dans l'eau et inhibe certaines espèces de bactéries, mais il peut être également sujette à une dégradation provoquée par d'autres espèces.

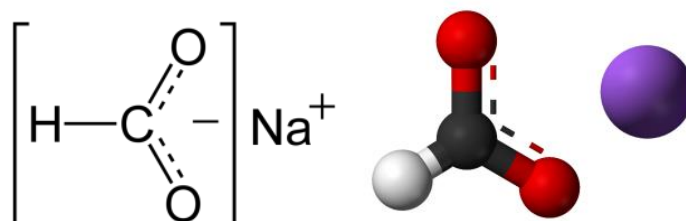


Figure I.3 Formule développée du formiate de Sodium et sa représentation en 3D

I.5 Etat de l'art sur le rôle des additifs

Les procédés électrolytiques modernes utilisent, en fonction des besoins, des bains dont les compositions sont très spécifiques. Cette spécificité est fonction de la nature du matériau à électrodéposer et des caractéristiques que l'on veut conférer au dépôt. Les bains électrolytiques contiennent généralement, outre les espèces métalliques à réduire, des additifs ou des agents complexants. Malgré leur faible concentration dans les bains, le rôle des additifs est déterminant. En général, les additifs interviennent en favorisant ou en bloquant la réduction des espèces électroactives. Dans la littérature, on trouve un nombre important de travaux consacrés à l'élaboration électrochimique d'une grande variété de matériaux. Les bains d'électrolyses exploités dans la plupart de ces études sont caractérisés le plus souvent par la présence d'additifs organiques ou d'espèces complexantes. Il est important de signaler

que le rôle et le mécanisme d'action de ces additifs ne sont pas couramment évoqués. Dans les paragraphes suivants, il sera question de faire un aperçu bibliographique de quelques travaux consacrés au rôle de certains additifs organiques lors de l'électrodéposition de métaux ou alliages métalliques.

Le citrate en milieu sulfate a été utilisé dans toutes les études publiées sur les co-dépôts zinc-manganèse. M. Eyraud [13] a montré que ce bain nécessite un contrôle très rigoureux du pH dans un intervalle de 0,4 unités. L'utilisation de ce type de bain en milieu industriel semble donc un compromis malgré de très bonnes performances du revêtement tant du point de vue de la tenue à la corrosion que de point de vue de soudabilité.

Bozzini et al [14] se sont intéressés à l'effet de thiocarbamide sur les propriétés microstructurales et cristallographiques du revêtement ZnMn. Dans cette étude, un bain à base d'ions sulfates et citrates a été utilisé. Les dépôts obtenus dans de telles conditions ont une teneur en manganèse de l'ordre de 15%. Parallèlement, les résultats de l'analyse DRX ont discerné la présence de deux phases : α -Mn et α - β - γ -Mn. De plus, l'analyse surfacique des dépôts ZnMn a révélé une morphologie pyramidale caractérisée par une structure hexagonale. L'addition de TCA diminue légèrement les densités de courant de corrosion. Par ailleurs, les revêtements ZnMn obtenus à faibles densités de courant ont un aspect morphologique de bonne qualité avec une morphologie de type chou-fleur. De plus, il a été constaté que le TCA permet d'obtenir des dépôts ZnMn avec des teneurs en manganèse allant de 72 à 80%. Les revêtements ayant une telle composition ont mis en évidence une morphologie de forme globulaire.

Plusieurs articles ont décrit l'électrodéposition de différents types d'alliage au moyen des agents complexants [15]. La glycine a été utilisée comme agent complexant dans l'électrodéposition des alliages Zn-Ni [15], Cu-Co [16], Zn-Co [17], Zn-Co [18]. Selon l'étude menée par Esteves et al [19], il a été rapporté que la glycine peut se lier avec des ions simples du groupe chélate bidentés via des liaisons O-M-N ($[MGly_n]^{2-n}$, $n = 1, 2$ ou 3) en formant des complexes. Cette espèce peut également se combiner à travers la bis-glycine selon la chaîne linéaire O-M-O en formant le composé $[MGly_2]$.

Ces études ont révélé que les dépôts obtenus à partir d'un bain alcalin contenant de la glycine sont de très bonne qualité. Ces types de solutions représentent un milieu très prometteur en raison de sa capacité à former des complexes avec différents cations métalliques dans des électrolytes à caractère alcalin.

Les études faites par **Diaz-Arista et Antano-Lopez [20]** se sont basées sur l'électrodéposition du manganèse pur à partir d'un bain chlorure contenant du thiocyanate d'ammonium (NH_4SCN) en tant qu'additif. A travers l'ensemble des résultats obtenus, il a été indiqué que la présence d'un tel additif dans la solution d'électrolyse est une condition cruciale pour la cristallisation du manganèse. Dans de telles conditions, deux phases allotropiques de manganèse ont été observées (α et γ Mn).

Dans une autre étude faite par **Wen-po Li et al [22]**, l'effet des acétates sur le mécanisme de l'électrodéposition du manganèse a été exploré. Dans ce cas, un bain chlorure suffisamment acide a été utilisé. Il a été constaté que les dépôts obtenus en présence d'acétate ont une morphologie beaucoup plus intéressante comparativement à ceux synthétisés en son absence. Une telle alternative de bain permet d'obtenir une structure monophasique, de type α -Mn, qui se cristallise dans le système cubique.

Seker et al [23] se sont intéressés à l'étude détaillée du processus de zingage à partir d'un électrolyte purement acétate en présence de l'acide borique. L'effet de l'acétate de sodium comme étant additif a été examiné. Il ressort des résultats obtenus, qu'en absence de cet additif, les dépôts ont un aspect pulvérulent. L'introduction d'acétate de sodium à faibles concentrations dans le bain (inférieures à 0,2 M) n'a pas apporté d'effet notable sur le dépôt. Par contre, pour des concentrations allant de 0,2 à 0,6 M, une nette amélioration de l'aspect morphologique a été affirmée. Pour de fortes concentrations en additifs ($> 0,8$ M), les dépôts obtenus avaient une mauvaise qualité et la morphologie s'est considérablement dégradée. Dans ce cas, des dépôts poudreux ont été formés accompagnée d'une forte densité de courant. A travers cette étude, il a été constaté que l'effet de l'acétate montre une forte dépendance vis-à-vis de la concentration dans du bain. La gamme de concentration [0,2-0,6M] semble être intéressante tant de point de vue qualité des dépôts que de conductivité du bain d'électrolyse. De tels résultats ont été largement évoqués par d'autres auteurs.

Par ailleurs, l'étude de **Survilien et al [27]** a eu axé sur l'effet du formiate de sodium et de l'urée sur l'électrodéposition du chrome métallique. A travers les résultats de l'étude électrochimique, il a été mentionné que le rendement de dépôt enregistré en présence des deux additifs est nettement supérieur à celui obtenu en présence de formiates de sodium seul. Un tel résultat a été confirmé par l'analyse morphologique qui a mis en évidence des dépôts de bonne qualité. L'auteur a attribué ce comportement à la formation de complexes actifs chrome-carbamides $[\text{Cr}(\text{carbamide})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$. Ces derniers ont la caractéristique de maintenir la stabilité prolongée de l'électrolyte de Cr(III) formiate-urée. La réaction de complexation s'écrit de la manière suivante :



I.6 Principe d'action d'un additif

Les additifs organiques pouvant être des molécules fonctionnalisées ou polymères qui adoptent différents rôles au sein d'un électrolyte : brillanteur, affineur, nivelant, antioxydant, inhibiteur de corrosion...etc [4]. Ils sont susceptibles de s'adsorber à la surface du substrat et ont la capacité de modifier la cristallisation du métal. Ces substances peuvent avoir aussi des effets significatifs sur le rendement de la réaction de réduction des espèces métalliques en influant sur le dégagement d'hydrogène ainsi que sur la vitesse du dépôt. Ces changements affectent non seulement l'organisation collective des cristallites (texture, structure identique), mais aussi l'organisation interne (microstructure, morphologie) de chaque cristallite. Selon Franklin [23], trois types de mécanismes d'action des additifs ont été proposés: blocage de surface, adsorption réactive et complexation en solution. On se propose dans ce qui suit, de décrire brièvement chacun de ces mécanismes.

I.6.1 Blocage de surface

D'une manière générale, il a été rapporté qu'un additif organique s'adsorbe sur la surface et bloque totalement certains sites de transfert de charge comme l'illustre la **figure I.4** ci dessous.

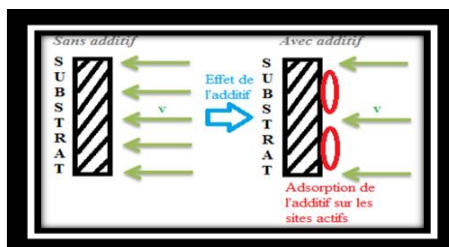


Figure I.4 Principe d'action d'additifs par blocage de surface [23]

Le mécanisme de cristallisation n'est pas modifié mais la quantité d'espèces électro-actives réduites est directement fonction du taux de recouvrement de l'additif. Ce paramètre est lui-même fonction de la nature du substrat, de l'affinité de chaque molécule avec la surface (pour des raisons soit géométriques, soit électroniques ...), du pH, du potentiel imposé, de la température [23].

I.6.2 Adsorption réactive

Le principe d'une telle étape est basé sur l'adsorption de l'additif sur la surface du substrat, ce qui permet de modifier la cinétique de réaction sur certains sites. De ce fait, la molécule

d'additif peut ralentir ou accélérer la réaction de réduction concernée. Une seconde constante est introduite qui confère à la réaction une constante cinétique globale.

$$v_t = v'(\theta) + v(1-\theta)$$

Avec :

θ : taux de recouvrement

v, v' : constantes cinétiques

v_t : vitesse totale

L'additif peut agir sur la constante cinétique selon plusieurs phénomènes, notamment, par modification du potentiel d'Helmholtz ou par modification de la tension interfaciale[23].

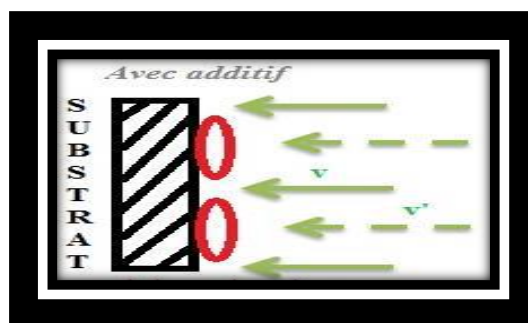


Figure I.5 Mécanisme d'action d'un additif par adsorption réactive [23]

I.6.3 Complexation en solution

Dans cette étape, le principe d'action d'un additif est lié à sa capacité de former des complexes avec les espèces électroactives. Un tel comportement se traduit par une diminution considérable de la concentration en ions métalliques libre dans la solution. La complexation provoque également une diminution remarquable du potentiel d'oxydoréduction du système électrochimique étudié, ce qui se manifeste le plus souvent par un décalage de ce potentiel sur les tracés voltampérométriques correspondants. Les additifs à caractère complexant peuvent dans certains cas faciliter l'adsorption de l'ion métallique à la surface de la cathode, agissant comme un pont ionique. Dans ce cas, le transfert d'électrons peut alors se faire sans l'étape de décomplexation.

1.7 Effets des additifs

I.7.1 Effet nivelant des additifs

L'élimination des irrégularités de surface est l'un des effets macroscopiques intéressants apporté par les additifs. Cet effet est appelé: " effet nivelant " [24]. Ces additifs permettent d'inhiber certains sites présents à la surface de la cathode et en particulier les points hauts de

la cathode (surface convexe). Le dépôt du métal s'effectue donc dans les cavités (surface concave) car les agents nivelant ne s'adsorbent pas dans les creux. Il s'en suit alors un certain nivellement du dépôt [25]. Ce type de mécanisme est illustré sur la figure I.6:

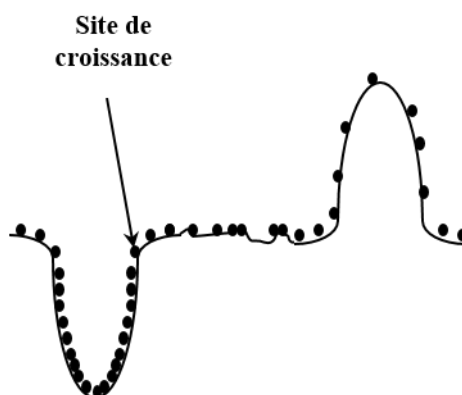


Figure I.6: *Effet nivelant des additifs activant des sites de croissance.*

I.7.2 Effet affineur-brillanteur des additifs

La présence de certains additifs organiques dans le bain d'électrolyse engendre le plus souvent des dépôts brillants. Cette caractéristique est mise en évidence lorsque le dépôt présente une structure de grains bien orientée. D'une manière générale, les additifs ont la particularité d'affiner considérablement la taille des grains, ce qui permet d'augmenter d'avantage le nombre de germe de cristallisation [26]. Ces additifs, lorsqu'ils s'adsorbent sur le substrat, ils créent de nouveaux centres d'incorporation en limitant la diffusion en surface des adatoms. Dans d'autres cas, ces affineurs-brillanteurs sont des agents complexants. Leur principe d'action est bien décrit dans le paragraphe I.6.3.

I.8 Elaboration de revêtements métalliques

Plusieurs techniques d'élaboration ont été mises à profit pour élaborer une large variété de revêtements métalliques, ayant chacun des qualités et des caractéristiques spécifiques. Elles se subdivisent en deux grandes catégories : méthodes dites physiques telles que la pulvérisation cathodique, l'évaporation sous vide et les méthodes chimiques telle que la croissance chimique en phase vapeur (CVD) et l'électrodéposition. Dans le présent travail, nous avons choisi la voie électrochimique comme méthode de synthèse des revêtements ZnMn. Dans ce qui suit, nous allons présenter certaines notions de base affiliées au processus d'électrodéposition.

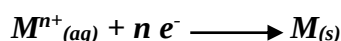
I.8.1 L'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique à travers une cellule d'électrolyse contenant les sels métalliques relatifs aux éléments à déposer. Suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité de courant, régime continu, régime pulsé, ...), il est possible d'obtenir une large variété de dépôts ayant des propriétés différentes. Cette méthode de synthèse demeure la voie la plus sollicitée en raison de son faible coût, sa facilité de mise en œuvre et sa rapidité de synthèse comparativement aux autres procédés d'élaboration. Elle présente aussi l'avantage de traiter des pièces de grandes dimensions avec des géométries relativement complexes.

Cependant cette technique présente certains inconvénients liés principalement à l'incorporation des impuretés issues de la solution électrolytique dans le revêtement. Ces impuretés sont alors susceptibles d'influencer fortement les propriétés physico-chimiques du dépôt qui en résulte.

I.8.2 Principe d'électrodéposition

L'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, intensiostatique et ce en mode pulsé ou continu. Plusieurs types de milieux sont envisageables (aqueux, organique, sel fondu...), mais de manière courante, il s'agit d'environnements aqueux. L'électrolyte est par définition le milieu contenant l'espèce à oxyder ou à réduire dans lequel sont immergées les électrodes. Dans le cas d'un dépôt métallique, une réaction de réduction se produit à la cathode suite à la consommation des électrons fournis par cette dernière. Ce processus se caractérise par la réaction ci-dessous :



Le mécanisme d'électrodéposition est régi par trois étapes principales [27], elles sont décrites dans ce qui suit.

a- Transfert de masse

Ce transfert correspond à l'apport des espèces électroactives du sein de la solution jusqu'à l'interface métal-solution, trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène:

Migration : déplacement des ions sous l'effet d'un gradient de potentiel.

