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

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le

Diplôme de

MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie-Physique

Par

M^{elle} OULMAS Cilya

Thème

Dézincification d'un film CuZn élaboré par voie électrochimique

Soutenu publiquement le ***22 / 09 /2014*** devant le jury d'examen composé de :

Mme BENBRAHIM Nassima	**Professeur-UMMTO**	**Présidente**
Mme BOUGHRARA ép. MOHELLEBI Dalila	**MCB - UMMTO**	**Rapporteur**
Mr KADRI Abdelaziz	**Professeur - UMMTO**	**Examinateur**

Session de : septembre 2014

Comme le temps passe si vite ! Sept riches et intenses mois sont déjà clôturés, le manuscrit est achevé et prêt à être exhibé aux discussions des membres de jury…

Finalement……. un rêve devenu réalité.

*A travers ces quelques petites lignes, je tiens à exprimer mes sincères obligeances et reconnaissances envers toutes les personnes qui m'ont soutenue et aidé durant le temps accaparé à la réalisation de ce modeste travail de recherche au sein du Laboratoire de **P**hysique et **C**himie des **M**atériaux (**LPCM**).*

*Mes vifs et profonds remerciements vont à Monsieur le directeur du Laboratoire **LPCM** de Tizi Ouzou, le professeur **KADRI Abdelaziz,** pour sa grande disponibilité, sa persévérance et le soutien qu'il m'a apporté tout au long de cette période, de même pour m'avoir donné l'opportunité de contribuer aujourd'hui au jury de cette thèse.*

*Je voudrais exprimer mes profondes reconnaissances envers **Mme MOHELLEBI** née **BOUGHRARA Dalila** qui m'a permis de bénéficier de son encadrement, encourager et entraîner dans ce domaine palpitant et d'actualité qui est la corrosion, autant pour ces prodigues conseils, sa gentillesse, sa patience et son soutien ficelé afin de mener ce travail à bon port.*

*Je suis à présent honorée par la présence de Mme le professeur **BENBRAHIM Nassima** en qualité de présidente de jury de cette thèse.je tiens à la remercier chaleureusement pour le temps qu'elle a attribué à la lecture de ce manuscrit.*

*Ce mémoire n'aurait pas été possible sans l'intervention et le soutien spontané d'une personne particulière, **M^{r} BOUDINAR Salem,** il m'a non seulement initié dans mes premières manips mais aussi guidé et tenue compagnie jusqu'à ce que ce projet voit le jour en (**22/09/2014**). Il a été une source inestimable de suggestions et d'inspirations.*

Merci Pour toutes tes bricoles et idées**, **Merci pour ta constante disponibilité et encore Merci pour ton soutien moral et amical !!!

*Je ne remercierai pas autant les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont portés à cette recherche en acceptant d'examiner et analyser ce travail avec diligence et de l'enrichir par leurs propositions objectives. Je remercie donc **Mr KADRI Abdelaziz** et **Mme BENBRAHIM Nassima.**.*

J'exprime toute ma reconnaissance et gratitude à tous les professeurs, intervenants qui ont contribués à nous garantir la continuité et l'aboutissement de ce programme de Master.

*Mes remerciements s'étendent également a tous les membres du laboratoire a **Mme MELLIL Baya**, a **Mme MEZEGHRANE Lamia** et a tous les thésards rencontrés lors de ce stage et qui ont accepté de répondre à moult de mes questions avec gentillesse.*

*Je n'oublie bien évidemment pas de remercier Mr **MERZOUK Tahar** ingénieur de laboratoire*

et ***Mr AMIROUCHE Saïfi*** *ingénieur du* ***MEB*** *pour leurs gentillesses, leurs constantes disponibilités ainsi que leurs conseils qui se sont toujours avérés utiles tout au long de ce travail.*

L'analyse ***DRX*** *qui fume très enrichissante n'aurait pas pu être envisageable sans* ***Mr BENIDIRI Lahcene*** *technicien* ***DRX*** *de l'université Abderrahmane Mira de Bejaia, auquel j'exprime mes vives et sincères reconnaissances.*

Je remercie ***M^{elle} REKEB Leyla (Lydia)*** *qui m'a aider et solliciter à m'orienter vers ce laboratoire, pour sa cordialité et camaraderie prouvées tout au long de ces années d'études.*

Je remercie aussi ***M^{elle} Yazag Samia*** *pour son immense amitié et confiance et à qui je dois ma reconnaissance et attachement.*

Merci à tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribués par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques à la réussite de ce travail et qui leurs noms n'ont pas pu être figurés sur ces pages.