Diffusion : mouvement des espèces induit par un gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution.

Convection de la solution : mouvement des espèces provoqué par différents types d'agitation (mécaniques, thermiques...etc.)

b- Transfert de charge

Ce processus se produit au voisinage immédiat de l'électrode de travail ou bien dans la zone couramment appelée la double couche électrochimique. Il est considéré comme étant un phénomène complexe. En effet, les transferts de charge s'effectuent le plus fréquemment selon plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de décharge est fortement dépendante de toutes les réactions intermédiaires [28-29].

c- Cristallisation

Les adatoms vont, au cours de cette étape de cristallisation, soit consolider l'édifice cristallin en construction, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se sera alors constitué de petits cristaux [29].

I.9 Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons mis au point une étude bibliographique en adéquation avec le thème de recherche que nous avons été amenés à étudier. Cette synthèse théorique nous a permis de faire le point sur les différents revêtements anticorrosion les plus couramment utilisés et d'impliquer notre motivation en ce qui concerne le choix du système ZnMn. Quelques généralités et caractéristiques de ce système ont été mentionnées tout en évoquant son intérêt en terme de protection anti corrosion. L'état de l'art que nous avons établi sur le rôle et le mode d'action des additifs organiques lors de l'électrodéposition de métaux va nous permettre de mieux interpréter les résultats expérimentaux de notre étude.

I.10 Références bibliographiques

- [1] S.Derbal. Thèse magister, Université de Setif (2014).
- [2] H. Ferhat. Z. Hamani. Mémoire DEUA, Université de Bejaia (2001).
- [3] D.Quesneville Revue scientifique et industrielle. VOL.8 (1842) 367.
- [4] F.Soto. Thèse doctorat, Université de Provence (Aix Marseille), (1998).
- [5] D. Sylla, C. Savall, M. Gadouleau, C. Rebere, J. Creus, Ph. Refait, Surface &CoatingsTechnology 200 (2005) 2137
- [6] C. Savall, C. Rebere, D. Sylla, M. Gadouleau, Ph. Refait, J. Creus, Materials Science and Engineering A 430 (2006) 165.
- [7] G. Tsurtsunia, N. Koiava, D. Gogoli, I. Kakhniashvili, T. Lejava, N. Jokhadze,E.Kemoklidze, J. Mechanical and Industrial Engineering 1 (2016) 13
- [8] M.V.Tomic, M.M.Bucko, M.G.Pavlouic, J.B.Bajat, Contemporary Material (2010) 87
- [9] M.Bucko, U.Lacnjevac, J.Bajat, J. Serb. Chemical. Society. 78 (10) (2013) 1569
- [10] M. Bedir, D .Korkmaz, O. F.Bakkaloglu, M. Oztas, I.H.Karahan, M.Yakup,Haciibrahimoglu. Int. J. Electrochemical Science. 10 (2015) 4513
- [11] Z. Ortizet all, Corrosion Science 52 (2009) 2703
- [12] M. Eyraudet all, Plat. Surf. Finish 82 (1995) 63
- [13] T. Franklin, Meeting of the electrochemical society Las Vegas, NV, USA (1986).
- [14] B.Bozzini,E.Griskonis,A.Fanigliulo,A.Sulcius, Surf. Coat. Technol. 154 (2002) 294
- [15] SoroorGhaziof,WeiGao,Applied Surface Science 311(2014) 635
- [16] A. E. Mohamed, S. M. Rashwan, S. M. Abdel-Wahaab, M. M. Kamel, J. Appl.Electrochem. 33 (2003) 1085.
- [17] S. M. Rashwan, A. E. Mohamed, S. M. Abdel-Wahaab, M. M. Kamel, J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 1035.
- [18] S. M. Rashwan, Mat. Chem. Phys. 89 (2005) 192.
- [19] M.C. Esteves,P.T.A. Sumodjo,E. J.Podlaha. Electrochimica Acta56 (2011) 9082-9087.
- [20] P .D. Arista ,R.Antano-Lopez,Y.Meas,R.Ortega,E.Chainet,P.Ozil,G.Trejo.ElectrochimicaActa 51(2006) 4393
- [22] W. po Li, X.L.Z uo,J.Y.Yang and S.T.Zhang, Advanced Materials Research Vol. 937 (2014) 34
- [23] L. Oniciu, L. Muresan, J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 565.
- [24] W. Plieth, Electrochimica Acta, 37, (1992), 2115
- [25]L.Montar, these de doctorat de l'université de Sétif, (2013)
- [26] P. Benaben, F. Durut, Techniques de l'Ingenieur, M1610 (2003).
- [27] M. BENAICHA, Thèse doctorat, Université de Setif, (2010).
- [28] R. Winand, Journal de physique, Vol4, (1994) 55.
- [29] M. Jérémy, thèse de doctorat de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, (2004)

Chapitre II

Etude expérimentale

Partie 1

Méthodes et techniques expérimentales

II.1 Techniques et méthodes expérimentales

Cette première partie du présent chapitre est globalement descriptive. Elle sera consacrée à une brève description des méthodes expérimentales utilisées dans notre travail. Nous commencerons par la présentation du dispositif de mesures électrochimiques adopté pour l'élaboration de nos revêtements. Ensuite, il sera question de mettre au point les différentes techniques expérimentales que nous avons été amenés à utiliser, à savoir, les méthodes de caractérisation électrochimiques, physico-chimiques et structurales.

II.1.1 Dispositif de mesures électrochimiques

Le montage expérimental exploité pour réaliser nos expériences électrochimiques est composé d'un potentiostat-galvanostat de type EGG ; relié à un micro-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.

II.1.1.1 Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule classique à trois électrodes. Elle est fabriquée en verre PYREX, à double parois, ayant une capacité de 150 ml (**Figure II.1**). Cette cellule est munie d'un couvercle à cinq orifices permettant ainsi l'immersion des trois électrodes ainsi que le tube d'arrivée et de sortie du gaz (azote). La configuration d'une telle cellule nous permet de travailler en milieu désaéré.

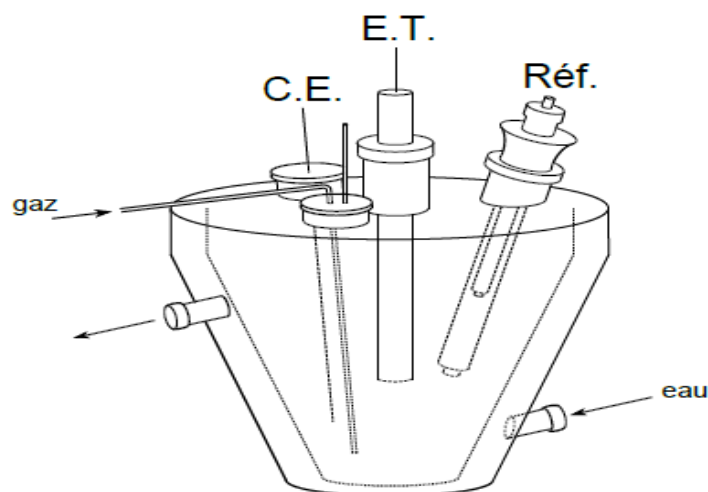


Figure II.1 Cellule électrochimique

II.1.1.2 Les électrodes

Au cours de ce travail, nous avons utilisé trois types d'électrodes qu'on se propose de décrire ci-après.

a) Electrode de référence (ER)

Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant. De ce fait, elle constitue un point de référence aux potentiels mesurés lors d'une polarisation électrochimique au niveau de l'interface. L'électrode de référence que nous avons utilisée pour réaliser les mesures électrochimiques est l'électrode au calomel saturée (ECS), caractérisée par la chaîne électrochimique suivante : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$. Elle possède un potentiel d'équilibre de 0.245 V/ENH. Pour éviter sa contamination, nous l'avons introduit dans le bain d'électrolyse par l'intermédiaire d'une allonge contenant de l'électrolyte à blanc. Cette allonge est munie d'une paroi poreuse permettant d'assurer le contact entre l'électrolyte interne de la référence et la solution externe (bain d'électrolyse).

b) Contre Electrode(CE)

Cette électrode est en général, un métal inerte comme le platine par exemple. Son rôle consiste à mesurer l'intensité de courant qui traverse la cellule électrochimique. Dans notre cas, nous avons utilisé un fil de platine immergé dans une allonge contenant de l'électrolyte support. Ce type d'électrode fonctionne en anode lors d'un processus de dépôt sur la cathode, elle est souvent placée parallèlement à l'électrode de travail pour obtenir une homogénéité du champ électrique (une bonne répartition des lignes de courant). Ce qui favoriserait l'obtention des dépôts uniformes.

c) Electrode de travail (ET)

Deux types d'électrode de travail ont été utilisés :

-Embout en carbone vitreux

Ce type d'électrode nous l'avons utilisé pour suivre la cinétique de dépôt du système ZnMn. Dans ce cas, les mesures électrochimiques se font via l'utilisation d'une électrode à disque tournant EDT. La surface d'une telle électrode est de 0.23cm^2 .

-Substrats en acier

Pour élaborer des dépôts ZnMn, nous avons utilisé des plaquettes métalliques de surface 1cm^2

II.1.1.3 Préparation des électrodes de travail

Les plaquettes d'acier, que nous avons exploitées comme substrat de dépôt, ont été polies mécaniquement, en utilisant du papier abrasif à différentes granulométries (180, 400, 600, 800, 1000, 1200, 2000), puis sur un tissu feutré avec différentes suspensions d'alumine (9 μm , 3 μm , 1 μm). Par la suite, elles ont subi un lavage à l'eau distillée, suivi d'un nettoyage dans un bain d'éthanol sous ultrasons, pour éliminer toutes particules dues au polissage. Enfin, elles sont rincées à l'eau distillée et séchées à l'air pour éviter la formation des produits de corrosion. Ces différentes étapes ont permis d'obtenir des surfaces de l'acier ayant un aspect miroir et brillant.

En ce qui concerne l'embout en carbone vitreux, avant chaque utilisation, il doit être poli mécaniquement sur un tissu feutré avec de l'eau distillé puis dégraissé à l'éthanol, rincé avec de l'eau distillée et séché.

II.1.1.4 Réactifs et électrolytes

Dans la présente étude, nous avons choisi de travailler avec un bain entièrement chlorure qui est composé des sels métalliques de zinc (II) et de manganèse (II) en présence de chlorure d'ammonium, qui est considéré comme réactif indispensable à la cristallisation du manganèse [1]. Étant donné que nous avons étudié l'effet de trois additifs différents sur la cinétique de dépôt du système ZnMn et sur ses diverses propriétés, donc, à priori, nous pouvons dire qu'on a exploité quatre bains d'électrolyse, qui se différencient uniquement par le type d'additif. Nous tenons à signaler que l'étude comparative menée sur les trois additifs a été explorée en utilisant les mêmes potentiels et la même gamme de concentration. La composition de ces bains et les conditions expérimentales sont indiquées dans le tableau ci-dessous. Le pH de chaque bain est ajusté à 4 par ajout de quelques gouttes d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique. Notons que toutes les expériences électrochimiques ont été menées à température ambiante.

Nom du bain	Espèces	Nom des espèces	Concentrations(M)
Sans additifs (SA)	ZnCl ₂	Chlorure de Zinc	4.10 ⁻³
	MnCl ₂ .4H ₂ O	Chlorure de Manganèse	0.7
	NH ₄ Cl.4H ₂ O	Chlorure d'ammonium	3
		Additifs	0
Glycine	ZnCl ₂	Chlorure de Zinc	4.10 ⁻³
	MnCl ₂ .4H ₂ O	Chlorure de Manganèse	0.7
	NH ₄ Cl, 4H ₂ O	Chlorure d'ammonium	3
	H ₂ NCH ₂ COOH	Glycine	Variable (0,1-0,6)
Acétates	ZnCl ₂	Chlorure de Zinc	4.10 ⁻³
	MnCl ₂ .4H ₂ O	Chlorure de Manganèse	0.7
	NH ₄ Cl.4H ₂ O	Chlorure d'ammonium	3
	CH ₃ COONa	Acétate de Sodium	Variable (0,1-0,6)
Formiates	ZnCl ₂	Chlorure de Zinc	4.10 ⁻³
	MnCl ₂ .4H ₂ O	Chlorure de Manganèse	0.7
	NH ₄ Cl.4H ₂ O	Chlorure d'ammonium	3
	HCOONa	Formiates de Sodium	Variable (0,1-0,6)

Tableau II.1 : Composition des bains d'électrolyse exploités pour l'électrodéposition du système ZnMn.

II.1.1.5 Tests de corrosion

L'évaluation de la résistance à la corrosion de nos revêtements ZnMn ainsi élaborés a été effectuée dans une solution simulée à l'eau de mer (NaCl à 3% en poids).

II.1.2 Méthodes d'analyse électrochimiques

II.1.2.1 Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique est la technique la plus utilisée pour acquérir des informations sur un processus électrochimique se produisant au niveau de l'électrode. La puissance de cette technique provient du fait qu'elle permet, par exemple, d'obtenir rapidement des renseignements sur la thermodynamique des processus redox et sur la cinétique des systèmes électrochimiques [2,3]. Elle permet également d'illustrer qualitativement les différentes étapes réactionnelles susceptibles de se produire dans un domaine de potentiel bien précis. Son principe de base consiste à effectuer un balayage linéaire aller-retour en potentiel, permettant

ainsi l'obtention des tracés $i = f(E)$ mettant en évidence les potentiels d'oxydation et de réduction des systèmes explorés [4,5]. La courbe ainsi enregistrée porte couramment le nom « Voltammogramme cyclique ».

II.1.2.2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel à l'électrode de travail et recevoir en réponse un courant qui varie en fonction du temps $i(t)$. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques. Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement, à l'aide des modèles théoriques, les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [6,7].

II.1.2.3 Méthode des droites de Tafel

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion est l'intersection des droites de Tafel au potentiel de corrosion [8] appelée aussi méthode du potentiel mixte. Cette méthode peut être aisément mise en œuvre au laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations. Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants, (généralement plus de 100 mV) il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de J_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes. Les courbes $E = f(\log i)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion [9].

II.1.3 Techniques de caractérisation non électrochimiques

II.1.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM (Scanning Electron Microscopy)) est une technique très utilisée pour caractériser de nombreux types de matériaux. Elle permet d'engager des informations sur la morphologie et la topographie des échantillons via des images de haute résolution fournies par cette analyse. Dans le cas où le MEB est équipé d'un micro-analyseur (EDX), il est possible d'effectuer une analyse chimique qualitative et quantitative du matériau. Son principe de base consiste à balayer la surface de l'échantillon point par points à l'aide d'un faisceau d'électrons, qui en réponse, réémet certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs. Ces particules peuvent être entre autre des

électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusés, électrons transmis et des rayons X. L'exploration de l'analyse au MEB (choix du détecteur) va en dépendre des informations qu'on souhaite avoir sur l'échantillon [11]. En effet, Selon le détecteur choisi, on peut avoir accès soit à la morphologie (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés), soit à la composition chimique (rayons X) du matériau analysé. Les observations morphologiques ont été réalisées en utilisant le MEB dont dispose le laboratoire LPCM (ESEM XL 30 Philips). Dans ce cas, une analyse en électrons secondaires a été mise en œuvre.

II.1.3.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle permet de fournir des données sur la structure cristalline des matériaux et sur leurs orientations préférentielles. Elle permet également d'identifier les phases cristallisées présentes dans un échantillon et de remonter à la taille des cristallites. Son principe de base est fondé sur la diffusion élastique du rayonnement X par un matériau cristallin. Dans la technique θ - 2θ , un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ arrive sur l'échantillon en faisant un angle θ avec une famille de plans réticulaires d'indices hkl. On a diffraction lorsque la relation de Bragg ci-dessous est vérifiée.