Pour finir, je dédie ce travail à ma famille, ***mes parents,*** *pour l'éducation qu'ils m'ont prodigués : avec tous les moyens et au prix de tous les sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard, pour leurs soutiens inconditionnel et encouragement offert au long de mes études, surtout ces deux dernières années de master.*

Merci d'avoir toujours cru en moi !!!

A mes deux frères, ***Belaid*** *pour ses devoirs accomplis autant que frère aîné et pour l'ensemble de ses conseils de qualités, et à notre adorable benjamin* ***Meziane,*** *qui ne cesse de nous honorer et dont nous sommes très fière, et entre tous, à ma grande mère et à la mémoire de mes deux chers grands-pères, que la terre leurs soit légère****.***

A une personne unique, a S.LOUNAS

«Je voudrais» n'a jamais rien fait

«J'essaierais» a fait grandes choses

«Je veux» a fait des miracles

P. De Ravignan

Sommaire

Chapitre I: Etude bibliographique

I. 1. Aspect métallurgique du cuivre, du zinc et de leur alliage CuZn 1

I.1.1. Propriétés de Cu 1
I.1.2. Utilisation de Cu 1
I.1.3. Propriétés de Zn 1
I.1.4.Utilisation de Zn 2
I.1.5. Aspect métallurgique de l'alliage CuZn 2
I.1.6. Utilisation de CuZn 3

I.2. Méthode d'électrodéposition 4

I.2.1. Processus électrochimique 4
a) Potentiel d'électrode 5
b) Relation de Nernst 5
c) Interface électrode-solution 6
I.2.2. Phénomène d'électrodéposition 8
a) Transfert de matière 8
b) Transfert de charge 8
c) Phénomène de Cristallisation 9
I.2.4. Rendement en courant cathodique 14
I.2.5. Masse volumique de l'alliage Cu-Zn 15
I.2.6. Codéposition des alliages CuZn 16

I.3. Dissolution sélective des alliages 21

I.3.1. Corrosion du zinc et du cuivre 21
I.3.2. Comportement à la corrosion des alliages cuivre-zinc 22
I.3.3. Mécanismes de dézincification 23

Chapitre II: Dispositifs et méthodes expérimentales

II.1. Dispositifs expérimentaux 26

II.1.1. Electrodes 26

a) Electrode de travail 26
b) Electrode de référence 26
c) Electrode auxiliaire 26
II.1.2. Electrolytes 27
a) Bain de déposition 27
b) Solution de corrosion 27
II.1.3. Cellule électrochimique 29
II.1.4. Appareillage expérimental 29

II.2. Procédure de préparation du substrat 30

II.3. Méthodes expérimentales 31

II.3.1. Méthode de caractérisation du bain 31
a) Détermination du rendement 31
a) Détermination de lépaisseur 31
II.3.2. Techniques électrochimiques 31
a) Voltampérométrie cyclique 32
b) Voltampérométrie hydrodynamique 32
c) Polarisation potentiostatique 34
d) Méthode du potentiel libre 34
e) Méthode des droites de Tafel 34

II.4. Techniques non électrochimiques 34

II.4.1. Microscope optique (MO) 35
II.4.2-Microscope Electronique à Balayage (MEB) 36
II.4.3- Diffraction de Rayons-X (DRX) 37

Chapitre III: Elaboration de l'alliage CuZn

III.1. Cinétique électrochimique 41

III.1.1. Bain sulfate 41

III.1.1.1. Cinétique d'électrodéposition du cuivre 41
III.1.1.2. Cinétique d'électrodéposition du zinc 42
III.1.1.3. Cinétique d'électrodéposition du système Cu-Zn 43

III.1.1.4. Influence de la borne cathodique 44
III.1.1.5. Influence de la vitesse de balayage 45
III.1.1.6. Calcul du rendement 49
III.1.1.7. Chronoamperommétrie de dépôt 50
III.1.2. Bain chlorure 51

III.1.2.1. Cinétique d'électrodéposition du cuivre 51
III.1.2.2. Cinétique d'électrodéposition du zinc 52
III.1.2.3. Cinétique d'électrodéposition du système CuZn 53
III.1.2.4. Influence de la borne cathodique 54
III.1.2.5. Calcul du rendement 54
III.1.2.6. Influence de la vitesse du balayage 55
III.1.2.7. Chronoamperommétrie de dépôt 57
III.1.3. Etude comparative des deux bains 59

III.1.3.1. Etude voltammétrique 59
III.1.3.2. Evolution du rendement 61
III.1.3.3. Chronoamperommétrie de dépôt 62

III.2. Caractérisation morphologique du dépôt 62
III.2.1. Examen au microscope optique (MO) 62
III.2.2. Examen au microscope électronique à balayage (MEB) 64
III.3. Caractérisation structurale du dépôt 66
III.4. Conclusion 68

Chapitre IV: Dézincification de Cu-40Zn

IV. 1. Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps 70
IV.2. Etude potentiodynamique 73
IV.3. Etude potentiostatique 76
IV.4. Etude galvanostatique 82
IV.5. Conclusion 85
Conclusion générale 86
Perspectives 87
Annexe 88

Liste des figures

Chapitre I. Etude Bibliographique

Fig. I.1 : *Diagramme de phase de Cu-Zn.*

Fig. I.2 : *Schéma représentatif de la surtension d'une l'électrode*

Fig. I.3 : *Analogie de l'interface métal-solution avec un condensateur portant sur le métal une charge q,* ***(a)*** *positive,* ***(b)*** *négative.*

Fig. I.4 : *Modèle proposé pour la double couche à l'interface électrode-solution.*

Fig. I.5 : *Illustration des différentes étapes du transfert de charge.*

Fig. I.6 : *Cellule d'électrodéposition*

Fig. I.7 : *Courbes de polarisation anodique et cathodique relatives à l'exemple.*

Fig. I.8 : *Premier cas – surtensions très différentes des deux métaux.*

Fig. I.9 : *Paliers de diffusion obtenus lors de l'électrodéposition de métaux présentant des potentiels d'équilibre très différents.*

Fig. I.10. : *Deuxième cas – Rapprochement des courbes de polarisation des deux métaux.*

Fig. I.11 : *Systèmes caractérisés par des tensions d'équilibre assez différentes et des surtensions très inégales*

Fig. I.12 : *Superposition des différents diagrammes potentiel-pH du fer, cuivre et zinc dans H_2O, à 25°C et c = 0,01 mol.L^{-1}*

Fig. I.13 : *Schéma représentant le mécanisme de corrosion de l'acier revêtu de laiton.*

Chapitre II. Dispositifs et techniques expérimentales

Fig. II.1 : *Electrode de référence d'argent saturée avec un électrolyte de référence* $(KCl) = 3\ mol/l$

Fig. II.2 : *Cellule utilisée pour les mesures électrochimiques*

Fig. II.3 : *Montage conventionnel à trois électrodes utilisé pour les mesures électrochimiques.*

Fig. II.4 : (a)*Programmation du potentiel au cours du temps en Voltampérométrie cyclique.*

(b) *Représentation d'une courbe typique d'un voltamogramme.*

Fig. II.5 : *Voltammétrie cyclique avec et sans nucléation.*

Fig. II.6 : *Détermination des paramètres électrochimiques par la méthode des droites de Tafel.*

Fig. II.7 : *Photographie du microscope électronique à balayage Philips ESEM XL30.*

Fig. II.8 : *Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl), θ angle de Bragg*

Chapitre III. Elaboration de l'allaige CuZn

Fig. III.1 : *Voltamogramme du cuivre dans un bain sulfate* ***n°1*** *de pH=6, V_b=20mV.s^{-1}, ω = 250 rpm.*