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Où d : la distance entre deux plans réticulaires

θ : angle d'incidence des rayons X

n : ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde de diffraction

Dans la présente étude, l'analyse de diffraction des rayons X appliquée sur nos revêtements a été faite au niveau de l'unité de recherche Matériaux, Procédés et Environnement affiliée à l'université de Boumerdes. Dans ce cas, un diffractomètre de type Panalytical avec une anticathode en cuivre a été exploité. Le traitement des données enregistrées et l'identification des raies cristallines correspondantes ont été effectués à l'aide du logiciel High Score.

Partie II

Résultats et discussions

II.2 Résultats expérimentaux et discussions

Au cours de cette seconde partie, on présentera en premier lieu, les résultats de l'étude électrochimique de la cinétique de dépôt du système ZnMn effectuée en absence et en présence des additifs choisis. L'étude cinétique de l'électrolyte support en fonction des paramètres explorés sera également élucidée. En second lieu, on mettra en évidence les résultats issus des différentes caractérisations morphologiques et structurales appliquées sur nos dépôts. Enfin, il sera question d'évaluer la résistance à la corrosion de certains revêtements ZnMn dans une solution NaCl à 3% en poids.

II.2.1 Etude électrochimique de la cinétique de dépôt du système ZnMn

II.2.1.1 Etude en absence d'additifs

a- Analyse voltampérométrique de l'électrolyte support

Etant donné que le processus de dépôt du système ZnMn s'effectue aux potentiels suffisamment cathodiques et que le pH de la solution est légèrement acide, donc, le dégagement d'hydrogène constitue une réaction secondaire inévitable lors de l'électrodéposition de ZnMn. Pour une meilleure compréhension du processus de dépôt du système en question, il sera alors très judicieux de mener au préalable l'étude voltampérométrique de l'électrolyte support seul. Pour ce faire, des voltammogrammes cycliques ont été enregistrés sur une électrode en carbone vitreux en contact d'un bain exempt des sels métalliques de manganèse et de zinc. Cette série de mesures a été effectuée à différents potentiels de bornes cathodiques. La vitesse de balayage est fixée à 50mV/s tandis que la vitesse de rotation de l'électrode tournante est réglée à 250rpm. La **figure II.2** illustre les résultats obtenus.

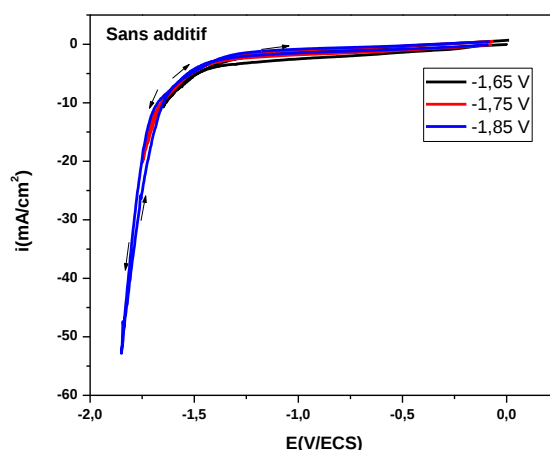


Fig. II.2 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène pour plusieurs potentiels de bornes cathodiques en absence d'additifs, $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 3\text{M}$, $\text{pH} = 4$;

$$V_b = 50\text{mV/s}, \omega = 250\text{ rpm.}$$

En partant d'un potentiel d'abandon et en balayant dans le sens cathodique, on enregistre un courant cathodique, qui apparaît à partir de $-1,2\text{V/ECS}$. Aussi, on constate qu'au fur et à mesure que le potentiel cathodique augmente, l'intensité du courant croît rapidement. Cette étape est associée à la réduction des protons (évolution d'hydrogène). Dans la partie anodique des voltammogrammes, aucun pic de dissolution n'est observé. Ceci est évident vu qu'aucun dépôt ne s'est produit à la surface de l'électrode. De tels résultats indiquent clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition du système ZnMn en milieux aqueux [1].

b-Analyse voltampérométrique de la cinétique de dépôt du système ZnMn

La **figure II.3** présente les voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction du système ZnMn obtenus sur une électrode à disque tournant, munie d'un embout en carbone vitreux à partir d'un bain complet exempt d'additifs organiques. Notons que cette série d'essai a été réalisée à différentes vitesses de balayage. Au cours de ces mesures, la borne cathodique est fixée à $-1,75\text{ V/ECS}$ tandis que la vitesse de rotation de l'électrode est réglée à 250 rpm . Les différents voltammogrammes ainsi enregistrés sont regroupés sur la **figure II.3** ci-dessous.

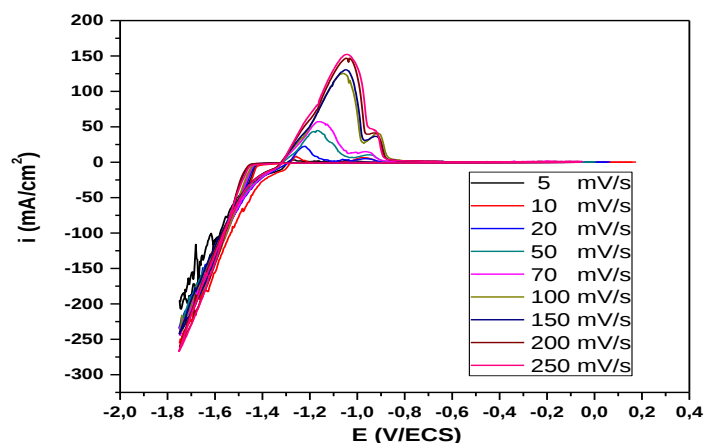


Fig.II.3 Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction du système ZnMn obtenus à différentes vitesses de balayage, $E = -1.75 \text{ V/ECS}$, $\omega = 250 \text{ rpm}$

Les voltammogrammes illustrés sur la **figure II.3** ont pratiquement la même allure générale et révèlent une évolution similaire. En effet, l'augmentation de la vitesse de balayage engendre une augmentation notable de la densité de courant et ce dans les deux parties distinctes des voltammogrammes (cathodique et anodique).

Dans la partie anodique des voltammogrammes, on fait apparaître deux pics de dissolution attestant le dépôt simultané du manganèse et du zinc. Il est important de remarquer que les pics de dissolution augmentent d'intensité et s'élargissent lorsque la vitesse de balayage croît. Nous pouvons également observer que ces pics se décalent vers le côté anodique. Un tel comportement est signe d'une élévation considérable de la masse de dépôt.

Pour poursuivre l'étude cinétique du système ZnMn, on se propose de fixer la vitesse de balayage à 50 mV/s et de faire varier d'autres paramètres expérimentaux (nature et concentration en additifs, potentiel imposé). Le but attendu c'est de cerner les conditions expérimentales permettant de mettre au point les propriétés les plus recherchées pour ce type de matériau.

Dans cette partie, nous avons également effectué une étude voltampérométrique de la cinétique de dépôt du système ZnMn en faisant varier le potentiel de la borne cathodique. Ces mesures ont été réalisées en utilisant une électrode en carbone vitreux en contact d'un bain complet exempt d'additifs organiques. Les voltammogrammes ainsi obtenus sont représentés sur la **figure II.4**.

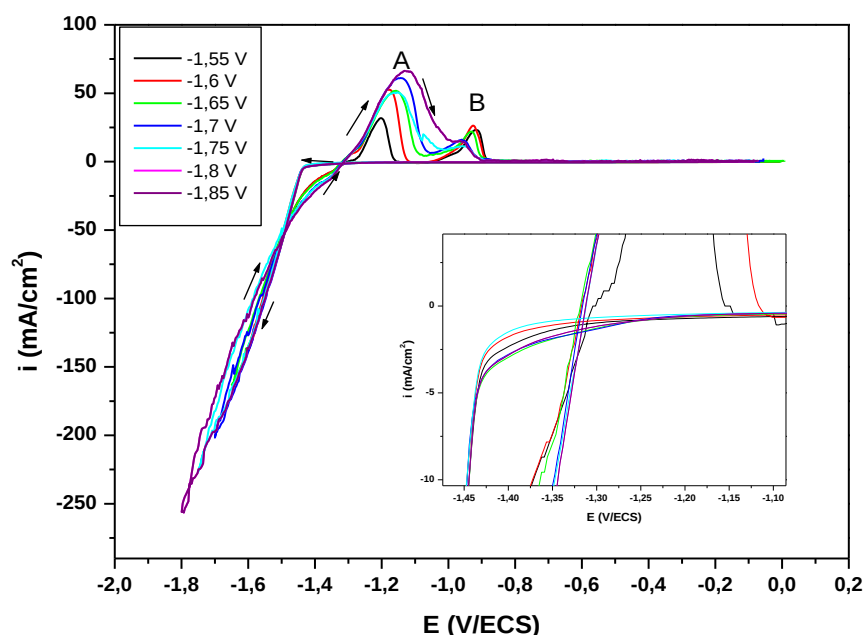


Fig. II.4 Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction du système ZnMn obtenus à différentes bornes cathodiques, $\text{pH}=4$, $V_b = 50 \text{ mV/s}$, $\omega = 250 \text{ rpm}$

En partant d'un potentiel d'abandon $-0,6 \text{ V/ECS}$ et en allant vers des potentiels cathodiques, on aperçoit un faible palier qui s'étend de -1 V vers $-1,2 \text{ V/ECS}$ (voir figure en insert). Étant donné que le zinc (II) est en faible concentration dans le bain, son appauvrissement à l'interface électrode/solution se traduit par un palier de diffusion. A priori, cette étape est attribuée à la réduction des ions Zn^{2+} . Au-delà de $-1,4 \text{ V/ECS}$, la densité de courant augmente rapidement. Cette étape caractérise la réduction simultanée des ions H^+ et des ions Mn^{2+} (dégagement de H_2 + dépôt de manganèse). L'apparition des fluctuations sur les courbes est attribuée au dégagement d'hydrogène qui devient de plus en plus intense dans le domaine de potentiel suffisamment cathodique. De plus, on constate que la densité de courant augmente lorsque le potentiel tend vers des valeurs plus cathodiques. Ce qui suggère une augmentation de la vitesse de dépôt. Lors du balayage retour, on observe dans le domaine cathodique un croisement des courbes aller et retour. Ce qui correspond au processus de nucléation du système ZnMn le dépôt déjà formé à l'aller.

Dans la partie anodique des voltammogrammes, on fait apparaître deux pics de dissolution (A et B) avec des intensités relativement différentes. La présence des deux pics est signe du dépôt des deux éléments (Mn et Zn) lors du balayage cathodique. Le pic A est le plus intense, apparaît à $-1,35 \text{ V/ECS}$, il est attribué à la dissolution du manganèse. Le pic B, est le moins

intense, apparaît à -0.9 V/ECS, son intensité reste pratiquement constante lorsque le potentiel croît. Ce pic caractérise la dissolution du zinc. La faible intensité de ce pic est liée à la faible concentration en ions Zn^{2+} dans le bain. Il est important de signaler que les potentiels d'oxydoréduction visualisés sur les tracés voltampérométriques se concordent parfaitement avec ceux calculés théoriquement par la relation de Nernst (voir annexes).

II.2.1.2 Etude cinétique en présence des additifs

Dans le cadre de ce travail, nous avons fixé comme objectif l'étude de l'effet de certains additifs sur la cinétique de dépôt du système ZnMn et sur ses différentes propriétés. Pour cela, nous avons choisi comme additifs organiques la glycine, le formiate de sodium et l'acétate de sodium. Pour mieux illustrer leur effet, nous avons examiné la cinétique de dépôt en présence de chaque additif pris séparément et ce pour une gamme de concentration identique. Comme le processus du dépôt de ZnMn est concurrencé par l'évolution d'hydrogène. Il sera donc plausible d'explorer aussi l'effet de ces additifs sur la réaction de réduction des protons seule. L'étude comparative qu'on se propose de faire entre le bain complet et l'électrolyte support va nous permettre de mieux comprendre le mode d'action de ces additifs. Dans les deux cas, nous avons adopté la même démarche expérimentale. Les paragraphes suivants décrivent les différents résultats ainsi obtenus.

a-Effet des additifs sur l'électrolyte support

La figure II.5 illustre les voltammogrammes obtenus sur une électrode en carbone vitreux en contact d'un électrolyte support en présence de chacun des trois additifs pris séparément à différentes concentrations. Notons que cette série d'essai a été réalisée à différentes concentrations en additifs et pour une borne cathodique fixe de -1,85 V/ECS.

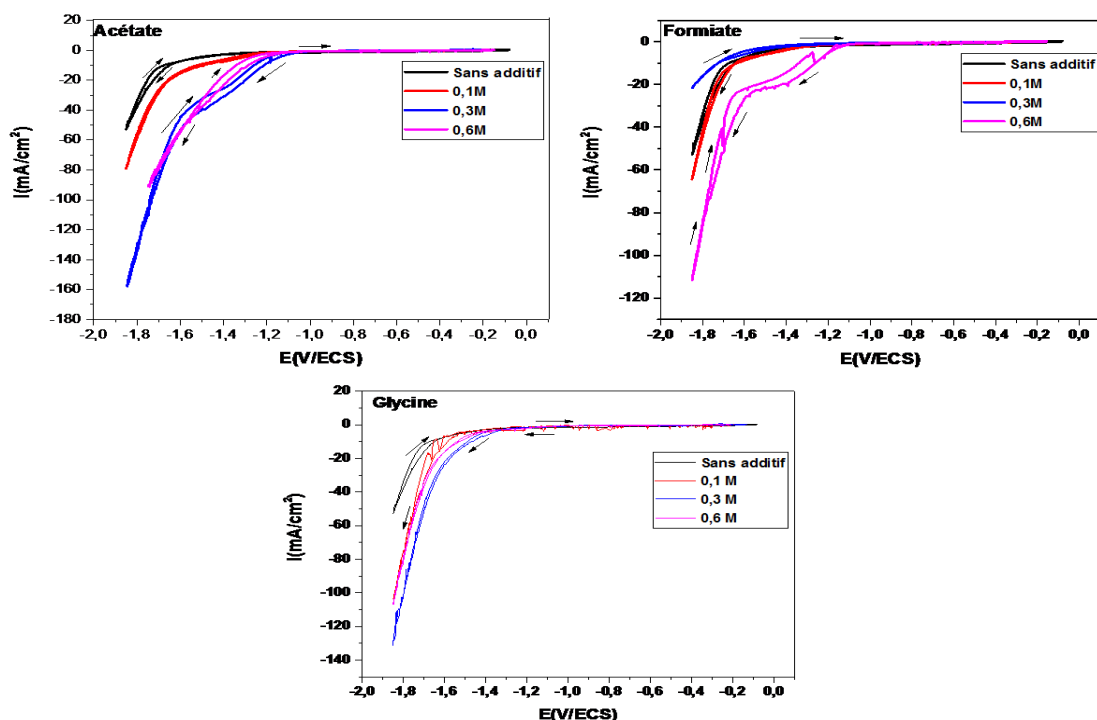


Figure II.5 Voltammogrammes relatifs à la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène obtenus en présence séparée de chacun des trois additifs à différentes concentrations sur une électrode en cv, $E = -1,85 \text{ V.ECS}$, $\text{pH} = 4$, $V_b = 50 \text{ mV/S}$, $\omega = 250 \text{ rpm}$

Les résultats montrés sur la **figure II.5** indiquent que la réaction de réduction des ions H^+ révèle une forte dépendance vis-à-vis de la nature de l'additif et de sa concentration. Pour les trois additifs utilisés, nous pouvons constater que le potentiel auquel démarre la réaction d'évolution d'hydrogène est décalé vers des potentiels anodiques. Ce décalage en potentiel est très prononcé lorsque la concentration en additif augmente.