Fig. III.2 : *Voltammogramme du zinc dans le bain sulfate n°2 de pH=6, V_b=20mV.s^{-1}, ω = 250 rpm.*

Fig. III.3 : *Voltammogramme de CuZn en milieu sulfate de pH=6, V_b=20mV.s^{-1}, ω = 250 rpm.*

Fig. III.4 : *Influence de la borne cathodique sur les voltammogrammes du Cu-Zn dans un bain sulfate, à 250 rpm et à 20mV/s^{-1}.*

Fig. III.5 : *Influence de la vitesse de balayage sur la cinétique de dépôt de Cu-Zn en milieu sulfate, à 250 rpm.*

Fig. III.6 : *Variation du courant du pic anodique (a), du courant de réduction à -0.8 V/Ag-AgCl (b) et du potentiel cathodique (c) à -0.25 mA.cm^{-2}en fonction de la vitesse du balayage.*

Fig. III.7 : *Evolution du rendement de dépôt du CuZn en fonction de la borne cathodique dans le bain sulfate*

Fig. III.8 : *Chronoamperommétrie du dépôt de Cu-Zn sur l'acier à différentes valeurs du potentiel d'électrodéposition à partir du bain sulfate.*

Fig. III.9 : *Voltammogramme du cuivre dans un bain chlorure de pH=6,v_b=20mV.s^{-1}, ω = 250 rpm.*

Fig. III.10 : *Voltammogramme du zinc dans un bain chlorure, pH= 6, v_b=20mV.s^{-1}, ω = 250 rpm.*

Fig. III.11 : *Voltammogramme du CuZn dans un bain chlorure de pH=6, v_b=20mV.S^{-1},ω = 250rpm.*

Fig. III.12 : *Influence de l'étendue cathodique sur les voltammogrammes du CuZn dans un bain chlorure, v_b=20mV.s^{-1}, ω = 250 rpm*

Fig. III.13 : *Evolution du rendement de dépôt de Cu-Zn en fonction de la borne cathodique dans le bain chlorure*

Fig. III.14 : *Influence de la vitesse de balayage sur la cinétique de dépôt de CuZn à partir du bain chlorure, ω = 250 tpm*

Fig. III.15 : *Variation du courant de réduction à -0.8 V/Ag-AgCl (a) et des pics anodiques(b) en fonction de la vitesse du balayage*

Fig. III.16 : *Chronoamperommétrie de dépôt du Cu-Zn à différents potentiels d'électrodéposition*

Fig. III.17 : *Voltammogrammes du cuivre (a) et du zinc (b) dans les deux bains, v_b =20 mV.s^{-1}*

Fig.III.18 : *voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du CuZn dans les deux bains, v_b=20mV.S^{-1} (a)E=-1.5V/Ag-AgCl, (b) E=-1.2V/Ag-AgCl*

Fig. III.19 *: Evolution du rendement de dépôt du Cu-Zn en fonction de la borne cathodique dans les deux bains*

Fig. III.20 : *Chronoampérommétrie de dépôt de Cu-Zn à différents potentiels, t=200 s*

Fig.III.21 : *Photos optiques du dépôt CuZn sur l'acier à -1.4 V/Ag-AgCl et 10 min (a) et 20 min d'électrodéposition (b) et après 30 min et (c-d) 1 h de désaération, (e) à -1.4 V/Ag-AgCl et >20 min*

Fig. III.22 : *Photos optiques du graphite nu (a-b) et dépôt CuZn sur le graphite à -1.4 V/Ag-AgCl et 20 min (c-d) et 30 min (e) d'électrodéposition et après 30 min de désaération*

Fig. III.23 : *Images MEB de dépôt Cu-Zn a)-bain sulfate),b)-chlorure sur un substrat en acier a t =200 s*

Fig. III.22 : *Images MEB de dépôt Cu-Zn dans le bain chlorure sur un substrat en acier à différents grossissements, t =20min, E=-1.4V/Ag-AgC*

Fig. III.23 : *Diffractogramme du dépôt Cu-Zn à partir du bain chlorure sur un substrat en acier obtenu à-1.4V/Ag-AgCl pendant 20 min*