Les courbes obtenues en présence d'acétate de sodium montrent une augmentation notable de la densité de courant lorsque la concentration en additif croît, sauf pour 0,6 M où la densité de courant a diminué. Un comportement similaire a été également observé sur les voltammogrammes enregistrés en présence de la glycine. L'augmentation de la densité de courant peut s'expliquer par l'activation de la surface de l'électrode en favorisant d'avantage la réaction d'évolution d'hydrogène. Dans ce cas, on peut attribuer à ces additifs le rôle d'accélérateur de processus de réduction. Quant à la diminution de la densité observée pour une concentration de 0,6 M, on peut l'attribuer à l'inhibition partielle du processus de décharges des ions H^+ .

Par ailleurs les voltammogrammes obtenus en présence du formiate de sodium ont illustré un comportement différent de celui observé en présence séparée de l'acétate et de la glycine. Dans

ce cas, nous remarquons que la densité de courant augmente pour les valeurs extrêmes en concentrations (0,1 et 0,6 M). Par contre pour une valeur intermédiaire en concentration (0,3 M), on note une diminution considérable de la densité de courant. Cela suggère que la réaction d'évolution de H_2 est très inhibée à la valeur de concentration. Un tel phénomène est attribué à l'adsorption de cet additif sur la surface de l'électrode en bloquant les sites actifs de la réduction des protons. Ceci se confirme par un léger décalage du potentiel de réduction vers le côté cathodique.

Pour mieux illustrer l'effet de la nature d'additif sur l'électrolyte support, nous avons effectué une superposition des voltammogrammes enregistrés à différents additifs pour une concentration fixe de 0.1M pour une borne cathodique de -1.85V (**Figure II.6**).

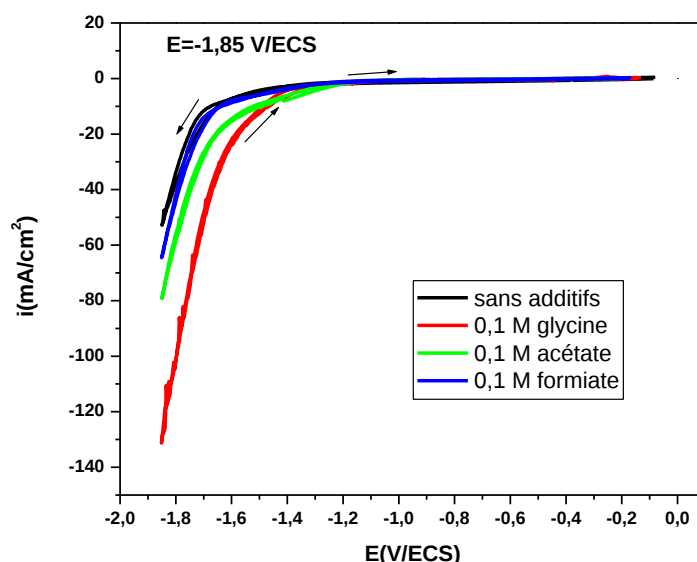


Fig.II.6 Voltammogrammes relatifs à la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène obtenus sur une électrode en carbone vitreux à différents additifs à la même concentration (0,1 M), $pH = 4$, $E = -1,85$ V/ECS, $V_b = 50$ mV/s, $\omega = 250$ rpm

La **figure II.6** met bien en évidence l'effet notable de la nature d'additif sur la réaction d'évolution d'hydrogène. Il est important de constater que quel que soit l'additif utilisé, les voltammogrammes révèlent pratiquement les mêmes tendances. En effet, le potentiel de réduction du système en question se décale vers le côté anodique et ce pour les différents additifs utilisés. Ceci est attribué à l'activation de la surface d'électrode, ce qui engendre par conséquent l'accélération du processus de décharge des protons. Dans de telles conditions, la

vitesse de réduction des protons évolue en fonction de la nature de l'additif selon l'ordre suivant :

Glycine > Acétate > Formiate

A priori, d'après ces résultats, on peut dire que l'évolution de l'hydrogène est plus importante en présence de la glycine. Ceci est évident vu que la glycine apporte des protons supplémentaires à la solution de départ selon la réaction (1) écrite ci-dessous.



Par conséquent, une réaction additionnelle relative à la réduction des ions H^+ sera ajoutée à celle existante déjà dans le bain (électrolyte support). Un tel comportement est traduit par une élévation notable de la densité de courant dans le domaine cathodique.

b-Electrodéposition du système ZnMn en présence des additifs

Les résultats de l'étude voltampérométrique de la cinétique de dépôt du système ZnMn menée en présence de chacun des trois additifs pris individuellement sont illustrés sur la **figure II.7**. Les voltammogrammes ainsi enregistrés ont été obtenus sur une électrode en carbone vitreux en contact des différents bains utilisés dont chacun contient un additif parmi les trois où nous avons fait varier la concentration en additif. Notons que les différents bains ont la même force ionique et la même valeur pH.

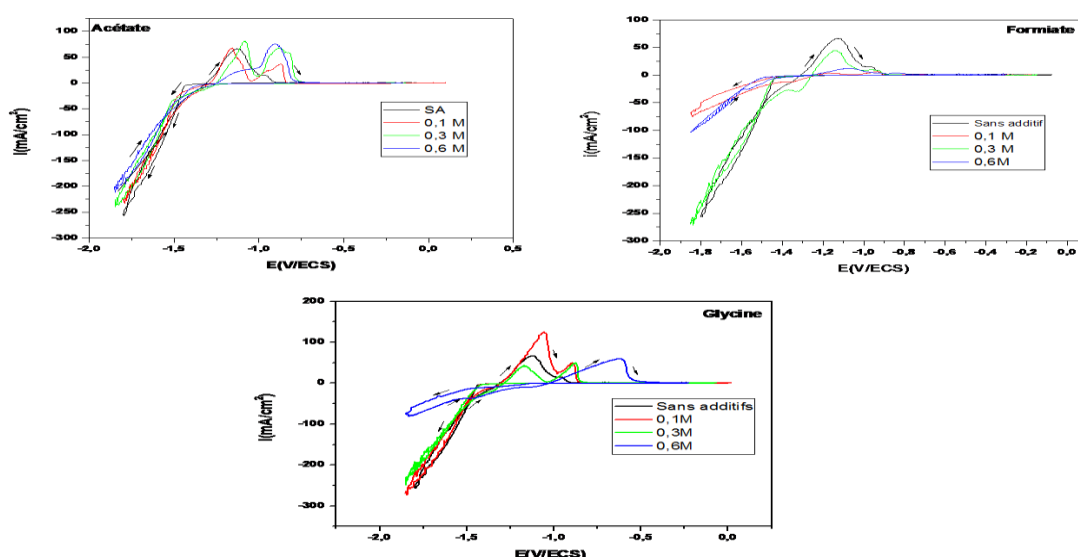


Fig.II.7 Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction du système ZnMn obtenus en présence séparée de chacun des additifs à différentes concentrations, $E = -1,85$ V/ECS, $V_b = 50$ mV/s, $\omega = 250$ rpm

Les voltammogrammes illustrés sur la **figure II.7** mettent bien en évidence l'effet des additifs sur la cinétique de dépôt du système ZnMn. On note en effet que la forme des voltammogrammes change non seulement avec la nature de l'additif mais aussi avec sa concentration.

Dans le cas de l'acétate, on peut noter que la densité de courant enregistrée dans le domaine cathodique diminue légèrement lorsque la concentration en acétate augmente. Ceci peut être attribué à l'inhibition partielle de l'évolution d'hydrogène. Dans la partie anodique des voltammogrammes, on fait apparaître deux pics de dissolution dont l'intensité dépend fortement de la concentration en additif utilisé. En effet, le pic de dissolution du manganèse augmente pour de faible concentration en acétate (0,1M) tandis que celui de zinc révèle une évolution inverse. Autrement dit, le pic de zinc augmente lorsque la concentration en additif croît. A travers ces résultats, on peut dire que la composition chimique du système ZnMn va dépendre de la concentration en acétate utilisée. D'après ce qui a été avancé précédemment, nous pouvons dire qu'à faible concentration en acétate, il est possible d'obtenir des dépôts riches en manganèse tandis que qu'à fortes concentrations, les dépôts seront probablement riches en élément zinc.

Les voltammogrammes obtenus dans le cas de formiate ont montré un changement notable vis-à-vis de la concentration en additif utilisée. Dans la partie cathodique, il est important de remarquer une diminution de la densité de courant lorsque la concentration en additif augmente sauf pour 0,3M où on avait noté une légère élévation de la densité de courant. Une telle évolution est probablement attribuée à l'adsorption de formiate sur la surface de l'électrode en bloquant les sites actifs de réduction. Ceci est confirmé par une diminution remarquable de l'intensité des pics de dissolution correspondants. Dans de telles conditions, le rendement du dépôt sera moins conséquent.

Les voltammogrammes obtenus en présence de la glycine ont révélé un comportement pratiquement similaire à celui observé en présence d'acétate. Dans ce cas, une diminution importante de la densité de courant de réduction est observée à forte concentration en additif dans le domaine cathodique. Ce qui peut s'expliquer par une inhibition partielle du processus du dépôt engendrée par l'adsorption de cet additif sur la surface d'électrode. Dans le domaine anodique, le pic du manganèse est plus élevé à faible concentration, inversement à celui du zinc qui montre une augmentation considérable lorsque la glycine est introduite en forte concentration dans le bain. A la lumière de ces résultats, on peut dire que le dépôt du zinc est

favorisé à fortes concentration en additif utilisé, tandis que le dépôt du manganèse l'est à faibles concentrations. Ces hypothèses laissent à prévoir des rendements conséquents à forte concentration en glycine.

Pour mieux illustrer l'effet de la nature de l'additif sur la cinétique du dépôt de système MnZn, nous avons effectué une superposition des votammogrammes enregistrés à différents additifs, ayant chacun la même concentration en appliquant une borne cathodique de -1.85 V/ECS. Les différents tracés ainsi obtenus sont regroupés sur la **figure II.8**.

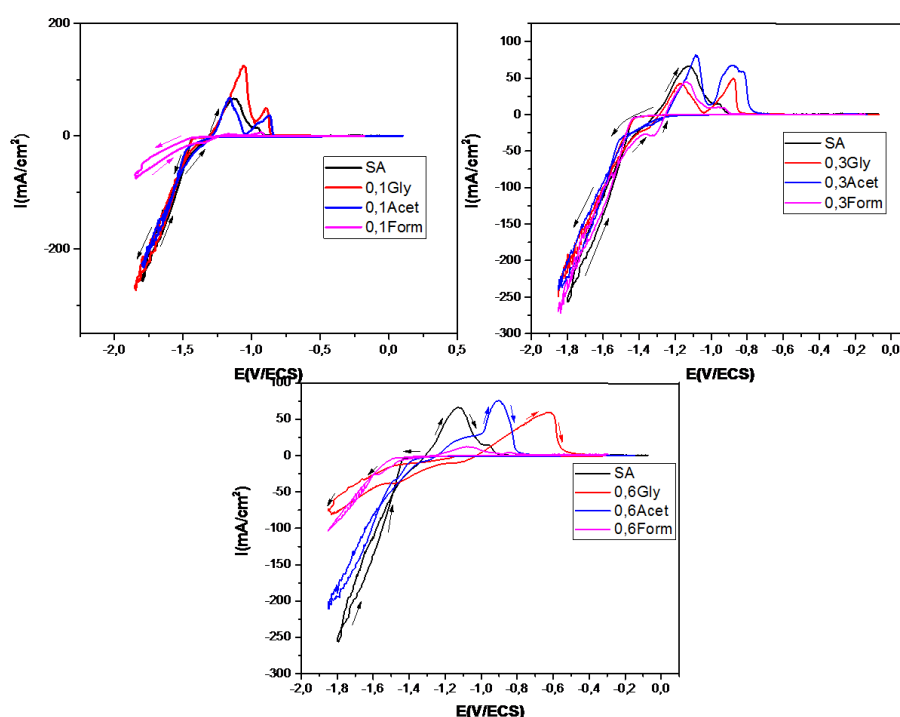


Fig.II.8 Votammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du système ZnMn obtenus à différents additifs, $E = -1.85 \text{ V/ECS}$, $\text{pH} = 4$, $\text{vb} = 50 \text{ mV/s}$, $\omega = 250 \text{ rpm}$

Les résultats transcrits sur la **figure II.8** indiquent que la cinétique de dépôt du système ZnMn est très sensible à la nature de l'additif ainsi qu'à sa concentration utilisée.

Pour une concentration de 0,1 M en additifs, il est à noter que la densité de courant cathodique ne montre pas une variation linéaire en fonction de l'additif mais l'évolution se fait selon l'ordre suivant : **Glycine** > **Acétate** > **Formiate**. Cela veut dire que la cinétique de dépôt est ralentie en présence de formiate et elle est accélérée en présence de la glycine. Une telle affirmation se

traduit dans le domaine anodique par une diminution et une augmentation respectives des pics de dissolution correspondants.

Lorsque les additifs sont introduits avec une concentration de 0,3 M, les densités de courant enregistrées dans la partie cathodique ne montrent pas une variation significative en fonction de la nature de l'additif. Par contre dans la partie anodique des voltammogrammes, des changements ont été observés au niveau des pics de dissolution. Ces pics se décalent vers la zone anodique, ce décalage est plus prononcé dans le cas de l'acétate et il est moins décalé en présence de formiate. Ainsi, l'intensité de ces pics croît avec la nature de l'additif selon l'ordre suivant : Acétate > Glycine > Formiate. Un tel résultat laisse à supposer que le rendement de dépôt sera conséquent lorsque la concentration en acétate est de 0,3 M.

Pour des concentrations élevées en additifs (0,6 M), la densité de courant de réduction diminue en fonction de l'additif introduit. La diminution est plus importante aussi bien dans le cas de formiate que dans le cas de la glycine. Par contre en présence de l'acétate, la diminution est moins prononcée. En revanche, le processus de réduction du système ZnMn en présence de formiate se décale vers les zones cathodiques. Ceci peut s'expliquer par l'adsorption de cet additif sur la surface du carbone vitreux en bloquant les sites de réduction. Ce phénomène justifie clairement la faible intensité des pics de dissolution correspondants. En présence de la glycine, on fait apparaître que le pic de zinc, qui s'élargit et se déplace d'avantage vers des potentiels plus électropositifs. Par ailleurs, les pics enregistrés dans le cas de l'acétate, indiquent une diminution de celui de Mn et l'augmentation de celui de zinc. D'après ces résultats, il est bon de noter qu'à fortes concentrations en additifs (0,6M), il sera préférable d'utiliser la glycine comme additif lors de l'électrodéposition du système ZnMn.

Nous concluons pour cette partie, que le rôle et le mode d'action des additifs dépend non seulement de leur concentrations mais aussi de la composition chimique du bain et de la nature du matériau à déposer.

c- Evolution du rendement des dépôts ZnMn

En vue de compléter et confirmer les résultats de l'étude cinétique évoquée précédemment en fonction des additifs, nous avons procédé aux évaluations des rendements. La méthode de calcul est basée sur les résultats de l'analyse voltampérométrique où on avait considéré que l'aire du pic anodique correspond à la quantité de charge massique du dépôt (Q_m) tandis que l'aire du pic cathodique représente la quantité de charge totale de l'électrolyse :

(Dépôt (ZnMn) + REH) Q_f . Le rendement du dépôt peut alors se calculer à l'aide de la relation (2) écrite ci-dessous [2, 13] :

$$R(\%) = \frac{Q_m}{Q_f} \times 100 \quad (2)$$

Les résultats de nos calculs sont visualisés sur la **figure II.9**.

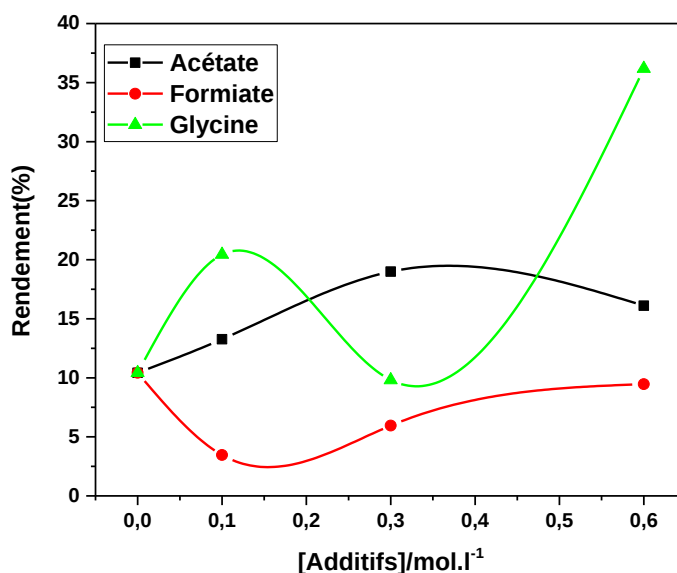


Fig .II.9 Evolution des rendements de dépôt du système ZnMn élaboré à différentes concentrations en additifs étudiés, $E = -1,85$ V/ECS.

La **figure II.9** met en évidence une évolution notable du rendement de système ZnMn en fonction de la nature de l'additif et de sa concentration. Pour les différentes concentrations utilisées, on peut remarquer d'une manière générale que les valeurs de rendement changent en fonction de la nature de l'additif. En effet, pour de faibles concentrations en additifs (0,1M), le rendement obtenu est plus important en présence de la glycine comparativement à celui calculé en présence de l'acétate ou de formiate. Lorsque les additifs sont introduits séparément avec une concentration de 0,3 M, l'acétate a mis en évidence un rendement conséquent par rapport aux autres additifs. En augmentant la concentration en additifs (0,6 M), un rendement remarquable est observé en présence de la glycine. Ces résultats confirment bien ceux de l'étude cinétique décrite précédemment. A travers ces résultats, il est important de souligner qu'un meilleur rendement de dépôt est obtenu en présence de la glycine.

II.2.2 Etude chronoampérométrique de la cinétique de dépôt du système ZnMn

Après avoir fixé les conditions de dépôt du système ZnMn à travers l'étude voltampérométrique décrite précédemment, nous avons par la suite élaboré certains échantillons ZnMn en absence d'additifs et à différents potentiels cathodiques et d'autres échantillons en présence de chacun des trois additifs (acétate, formiate et glycine) pris séparément. Pour cela, des plaquettes en acier ont été utilisées comme substrat de dépôt. Les différents chronoampérogrammes ainsi enregistrés sont présentés dans ce qui suit.

a- Etude chronoampérométrique en absence d'additifs

La **figure II.10** représente les chronoampérogrammes relatifs aux dépôts du système ZnMn élaborés en absence d'additifs et à différents potentiels cathodiques.

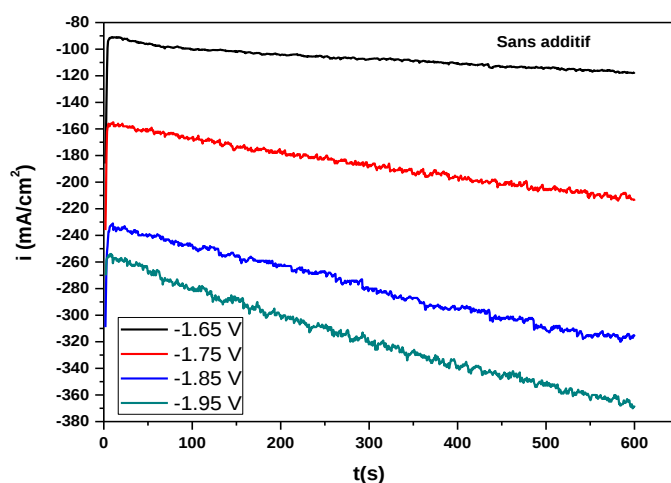


Fig.II.10 Chrono-ampérogrammes relatifs à l'électrodéposition des alliages MnZn obtenus dans le bain sans additifs et à plusieurs potentiels cathodiques, $pH = 4$, $t_{\text{dépôt}} = 600s$

Globalement, les résultats montrés sur la **figure II.10** indiquent une évolution proportionnelle de la densité de courant en fonction du potentiel imposé. En effet, la densité de courant augmente lorsque le potentiel tend vers des valeurs plus cathodiques. Une telle évolution est signe d'une augmentation probable de la vitesse de dépôt. Ce qui engendre par conséquent une élévation considérable de la quantité en ZnMn déposée. Un tel comportement est couramment signalé dans la littérature [13]. Il est à noter que ces résultats sont en parfaite adéquation avec ceux de l'analyse voltampérométrique où on avait constaté une nette augmentation des pics de dissolution lorsque le potentiel devient de plus en plus cathodique.

b- Etude chronoampérométrique en présence d'additifs

Pour mieux illustrer l'effet des additifs sur les propriétés morphologiques et structurales des dépôts ZnMn, nous avons élaboré une série d'échantillons ZnMn en faisant varier la nature de l'additif ainsi que sa concentration. Ces mesures ont été réalisées au même potentiel cathodique et pour un temps de dépôt fixe de 600 secondes. Les paragraphes suivants élucident les différents résultats mis en œuvre.

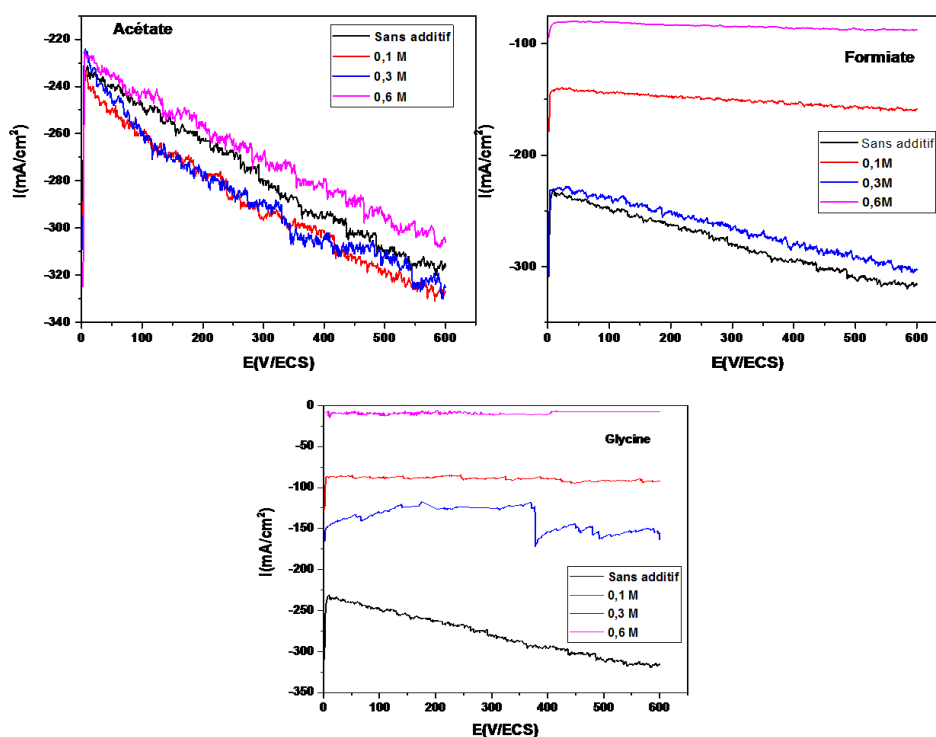


Fig.II.11 Chronoampérogrammes relatifs à l'électrodéposition des alliages ZnMn obtenus sur des substrats en acier, en présence séparée de chaque additif à différentes concentrations, $E = -1,85\text{V/ECS}$, $\text{pH} = 4$, $t_{\text{dépôt}} = 600\text{ s}$

D'une manière générale, les chronoampérogrammes de la **figure II.11** révèlent des comportements semblables. En effet, pour chaque additif utilisé, on peut noter que la densité de courant diminue lorsque la concentration en additif augmente sauf en présence de l'acétate où on constate une légère augmentation de la densité de courant à faibles concentrations (0,1M et 0,3M) puis une faible diminution à forte concentration acétate (0,6M). De plus, les courbes $i(t)$ enregistrées à différentes concentrations en acétate, n'atteignent pas une certaine stabilité au cours du temps et elles sont caractérisées par de fortes fluctuations, induites probablement par une évolution intense d'hydrogène en présence de cet additif. Un tel phénomène laisse à prévoir des dépôts moins couvrants et poreux en présence de l'acétate.

En ce qui concerne les deux autres additifs (formiate et glycine), l'élévation de leurs concentrations dans le bain a provoqué une nette diminution de la densité de courant. Parallèlement, nous remarquons que les courbes deviennent plus stables et surtout plus lisses à fortes concentrations. Dans de telles conditions, les fluctuations sont moins prononcées sur ces courbes. Un tel comportement est la conséquence probable d'une inhibition partielle du processus de réduction cathodique et plus particulièrement celui de l'hydrogène. Il est bon de souligner que ces résultats se caractérisent par les mêmes tendances que celles élucidées lors de l'étude cinétique explorée en présence de ces additifs.

Pour mieux élucider l'effet de la nature de l'additif sur le processus de dépôt du système ZnMn, nous avons effectué une superposition du chronoampérogramme enregistré en absence d'additif et ceux obtenus pour plusieurs additifs ayant chacun une concentration de 0.1M. La **figure II.12** montre les courbes ainsi obtenues.

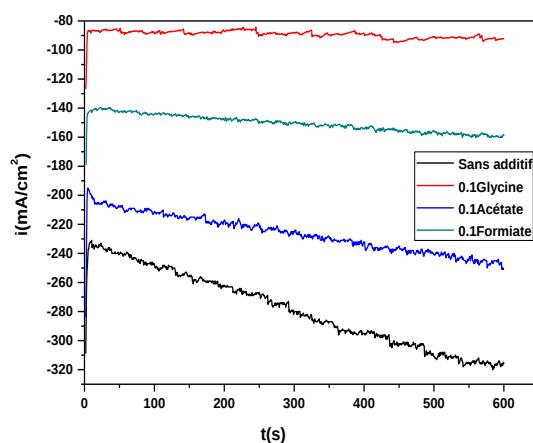


Figure II.12 Chronoampérogrammes relatifs à l'électrodéposition des alliages ZnMn obtenus en absence et en présence d'additifs, $E = -1.85V$, $pH = 4$, $t_{dép} = 600s$

D'une manière générale, les courbes $i(t)$ illustrées sur la **figure II.12** révèlent une densité de courant élevée en absence d'additifs. On note en revanche une évolution significative de la densité de courant en fonction de l'additif utilisé. Cette évolution suit l'ordre suivant :

Glycine < Formiate < Acétate. A priori, d'après ces résultats, nous pouvons dire que la vitesse de dépôt diminue en présence de la glycine et de formiate tandis qu'en présence d'acétate, le processus de réduction cathodique semble être accéléré. Dans de telles conditions, on peut penser que le dégagement d'hydrogène sera plus prononcé. A travers ces résultats, il est clairement visible que la glycine et le formiate contribuent à l'inhibition partielle du processus cathodique soit par complexation, soit par adsorption à la surface de l'électrode [14].

II.2.3 Caractérisations morphologiques et structurales des dépôts ZnMn

II.2.3.1 Introduction

Dans ce volet, on discutera les différents résultats issus des caractérisations morphologiques et structurales appliquées sur les différents dépôts ZnMn ainsi élaborés. Plus précisément, cette partie consiste à mettre au point l'effet des trois additifs étudiés (acétate, formiate et glycine) sur les caractéristiques morphologiques et structurales du système ZnMn. Pour répondre à cet objectif, plusieurs dépôts ont été élaborés à partir d'un bain purement chlorure, d'abord en absence d'additifs et à un potentiel de dépôt variable, ensuite, à une concentration fixe pour chaque additif et à des potentiels variables. Tous les dépôts ont été élaborés sur des substrats en acier avec une durée d'électrolyse fixe de 600s. Par la suite, des analyses au MEB et au DRX ont été appliquées sur ces échantillons.

II.2.3.2 Caractérisation morphologique des revêtements ZnMn

a-Analyse morphologique en absence d'additifs

Les micrographies relatives aux dépôts ZnMn élaborés en absence d'additifs et à plusieurs potentiels sont regroupées sur la **figure II.13**.

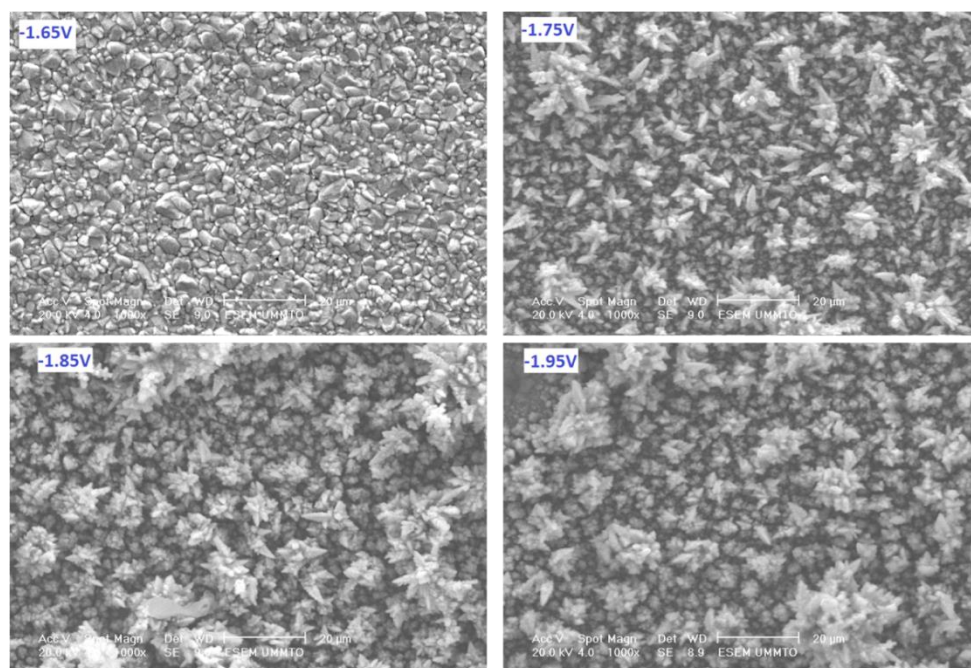


Fig.II.13 Images MEB relatives aux dépôts ZnMn obtenus à différents potentiels en absence d'additifs, $pH=4$, $t=600\text{ s}$

Les images MEB présentées sur la **figure II.13** révèlent un état de surface homogène et des grains plus ou moins uniformes et cela pour les différents potentiels imposés. On note en revanche, que la morphologie change considérablement lorsque le potentiel cathodique augmente. En effet, à faibles potentiels cathodiques (-1,65 V), le dépôt se caractérise par une

morphologie granulaire avec des grains plus ou moins prononcée. Au fur et à mesure que le potentiel augmente, on fait apparaître des grains plus prononcés. Ces derniers ont tendance à s'agglomérer entre eux en formant une morphologie de type chou-fleur. Ce qui pourrait être attribué à la formation d'une phase alliée entre le manganèse et le zinc. Quelques microstructures feuilletées, spécifiques au dépôt de zinc ont été également mise en évidence. De plus, il est important de remarquer que le dépôt devient de plus en plus moins couvrant avec apparition de cavités à forts potentiels cathodiques. Ceci est dû probablement au dégagement d'hydrogène qui se fait simultanément avec le dépôt du système en question. La présence de H_2 à la surface d'électrode bloque certains sites actifs de réduction. Ce qui a induit par conséquent une certaine porosité au niveau des revêtements.

b-Analyse morphologique en présence de l'acétate

L'analyse morphologique des revêtements ZnMn synthétisés en présence de l'acétate de sodium à une concentration 0,1M et à différents potentiels de dépôt a permis d'engager les images transcrites sur la **figure II.14** suivante.