Chapitre IV. Dézincification de l'alliage Cu-40Zn

Fig. IV.1 : *Evolution du potentiel d'abandon de l'acier et du dépôt Cu-Zn sur l'acier et sur le graphite en milieu NaCl à pH 2*

Fig. IV.2 : *Schéma des courbes de polarisation du couplage d'électrode C-Zn* **[Suga01]**

Fig. IV.3 : *Images MO du revêtement CuZn sur acier après 30 min d'immersion dans NaCl pH 2*

Fig. IV.4 : *Images MO du revêtement CuZn déposé en 20 min sur graphite, après 1 h d'immersion dans NaCl pH 2*

Fig. IV.5 *: Courbe potentiodynamique du dépôt Cu-Zn/graphite dans NaCl à pH 2, t_{im} = 30 min et v_b = 1 mV.s-^{1}*

Fig. IV.6 : *Images au microscope optique, après tracé de Tafel, de la surface du CuZn déposé à -1.4 V sur acier en a) 20 min, b) 30 min*

Fig. IV.7 *: Courbe potentiostatique obtenue à -600 mV/Ag-AgCl, du dépôt Cu-Zn/acier dans NaCl à pH 2*

Fig. IV.8 : *Images MEB de la dézincification du CuZn/acier à -600 mV en 10 s*

Fig. IV.9 : *Images MO (a) et MEB (b, c et d) de la dézincification du CuZn/acier à -600 mV/Ag-AgCl en 2 min*

Fig. IV.10 : *Images MEB de dézincification du CuZn/acier à -600 mV/Ag-AgCl en 7 min*

Fig. IV.11 : *Images MO et MEB de dézincification du CuZn/acier à -600 mV/Ag-AgCl en 12 min*

Fig. IV.12 : *Images MO du dépôt CuZn/acier (bain citrate-chlorure à -1.4 V/Ag-AgCl et 400 s) après polarisation à E_{corr} + 50 mV dans NaCl pH 2 et a) 10 s, b) 120 s, c) 25 min*

Fig. IV.13 : *CuZn déposé sur graphite à -1.4 V/Ag-AgCl en 200 s et après polarisation dans NaCl pH 2 à E_{corr} + 50 mV pendant 17.5 min*

Fig. IV.14 : *Courbes de dissolution de l'acier et du dépôt CuZn/acier dans NaCl*

Fig. IV.15 : *Courbe galvanostatique du dépôt CuZn/acier obtenue à 0.6 mA.cm^{-2} dans NaCl de pH 2*

Fig. IV.16 : *Courbe galvanostatique du dépôt CuZn/graphite obtenue à 220 µA.cm^{-2} dans NaCl a pH2*

Liste des Tableaux

Chapitre I. Etude Bibliographique

Tableau I.1. : *Données numériques des propriétés physico-chimiques du cuivre et du zinc*

Tableau I.2 : *Masse volumique du laiton (Cu-Zn) en kg/m^3*

Tableau I.3 : *Taille des grains, microdéformation des couches de* Zn, Cu *et* Cu-Zn

Chapitre II. Dispositifs et techniques expérimentales

Tableau II.1 : *Composition chimique du bain en* (mol/l) *à base de sels de sulfate*

Tableau II.2 : *Composition chimique du bain en* (mol/l) *à base de sels de chlorure*

Chapitre IV. Dézincification de l'alliage Cu-40Zn

Tableau IV.1 : *Paramètres électrocinétiques extraits de la Fig.* ***IV.5***

Liste des Notations et Symboles

M : Métal

Ox : Espèce oxydante

Red : Espèce réduite

$\boldsymbol{\eta}$ ***(V) :*** Sustention

$\boldsymbol{E_{eq}}$ ***(V/AgAgCl) :*** Potentiel d'équilibre propre à l'électrode

$\boldsymbol{i_0}$ **:** Densité de courant d'échange

i : *Densité de courant*

$\boldsymbol{i_{corr}}$ ***(mA.cm^{-2}) :*** Densité de Courant de Corrosion en mA par cm^2