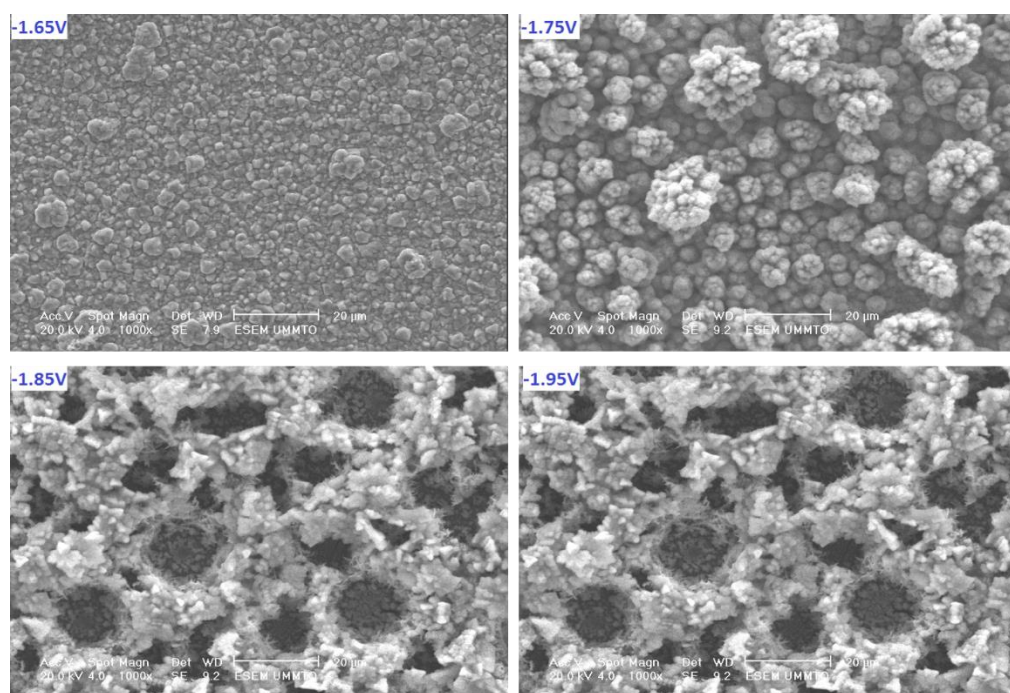


Fig.II.14 Images MEB relatives aux dépôts ZnMn obtenus à différents potentiels, $[Acétate]=0.1M$, $pH = 4$, $t = 600s$

L'image MEB en présence d'acétate à un potentiel de -1.65V montre une surface du dépôt totalement recouverte caractérisée par une structure granulaire. Des comportements analogues ont été également observés dans le cas du dépôt élaboré à -1.75V. Cependant, on note que les grains s'agrandissent et forment des agglomérats plus prononcés ayant une forme de chou-

fleur. En allant vers des potentiels plus cathodiques (-1.85,-1.95V), la forme chou-fleur est complètement perforée où on voit clairement des trous répartis d'une manière homogène sur toute la surface. Cela signifie que le dégagement d'hydrogène s'intensifie à cette gamme de potentiel.

c- Analyse morphologique en présence de formiate

Les images MEB prises sur les échantillons ZnMn élaborés en présence du formiate de sodium et à plusieurs potentiels cathodiques sont rassemblées sur la **figure II.15**.

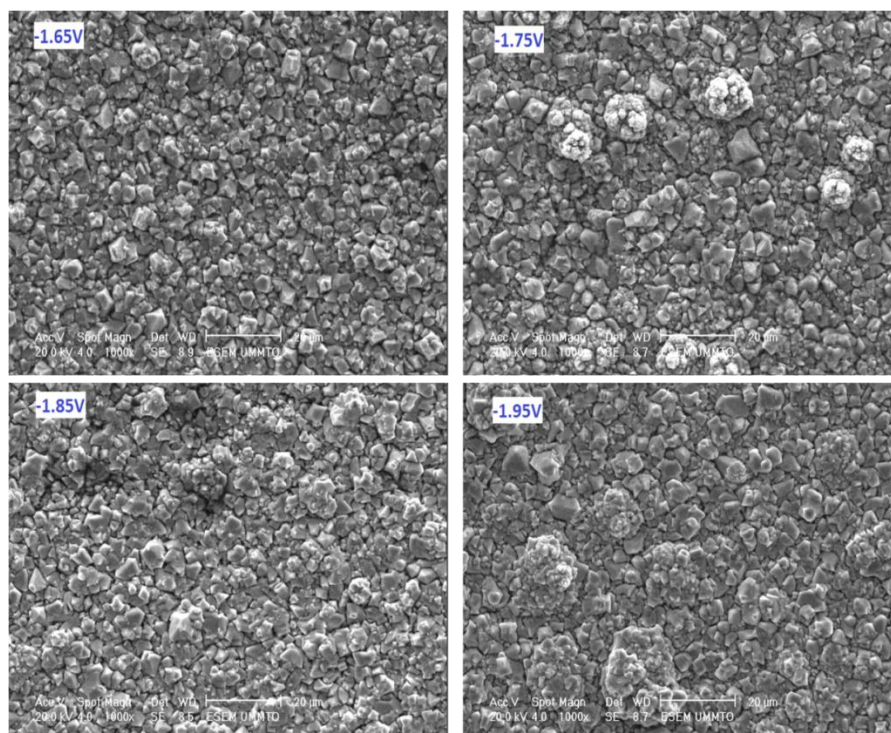


Fig.II.15 Images MEB relatives aux dépôts ZnMn obtenus à différents potentiels, $[Formiate]=0.1M$, $pH = 4$, $t = 600s$

Les résultats portés sur la **figure II.15** révèlent une morphologie de type granulaire et cela quel que soit le potentiel appliqué. Nous remarquons également que les dépôts sont plus compacts et recouvrent bien la surface du substrat. Cependant, une différence notable au niveau de la taille des grains a été observée. En effet, lorsque le potentiel devient plus cathodique, la taille des grains augmente. Quelques microstructures de type chou-fleur en petite taille se présente aussi à la surface du dépôt. La morphologie observée en présence du formiate laisse à prévoir que le revêtement ZnMn sera riche en élément manganèse vu que ce dernier se caractérise par une microstructure granulaire [1,18]

d-Analyse morphologique en présence de la glycine

Les images illustrées sur la **figure II.16** correspondent aux microstructures du revêtement ZnMn élaboré en présence de la glycine ayant une concentration de 0,1 M et à plusieurs potentiels appliqués.

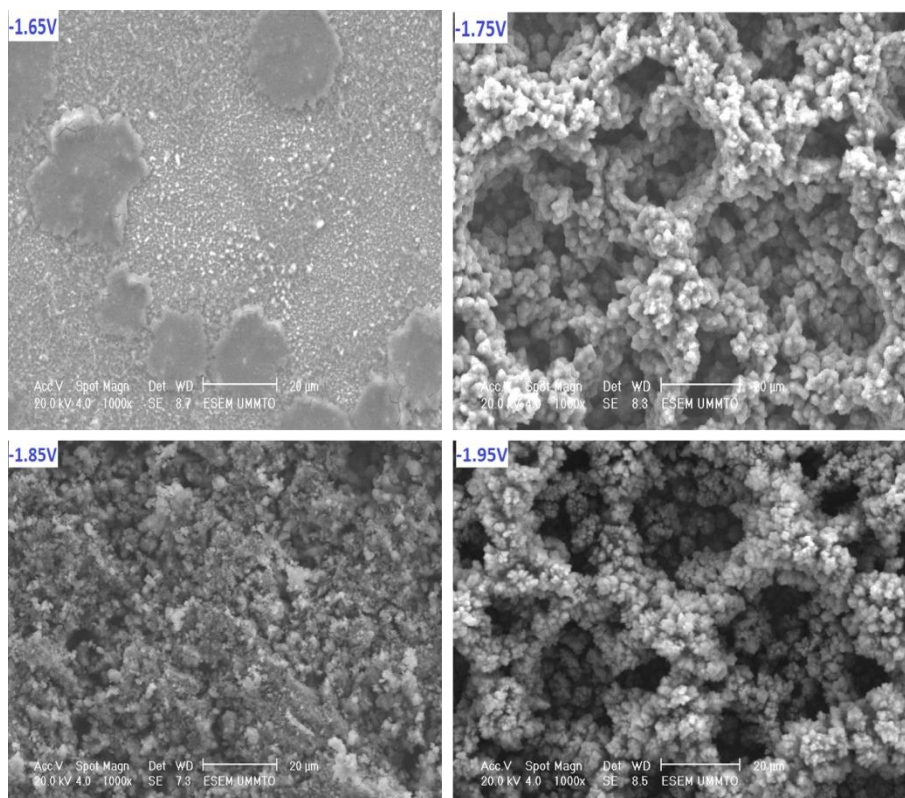


Fig.II.16 Images MEB relatives aux dépôts ZnMn obtenus à différents potentiels, $[Glycine]=0.1M$, $pH = 4$, $t = 600s$

En présence de la glycine, l'aspect morphologique des dépôts a complètement changé, ce qui atteste l'effet marquant de cet additif. Pour un potentiel de -1,65 V/ECS, la taille des grains a considérablement diminué et le dépôt semble couvrir la totalité de la surface. Une autre microstructure, de taille différente, ayant une forme de boue se présente également à la surface du dépôt. L'apparition de microfissures sur ce dernier type de morphologie s'explique par le fait que le dépôt est très affecté par l'évolution d'hydrogène. Un comportement similaire a été rapporté dans la littérature [14,15]. Quand le potentiel devient plus cathodique, on aperçoit une microstructure de type chou-fleur très affinée, répartie sous forme de trous et d'une façon homogène sur la surface du substrat. Ces résultats sont largement comparables à ceux évoqués dans la littérature même si notre système est différent de celui étudié dans les références [13-16]

Pour mieux illustrer l'effet des trois additifs sur la morphologie du revêtement ZnMn, nous avons porté sur la même figure (**Fig.II.17**) l'images MEB obtenue sur ZnMn en absence d'additifs et les images réalisées sur les dépôts élaborés en présence de chacun des additifs pris séparément en appliquant les mêmes conditions.

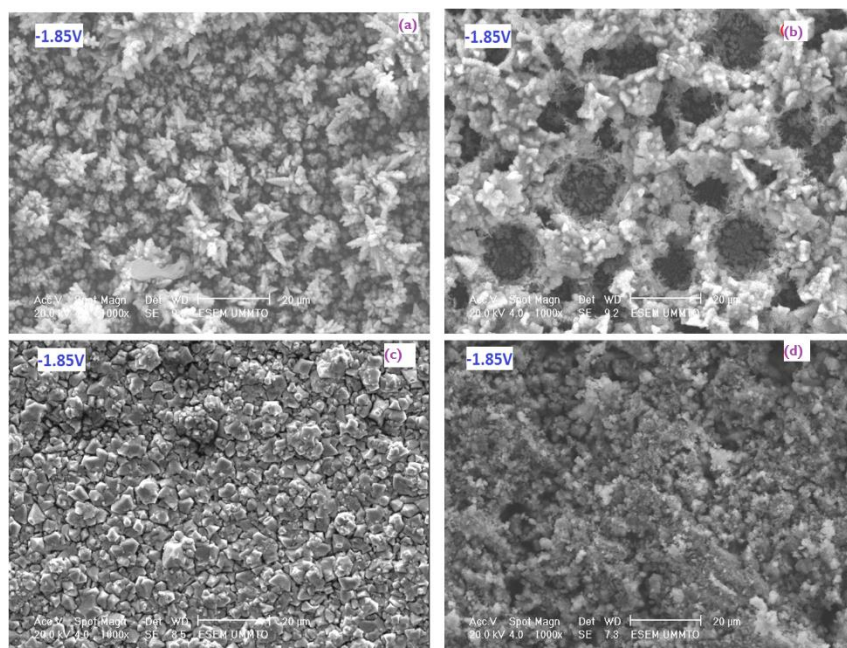


Fig.II.17 Images MEB relatives aux dépôts ZnMn, (a) Sans additif, (b) [Acétate]= 0,1M, (c) [Formiate] = 0,1 M, (d) [Glycine] = 0,1 M, $E = -1.85V/ECS$

Il est clairement visible que la morphologie du dépôt ZnMn élaboré en absence d'additifs est nettement différente de celle observée en présence des additifs (glycine ou formiate ou bien acétate). Par ailleurs, on souligne que la morphologie révèle une forte dépendance vis-à-vis du type d'additif utilisé. Nous pouvons dire que les dépôts élaborés en présence de la glycine ou de formiate sont meilleurs par rapport à ceux obtenus dans le cas d'acétate. Ces résultats confirment bien les hypothèses avancées au cours de l'analyse chronoampérométrique évoquée précédemment.

II.2.3 Analyse structurales des revêtements ZnMn

Comme analyse complémentaire aux différents résultats exposés dans les paragraphes précédents, nous avons effectué une analyse à la diffraction des rayons X. Ce type de mesure, nous l'avons appliqué tout d'abord sur les revêtements ZnMn élaborés en absence d'additifs et à différents potentiels puis sur les dépôts ZnMn obtenus en présence séparée des trois additifs en utilisant les mêmes conditions. Les paragraphes suivant illustrent les résultats obtenus.

II.2.3.a Analyse structurale en absence d'additifs

Sur la **Figure II.18**, nous présentons les profils de diffraction des rayons X obtenus sur les revêtements ZnMn synthétisés en absence d'additifs et à différents potentiels imposés. Le temps de dépôt est maintenu à 600 s.

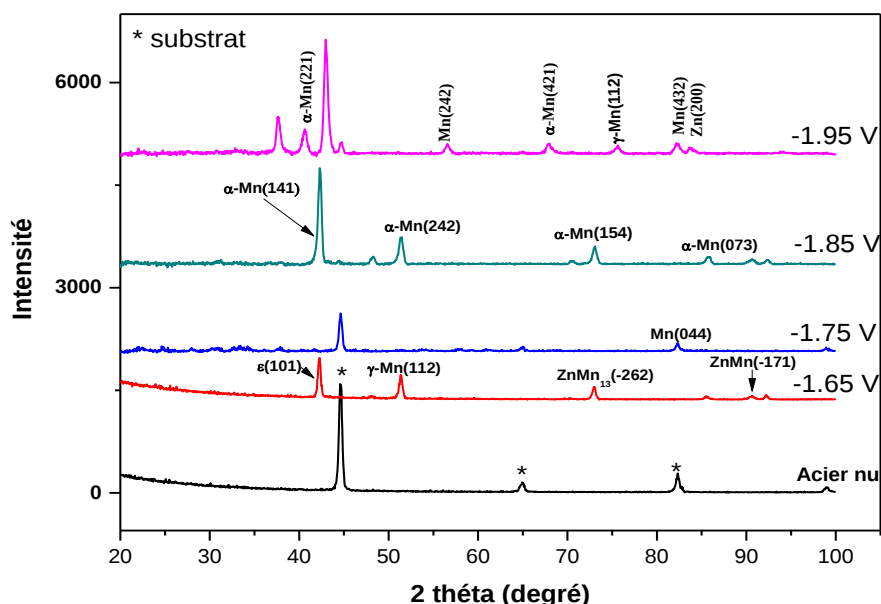


Fig. II.18 Profils de diffraction des rayons X obtenus sur les revêtements ZnMn élaborés sans additifs et à plusieurs potentiels de dépôt, $t = 600$ s

Les spectres DRX schématisés sur la **figure II.18** révèlent d'une manière générale la présence des raies relatives au manganèse et cela pour les différents potentiels de dépôt. Ce dernier se caractérise par plusieurs phases allotropiques. Dans le cas présent, l'analyse démontre la présence des phases α Mn et γ Mn, qui se cristallisent respectivement dans le système cubique centré et le système tetragonal. A faible potentiel -1,65V, on fait apparaître une seule raie ϵ ZnMn (101) avec une faible intensité. Toutefois, on note que les raies caractéristiques du manganèse augmentent d'intensité avec le potentiel cathodique. La variation de l'intensité des pics est liée d'une part à la variation de la composition chimique des revêtements déposés, vu que la composition du matériau dépend du potentiel, et d'autre part à l'épaisseur des dépôts formés. La faible intensité du pic de Zn est attribuée certainement à sa faible teneur dans les revêtements.

II.2.3.b Analyse structurale en présence d'additifs

Pour mieux illustrer l'effet des trois additifs sur la structure cristalline du système ZnMn, nous avons porté sur le même graphe (**Fig.II.19**) le spectre du revêtement ZnMn élaboré en absence d'additif et les spectres relatifs au revêtement ZnMn obtenus en présence de chaque additif pris séparément en appliquant les mêmes conditions.

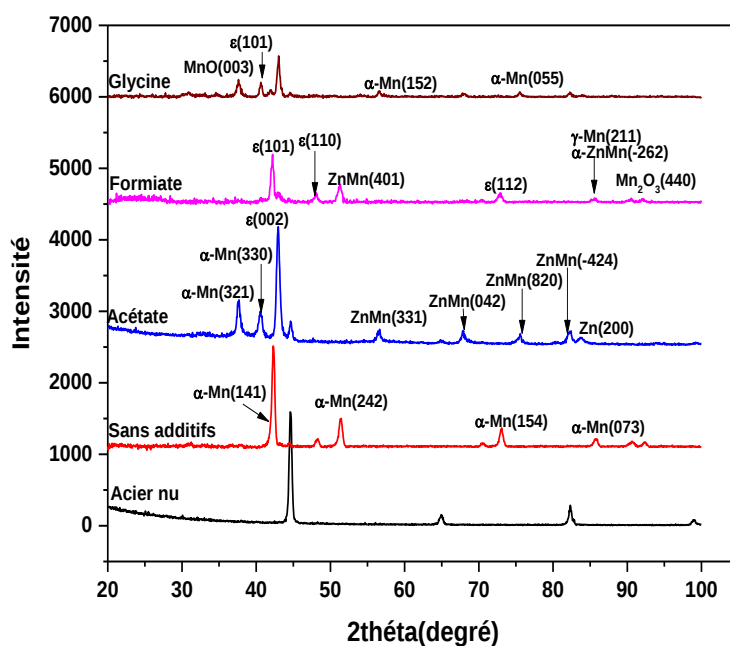


Fig.II.19 Profils de diffraction des rayons X obtenus sur les revêtements ZnMn en absence et en présence séparée de chacun des additifs ($[additif] = 0,1M$), $pH = 4$, $E = -1,85$ V/ECS, $t = 600s$

La **figure II.19** met bien en évidence l'effet marquant des trois additifs (acétate, formiate et glycine) sur la structure cristalline du revêtement ZnMn. On note en effet, que les raies cristallines changent en fonction de la nature de l'additif utilisé. Dans le cas, d'acétate et de formiate, on observe la présence de plusieurs raies, attribuées principalement à la phase alpha-manganèse et aux différentes phases caractéristiques du système ZnMn, qui se cristallise dans le système monoclinique. Le revêtement ZnMn obtenu en présence de la glycine se caractérise par une apparition prononcée des raies relatives à la phase alpha manganèse. Les raies associées au système ZnMn sont moins présentes. Dans le cas des formiates, on fait apparaître les trois raies ϵ ZnMn(101), ϵ ZnMn(110) et ϵ ZnMn (211). A travers ces résultats, on peut dire que cet additif a permis d'améliorer les propriétés structurales du système ZnMn

II.2.4 Tenue à la corrosion des revêtements ZnMn

Quelques tests de corrosion des revêtements ZnMn et du substrat nu (l'acier), ont été réalisés dans une solution aqueuse aérée de NaCl à 3% en poids, à température ambiante et sans agitation pour une durée d'immersion d'une heure.

II.2.4.1 Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps

L'évolution du potentiel de corrosion E_{corr} de l'acier et celui de l'alliage Zn-Mn élaboré en présence des deux additifs (acétate et formiate) avec une concentration 0,1 M en appliquant le même potentiel de dépôt (-1.85V/ECS) est représentée sur la **figure II.20**.

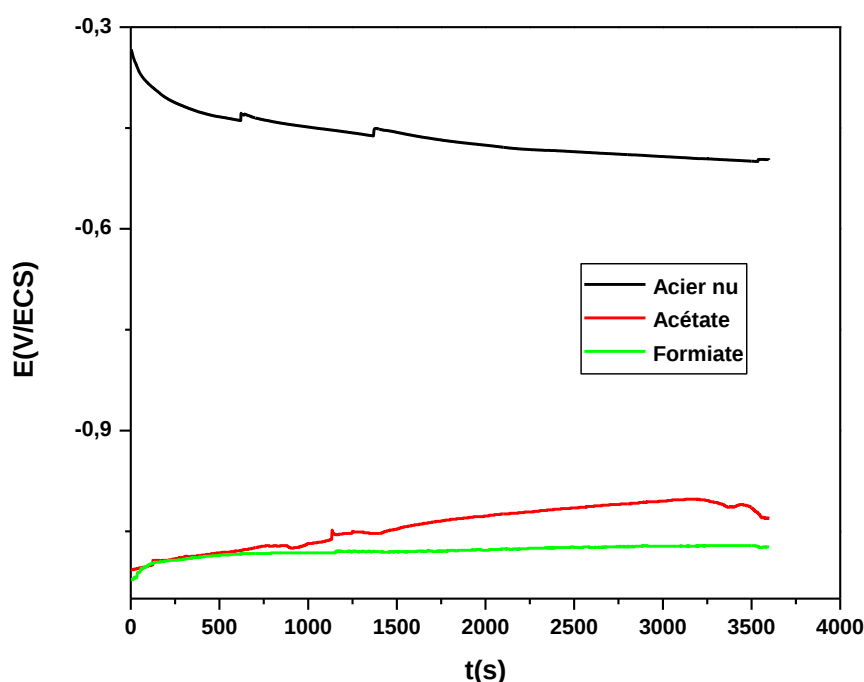


Fig. II.20 Evolution du potentiel libre de l'acier et des échantillons d'acier nu et de revêtements ZnMn élaboré en présence d'additifs dans une solution NaCl à 3% en poids

On note que le potentiel de corrosion E_{corr} de tous les dépôts est plus négatif que celui du substrat (acier nu), ce qui indique, qu'en plus de barrières protectrices, ces dépôts offrent une protection cathodique de l'acier en tant qu'anode sacrificielle. Ce type de dépôt va continuer à protéger le substrat même en cas de défauts de recouvrement du revêtement. Par comparaison des deux additifs, on remarque qu'en présence des formiates, le revêtement ZnMn est plus électro-négatif qu'en présence de l'acétate.

II.2.4.2 Courbes de polarisation de Tafel

La figure II.22 présente les courbes de polarisation des deux types de revêtements de ZnMn (bain avec acétate ou formiate) et de l'acier nu, obtenues après 1 heure d'immersion dans une solution de chlorure de sodium à 3% en poids. L'ensemble des paramètres cinétiques caractérisant le comportement à la corrosion des différents échantillons, notamment, la résistance de polarisation (R_p), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), ont été regroupé dans le **tableau II.2**.

Ces courbes de polarisation ont été obtenues en balayant le potentiel de ± 300 m V autour d' E_{corr} avec une vitesse de balayage de 1 mV/s, à partir des valeurs cathodiques vers le domaine anodique.

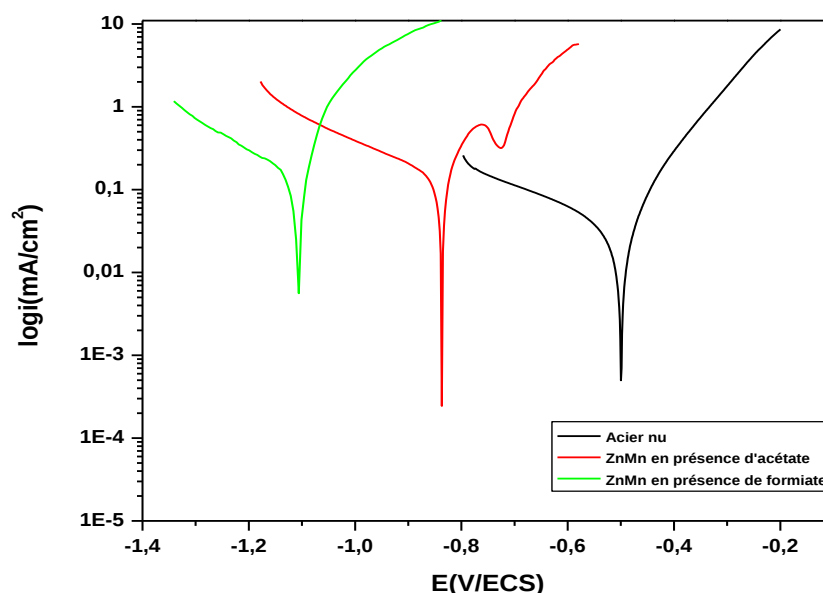


Fig.II.21 Courbes de polarisation relative à l'acier nu et aux revêtements MnZn élaborés en présence de différents additifs, $V_b = 1$ mV/s, après 1 heure d'immersion dans NaCl 3% en poids

Les courbes montrent la dépendance du comportement à la corrosion des revêtements ZnMn de la nature de l'additif utilisé. En présence des additifs les courbes sont déplacées vers les potentiels les plus électrochimiquement négatifs. Aussi les potentiels de ZnMn obtenus en présence de formiates sont les plus négatifs.

Nous pouvons remarquer sur le **tableau II.2** ci-dessous que le potentiel de corrosion des revêtements ZnMn élaborés en présence d'additifs est plus négatif que celui de l'acier non revêtu, ce qui confère aux revêtements le rôle d'anodes en cas de piquage ou de fissuration de ces revêtements (20,21).

Il est important de souligner que la vitesse de corrosion de ZnMn obtenue en présence de formiate est plus grande que celle de ZnMn élaboré en présence d'acétate qui est encore plus grande de celle de l'acier. Cela veut dire que le revêtement ZnMn obtenu en présence de formiate est le moins résistant à la corrosion. Un tel comportement s'explique par le fait que le dépôt réalisé en présence de cet additif est riche en manganèse, ce qui confère au revêtement un caractère réducteur (sacrificiel). Il est à signaler que ces résultats sont en accord avec ceux de l'analyse morphologique où on avait constaté une morphologie typique au manganèse en présence du formiate.

	Acier nu	ZnMn (0,1 M en Acétate)	ZnMn (0,1 M en Formiate)
E_{corr}(V)	-0.497	-0.831	-1.106
i_{corr}(mA/cm²)	1.083	1.367	1.396
b_a(mV/déc)	0.084	0.052	0.225
b_c(mV/déc)	1.021	0.31	0.028
R_p(Ωcm²)	0.026	0.013	0.007

Tableau II.2 Paramètres cinétiques i_{corr} , E_{corr} et R_p déduits des courbes fig.II.22

Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) ont été calculées à l'aide de l'équation de Stern - Geary, écrite ci-dessous

$$R_p = \frac{1}{2,3 i_{corr}} \left(\frac{b_a \times b_c}{b_a + b_c} \right)$$

En plus, la densité de courant de corrosion de l'acier est très inférieure à celles des revêtements, inversement à la résistance de polarisation (calculée avec la loi de Stern-Geary),

Les valeurs des résistances de polarisation des différents échantillons sont classées dans l'ordre croissant suivant :

$$R_{(ZnMn/formiate)} < R_{(ZnMn/acétate)} < R_{(acier/nu)}$$

Ceci confirme que ces revêtements sont moins résistants que l'acier à protéger, d'où leur caractère protecteur tant qu'anode sacrificielle.

Références bibliographiques

- [1] B. Benfedda, Thèse de Doctorat en Chimie, Université de Tizi-Ouzou (2011).
- [2] C. Meudre, Thèse Doctorat en Matériaux. Université France-comté, (2015) ,103
- [3] H. Mayet, Thèse de Doctorat, Science et Génie des Matériaux, Grenoble, (1992), 172
- [4] Gabriel B.L.American Society for Metals, (1992) 23
- [5] J.Wang, Analytical electrochemistry, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc; (2006).
- [6] M. R. Boudchicha, Thèse de Magister, Université de Constantine, (1999).
- [7] J. Barraud, "Principes de Radiocristallographie", Masson et Cie, Paris, (1960).
- [8] M. Touiker, Mémoire de Magister, Université de Skikda (2002).
- [9] L. Jaubert, Thèse de doctorat, Université. Lyon–France (2004).
- [10] D.Samake, thèse de Doctorat, Université de Bamako (2009).
- [11] F. Yakoubi, S.Talbi, Mémoire de Master, université de Bejaia (2013).
- [12] L. Zourane, Y.Felkaou, Mémoire de Master, Université de Bejaia, (2011).
- [13] S. Fashu, C.D. Gu, J.L. Zhang, H. Zheng, X. L. Wang, and J.P.Tu, Journal of Materials Engineering and Performance 24 (1) (2015) 435
- [14] R.M.A.Radadi and A.M.I.Magdy, Int. J. Electrochem.Sci., Materials Chemistry and Physics 151(2015) 222.
- [15] A. M. I Magdy and M.A. R. Rasha, Int.J.Electrochem. Sci, 10 (2015) 494
- [16] M. C. Esteves, T. A. Paulo. E. Sumodjo, J.Podlaha, Electrochimica Acta 56 (2011) 9082
- [17] B. Benfedda, N. Benbrahim, A. Kadri, E. Chainet, F.Charlot, S.Coindeau, Electrochimica Acta 56 (2011) 1275

Conclusion générale

Le présent travail de master est consacré à l'élaboration électrochimique des revêtements ZnMn. Plus précisément, l'objectif envisagé consiste à mettre en évidence l'influence de certains additifs organiques, à savoir, l'acétate de sodium, le formiate de sodium et la glycine sur la cinétique de dépôt de ce système et sur ses diverses propriétés. Pour répondre à cet objectif, un travail expérimental assez conséquent a été effectué dans ce sens. A cet effet, une étude électrochimique a été menée en faisant varier quelques paramètres expérimentaux (nature et concentration de l'additif, potentiel). Parallèlement à cette séquence, des caractérisations morphologiques et structurales ont été appliquées sur les différents dépôts ainsi obtenus. Quelques tests de corrosion ont été également entrepris sur certains échantillons. Les résultats obtenus à travers les différentes mesures sont prometteurs et nous ont permis d'engager un ensemble de conclusions, énumérées ci-dessous.