$\boldsymbol{I_{corr}}$***(A) :*** Intensité de courant de corrosion

$\boldsymbol{E_{corr}}$ ***(V/AgAgCl) :*** Potentiel de Corrosion par rapport à l'Electrode à Ag/AgCl saturé

tpm : tour par minute

$\boldsymbol{\vartheta}$ ***:*** Vitesse de balayage

CV : Carbone vitreux

R : Constante des gaz parfaits (R= 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1})

F : Constante de Faraday (9,65.10^4. C/mol)

T : Température absolue (en K)

DRX : Diffraction des Rayons X

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MO : Microscope Optique

HER : Réaction d'Evolution d'Hydrogène

E-pH : Diagramme de Pourbaix ou diagramme potentiel-pH

$\boldsymbol{\theta}$ **:** Angle de Bragg

$\boldsymbol{\lambda}$: Longueur d'onde

$\boldsymbol{d_{hkl}}$: Distance entre plans réticulaires (***hkl***)

$\boldsymbol{cfc}$: Cubique a faces centrés

$\boldsymbol{hc}$: Hexagonal compact

$\boldsymbol{t}$ **:** Temps

$\boldsymbol{n_e}$ **:** Rapport du nombre d'électrons de valence au nombre d'atomes

Introduction Générale

Le but d'élaborer un alliage est de le rendre plus brillant, dur, résistant à la corrosion ou ayant une couleur désirée. Il peut être homogène (une seule phase) ou hétérogène (deux phases ou plus)**.**

Les revêtements les plus exploités de notre temps sont les alliages Zn-Cu **[Ball14]**, Zn-Sn **[Tagu08]**, Zn-Ni **[Oliv11]**, Zn-Mn **[Sava06]**, Ni-Sn**[Anic13]**, Cu-Sn **[Barb14]**, Cu-Ni **[Matt13]**, Cu-Mn **[PoYu09]**, en effet leur usages est d'autant plus motivé par de nombreuses applications au cœur de la technologie moderne, à savoir l'application décorative, électrique, magnétique et la protection contre la corrosion et l'usure**.**

De nombreux travaux **[Senn03, Carl04, Ferr07]** ont été sensibilisés et ils le sont encore à développer et à caractériser des revêtements d'alliages Zn-Cu qui portent le nom de "**laitons**", par voix électrochimique du fait de leur faible coût, leur compatibilité environnementale, leur résistance mécanique, leur extrême dureté par rapport au cuivre pur **[Vagr79]** et leur couleur ornementale qui vire du rouge au jaune doré**.** La plupart des études antérieures ont été amenées à co-décharger le cuivre et le zinc dans un bain sulfate mais rarement dans un bain chlorure. Une variété d'alliages contenants ces deux éléments peuvent être déposés sur des substrats de nature différente. Cependant, l'étude des diverses étapes du processus de dépôt du CuZn et surtout de prédire la dezincification font surtout l'objet de la recherche actuelle**.**

La corrosion sélective des alliages implique la dissolution préférentielle de l'élément actif de l'alliage en laissant derrière lui une surface fragile qui est enrichie en composant le plus noble. Le processus conduit à une détérioration grave de la surface des propriétés mécaniques de l'alliage. Il est d'une importance industrielle considérable, compte tenu du fait que les alliages (par exemple, les laitons, les bronzes, cupronickels, les aciers, les superalliages etc.) forment l'ossature des industries modernes. Le mécanisme de ce processus est fondamentalement différent et plus complexe que le mécanisme de dissolution d'un seul métal **[Pick83].**

La dézincification du laiton est l'une des formes les plus reconnues de ce phénomène **[Jone92, 96].** Elle a attiré l'attention des recherches depuis des décennies et est encore l'objet d'une attention croissante **[Liu00, Burz96-01].** Le laiton est largement utilisé dans l'environnement marin. Les ions chlorure forment des complexes stables avec les ions Cu^{2+} et des complexes plus faibles avec les ions Zn^{2+}, ils affectent les potentiels d'équilibre d'où la tendance à la dissolution des éléments Cu et Zn de l'alliage. Par conséquent, les ions chlorure sont tenus d'influencer le comportement de dissolution sélective de l'alliage **[Al-Kh04].**

Aussi, il nous a paru intéressant d'entreprendre, dans ce travail, l'étude cinétique de la formation de dépôts d'alliages de cuivre et de zinc en milieux citrate, sulfate et chlorure sur les substrats de carbone vitreux ou d'acier pour comprendre et appréhender les mécanismes de dépôt afin d'optimiser leur qualité protectrice et d'étudier ensuite leur dissolution sélective. Une attention particulière est dirigée vers l'évaluation de l'effet de la polarisation potentiostatique sur la dissolution des composants de l'alliage**.**

Le présent travail vise en premier lieu à cerner les paramètres cinétiques pour l'élaboration d'un revêtement CuZn pour ensuite étudier le mécanisme de corrosion sélective de CuZn (60/40) en milieu acide chloruré en fonction du temps et du potentiel**.**

On attribue donc à ce manuscrit quatre principaux chapitres **:**

Le premier chapitre bibliographique concerne une synthèse des travaux antérieurs de l'électrodéposition des alliages ZnCu et le phénomène de la dissolution sélective qui engendre ces alliages ainsi qu'un aperçu théorique sur l'électrochimie servant dans ces mécanismes**.**

Les différentes techniques et conditions expérimentales employées ainsi que les méthodes de caractérisation des matériaux obtenus font l'objet du deuxième chapitre**.**

Le troisième chapitre est voué à l'étude voltammétrique que nous avons réalisée en milieu citrate sulfaté et chloruré et l'étude du mécanisme de dépôt effectuée à partir des transitoires i-t. Les résultats de la caractérisation morphologique et structurale obtenus par ces différentes méthodes y seront présentés**.**

Dans le quatrième chapitre, nous nous intéresserons aux mesures de dissolution potentiostatiques réalisées sur les dépôts élaborés. Ce qui nous permet d'obtenir des informations sur leur comportement à la corrosion**.**

Tous les dépôts élaborés et corrodés sont observés par microscopie optique (**MO**) et électronique à balayage (**MEB**) et analysés par diffraction de rayons X (**DRX**)**.**

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail**.**

Chapitre I : Etude Bibliographique

Ce chapitre est prédestiné d'emblée à rappeler les aspects théoriques de l'électrodéposition et à la description des propriétés physicochimiques de l'alliage CuZn et les principaux domaines de son application. Par la suite, on fera appel à une perspicacité bibliographique des différents travaux opérés sur l'électrodéposition du CuZn ainsi que son problème capital, qui est la dézincification.

I. 1. Aspect métallurgique du cuivre, du zinc et de leur alliage CuZn

I.1.1. Propriétés de Cu

La caractéristique essentielle du cuivre est sa qualité de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité (le second après l'argent), c'est un élément chimique du groupe des métaux de transitions, c'est le 29éme élément du tableau périodique, de numéro atomique 29, sa masse atomique est de 63.547g. Cristallise dans un réseau cubique à faces centrées avec un paramètre de maille $a = 3.61°A$ à 0°C,. Le potentiel standards du couple Cu^{2+}/Cu, $E°(Cu^{2+}/Cu) = 0.34V/ESH$ **.**

Pendant longtemps le cuivre a été considéré comme un métal mono-électronique, a couche d sature, donc comme le premier élément normal après les métaux de transition **[Agra10].**

I.1.2. Utilisation de Cu

Le cuivre est un métal aux multiples facettes, en effet, de nos jours, grâce sa bonne conductibilité électrique, les applications électriques du cuivre restent son débouché fondamental et présentent environ la moitié de la consommation **[Cepi01].** Le cuivre est aussi utilisé dans la construction, les transports, l'automobile (radiateur, câbles, air conditionné...**)** **[Bara14]**, la production d'équipements industriels et de consommation courante (climatisation...) **[Gera04].** Et plus récemment employé dans l'industrie du circuit imprimé **[Tsai00,Ho01].** Cela a causé un grave appauvrissement des principaux gisements de minerai de cuivre. Ainsi, pour répondre à la future demande mondiale croissante du cuivre, les chercheurs on envisagés le recyclage du laiton et du bronze mis au rebut **[Quen97,Agra10].**

La plupart des éléments sont solubles dans le cuivre, et peuvent constituer avec lui des alliages dont certains ont des applications d'un intérêt considérable. On peut introduire dans le cuivre jusqu'à 40 % de zinc, 25 % d'étain et 15 % d'aluminium. Le domaine d'application des alliages de cuivre et en particulier du laiton est le plus répandu dans l'industrie et le bâtiment grâce à leurs remarquables propriétés anti –corrosion.