- L'analyse voltampérométrique menée sur l'électrolyte support en absence et en présence d'additifs a permis de constater que l'évolution d'hydrogène est une réaction inévitable et concurrente lors de l'électrodéposition du système ZnMn. De plus, il a été observé que cette réaction est très sensible à la présence des additifs dans la solution d'électrolyse. En effet, la réduction des protons est très favorisée et ce pour les différents additifs utilisés. A ce propos, la vitesse d'évolution d'une telle réaction évolue en fonction de la nature de l'additif selon l'ordre suivant : Glycine > Acétate > Formiate.
- L'étude électrochimique de la cinétique de dépôt du système ZnMn a été effectuée dans un bain chlorure en absence et en présence d'additifs. Dans les deux cas, il a été montré que la codéposition simultanée des deux éléments constituant le système est possible à partir de nos conditions expérimentales. Néanmoins la cinétique de dépôt a révélé une forte dépendance vis-à-vis de la nature de l'additif et de sa concentration. Les résultats obtenus ont révélé que le dépôt du zinc est favorisé à fortes concentrations en additifs, tandis que le dépôt du manganèse l'est à faibles concentrations.
- Les calculs de rendements ont indiqué que le dépôt du système ZnMn s'effectue avec un rendement conséquent lorsque la glycine est introduite en forte concentration dans le bain d'électrolyse.
- L'analyse au MEB effectuée sur les revêtements ZnMn obtenus en absence d'additifs et à plusieurs potentiels de dépôt a révélé que la morphologie dépend fortement du potentiel appliqué. A faibles potentiels cathodiques, le dépôt se caractérise par une

morphologie granulaire, qui est répartie d'une manière homogène sur la totalité du substrat. A fortes potentiels cathodiques, la morphologie se transforme en microstructure de type chou-feur, caractéristique d'une phase alliée entre les deux éléments (Mn et Zn) avec une faible apparition d'une microstructure feuilletée, spécifique au zinc. Ainsi, les dépôts deviennent moins couvrants à des potentiels plus cathodiques.

- Les revêtements ZnMn élaborés en présence de chaque additif pris séparément (acétate, formiate et glycine) en appliquant les mêmes conditions de dépôt ont été également caractérisés par le MEB. Il ressort des résultats obtenus que la morphologie est très sensible au type de l'additif utilisé. En effet, les dépôts élaborés en présence de la glycine ou de formiate sont meilleurs par rapport à ceux obtenus dans le cas d'acétate.
- L'analyse structurale appliquée sur les dépôts ZnMn obtenus en absence d'additifs et à différents potentiels a discerné la présence majoritaire des raies de manganèse caractéristiques des deux phases allotropiques α Mn et γ Mn, qui se cristallisent respectivement dans le système cubique centré et le système tétragonal. Une seule raie ϵ (101) a été observée à un potentiel moins cathodique avec une faible intensité.
- L'analyse DRX faite sur les dépôts élaborés en présence d'additifs a indiqué que les propriétés structurales du revêtement en question dépendent également de la nature de l'additif utilisé. En présence d'acétate et de formiate, l'analyse démontre l'apparition de plusieurs raies, attribuées principalement à la phase alpha-manganèse et aux différentes phases caractéristiques du système ZnMn. Par contre en présence de la glycine, les raies de manganèse sont plus prononcées par rapport à celle des phases ZnMn.
- Les résultats issus des tests de corrosion de quelques échantillons ZnMn et de l'acier nu ont montré que le comportement à la corrosion des revêtements dépend fortement du type de l'additif utilisé. En présence des additifs (acétate ou formiate), les revêtements sont plus négatifs par rapport à l'acier nu. Une meilleure tenue à la corrosion a été observée sur le revêtement obtenu en présence de formiate.

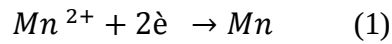
En guise de poursuite de ce travail, plusieurs perspectives sont envisageables :

- ✓ Faire des mesures EDX sur les échantillons ZnMn afin de remonter la composition chimiques des ces alliages.
- ✓ Elaborer d'autres échantillons ZnMn en faisant varier la concentration en additifs étudiés (acétate, formiate et glycine) et le potentiel de dépôt.
- ✓ Caractériser les différents dépôts ainsi obtenus par MEB, EDX, DRX et fluorescence x afin de corréler l'effet des conditions d'élaboration aux différentes propriétés des matériaux ainsi obtenus.
- ✓ Effectuer les mesures de potentiel en circuit ouvert des revêtements ZnMn pour des durées d'immersions plus longues.

1) Calcul du potentiel d'équilibre des couples Mn^{2+}/Mn et Zn^{2+}/Zn dans le bain complet

a) Cas du couple Mn^{2+}/Mn

La réduction des ions Mn^{2+} s'effectue selon la réaction suivante



Le potentiel d'équilibre de la réaction (1) se détermine à l'aide de la relation de Nernst :

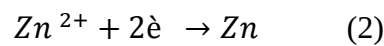
$$E_{Mn^{2+}/Mn} = E_{Mn^{2+}/Mn}^0 + \frac{0.06}{n} \log [Mn^{2+}]$$

$$E_{Mn^{2+}/Mn} = -1,18 + \frac{0.06}{2} \log 0,7$$

$$E_{Mn^{2+}/Mn} = -1,425V/ECS$$

b) Cas du couple Zn^{2+}/Zn

La réduction des ions Zn^{2+} s'effectue selon la réaction (2) suivante :



Le potentiel d'équilibre de la réaction (2) est donné par :

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn]}$$

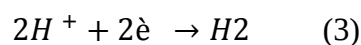
$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 + \frac{0.06}{2} \log 0.004$$

Avec $[Zn] \sim 1$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,929V/ECS$$

c) Cas du couple H^+/H_2

La décharge des protons s'effectue selon la réaction (3) suivante :



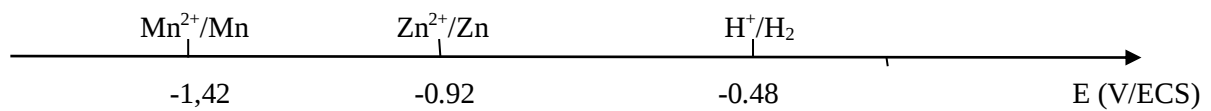
D'où :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,06}{2} \log[H^+]^2$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,06 \text{ pH}$$

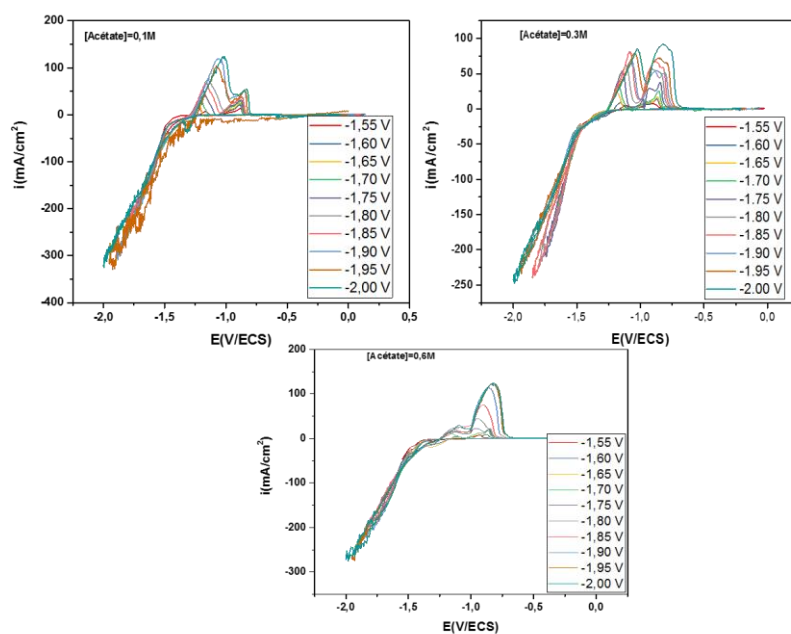
$$\mathbf{E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,48 \text{ V/ECS}}$$

On porte sur l'échelle suivante, les potentiels d'équilibre des différents couples redox calculés précédemment.

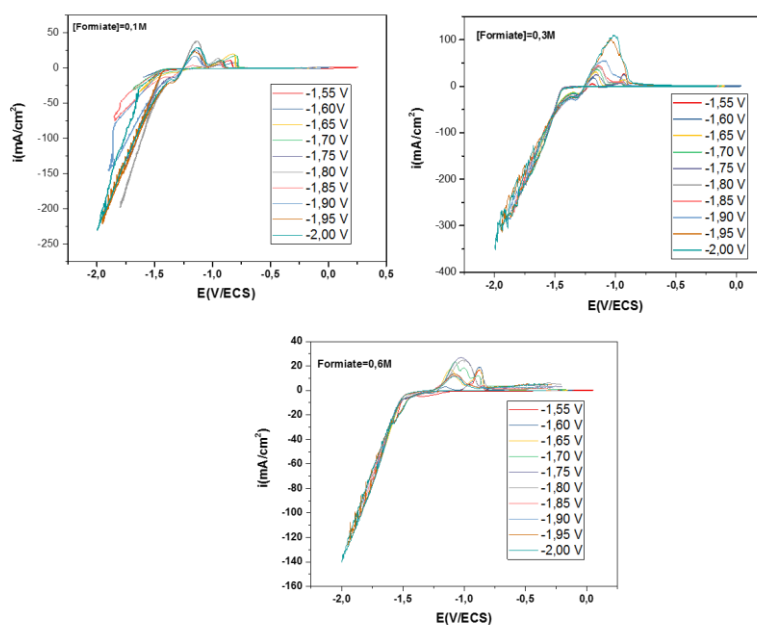


2) Résultats de l'analyse voltampérométrique de la cinétique de dépôt du système ZnMn en présence de chaque additif pris séparément à différentes concentrations et à différents potentiels

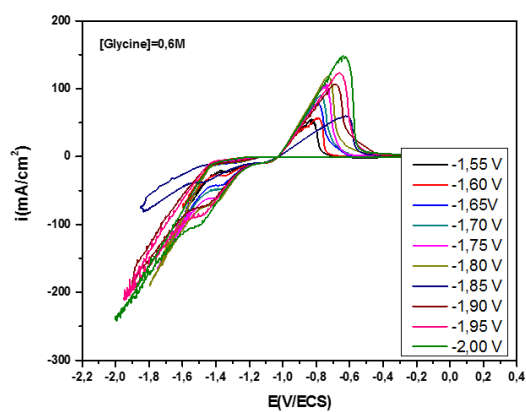
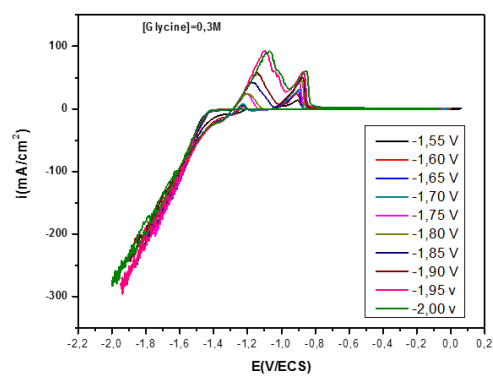
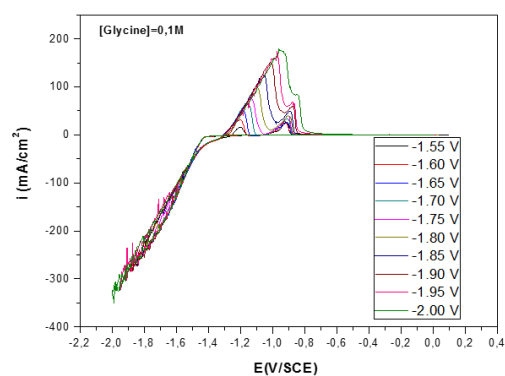
2.a Résultats en présence d'acétate de sodium



2.b Résultats en présence de formiate de sodium



2.c Résultats en présence de la glycine



Résumé :

L'objectif assigné à ce travail de master consiste à mettre au point l'effet des trois additifs, à savoir, l'acétate de sodium, le formiate de sodium et la glycine sur la cinétique électrochimique de dépôt du système ZnMn et sur ses diverses caractéristiques. Pour ce faire, nous avons exploité un bain entièrement chlorure contenant les sels métalliques de zinc et de manganèse en présence du chlorure d'ammonium. L'étude électrochimique de la cinétique de dépôt du système ZnMn a été explorée en absence et en présence de chaque additif pris séparément en appliquant les mêmes conditions expérimentales. Parallèlement à cette étape, plusieurs échantillons ZnMn ont été déposés sur des substrats en acier en faisant varier certains paramètres (nature et concentration en additif, potentiel). Par la suite, des analyses MEB et DRX ont été appliquées sur les différents revêtements ainsi élaborés. Enfin, l'évaluation de la résistance à la corrosion de quelques échantillons ZnMn a été menée dans un milieu NaCl à 3% en poids. Les résultats de l'étude cinétique ont montré que le dépôt du système ZnMn est possible dans nos conditions expérimentales, néanmoins, la cinétique de dépôt montre une forte dépendance vis-à-vis de la nature d'additif utilisé et de sa concentration. Un meilleur rendement de dépôt a été enregistré en présence de la glycine. Il a été également constaté que les revêtements ZnMn obtenus en présence de formiate de sodium révèlent de bonnes propriétés tant de point de vue morphologique que structural. A travers les tests de corrosion, il a été observé que le comportement à la corrosion des revêtements dépend fortement du type de l'additif utilisé. En effet, en présence des additifs (acétate ou formiate), les revêtements sont plus négatifs par rapport à l'acier nu. Une meilleure tenue à la corrosion a été observée sur le revêtement élaboré en présence de formiate.

Mots clés : corrosion, ZnMn, électrodéposition, additifs organiques, MEB, DRX

Abstract:

The objective assigned to this master's work is to develop the effect of the three additives, namely, sodium acetate, sodium formate and glycine on the electrochemical deposition kinetics of the ZnMn system and on its various characteristics. To do this, we used a chloride bath containing metal salts of zinc and manganese with ammonium chloride. The electrochemical study of the deposit kinetics of the ZnMn system was investigated in the absence and in the presence of each additive taken separately by applying the same experimental conditions. Parallel to this step, several ZnMn samples were deposited on steel substrates by varying some parameters (nature and concentration of additive, potential). Subsequently, SEM and XRD analyzes were applied on the ZnMn coatings thus elaborated. Finally, the evaluation of the corrosion resistance of some ZnMn samples was carried out in 3% sodium chloride solution. The results showed that the deposition of the ZnMn system is possible in our experimental conditions; however, the electrodepositon kinetics strongly depends on the nature of additive as well as on its concentration. Better deposition efficiency was observed in the presence of glycine. ZnMn coatings obtained in the presence of sodium format reveal a good morphological and structural properties. Through corrosion tests, it has been observed that the corrosion behavior of coatings is strongly depended on the additive type as used. Indeed, in the presence of additives (acetate or format), the E_{corr} for ZnMn coatings are more negative compared to bare steel. Better corrosion resistance was observed on the coating prepared with formate.

Keywords : Corrosion, ZnMn coating, electrodeposition, organics additives, SEM, XRD