I.1.3. Propriétés de Zn

Le zinc est un élément chimique de symbole Zn, du même groupe que celui du cuivre, de numéro atomique 30, de masse molaire atomique 65.405 g. Le zinc appartient à la série chimique des métaux de transition ; de couleur gris-bleu et de valence 2, il cristallise dans le système hexagonal, le potentiel normal d'oxydo-réduction du couple $Zn^{2+/}$Zn, $E°(Zn^{2+}/Zn) = -0.76V/ESH$ **[Mend08].**

I.1.4.Utilisation de Zn

Le zinc est le 4^{eme} métal utilisé au monde, l'intérêt pour ce métal est donc universel. Il est présent dans les œuvres les plus quotidiennes, comme les plus exceptionnelles, tout ce qui

englobe la technologie, l'automobile (pneumatique), l'électroménager, le mobilier urbain, l'électronique,…etc.

Le zinc entre principalement dans la composition de nombreux alliages tels que les laitons, il est employé également à l'état pur sous forme de tôles minces (toitures et gouttières) et sous forme d'alliages avec l'aluminium pour fabriquer des pièces de fonderie sous pression **[Eudi76].**

Le tableau **(I.1)** résume quelques propriétés physico-chimiques du cuivre et du zinc.

Nom, Symbole	Cuivre, Cu	Zinc, Zn
Numéro atomique	29	30
Groupe, période, bloc	11, 4, d	12, 4, d
Densité	8,89 kg/dm^3	7,14Kg/dm^3
Couleur	Rouge-orangé	Gris-bleuté
Densité	8.9°A	7.14°A
Point d'ébullition	2565°C	907°C
Point de fusion	1 084.62°C	419,5°C
Configuration électronique	[Ar] 3d^{10} 4s^1	[Ar] 3d^{10} 4s^2

Tableau I.1. : *Données numériques des propriétés physico-chimiques du cuivre* **[Gera04]** *et du zinc* **[Soto98]**

I.1.5. Aspect métallurgique de l'alliage CuZn

Le laiton CuZn est un métal non ferreux, issue principalement d'un mélange de cuivre et de zinc. Cependant ses propriétés physiques, mécaniques et chimiques évoluent continûment avec leur titre en zinc, toutefois, si la teneur en zinc augmente, la température de fusion augmente et la conductibilité électrique du métal diminue alors que sa résistance mécanique et sa dureté augmente **[Arna85].**

Les laitons se distinguent par leur couleur qui varie du rose pour les basses teneurs en zinc au jaune de plus en plus clair pour des teneurs jusqu'à 36 % de Zn, et un retour progressif au rose jusqu'à 46 % **.**

I.1.6. Utilisation de CuZn

Le laiton est un matériau connu comme facile à usiner, toutefois, il se révèle extrêmement fragile comparé aux autres alliages. Ses nombreuses qualités de base sont à l'origine de la grande étendue de ces champs d'applications, néanmoins dans la fabrication d'instruments de précision, d'objets décoratifs, des composants horlogers ainsi que dans la serrurerie.

Le laiton est aussi utilisé comme revêtement protecteur de l'acier contre la corrosion et sa bonne résistance mécanique lui confère une meilleure dureté que le cuivre seul **[Vagr79].**

I.1.7. Diagramme d'équilibre de Cu-Zn

Le diagramme de phase d'alliage de deux métaux de valences différentes, permet de connaître à chaque instant, de la solidification ou de la fusion, la composition de chacune des phases intermédiaires en présence **[Mard00].** Dans les conditions métallurgiques usuelles et pour des systèmes à deux constituants tel que Cu-Zn, deux facteurs peuvent intervenir sur la nature des phases, la température et la composition **[Henr79].**

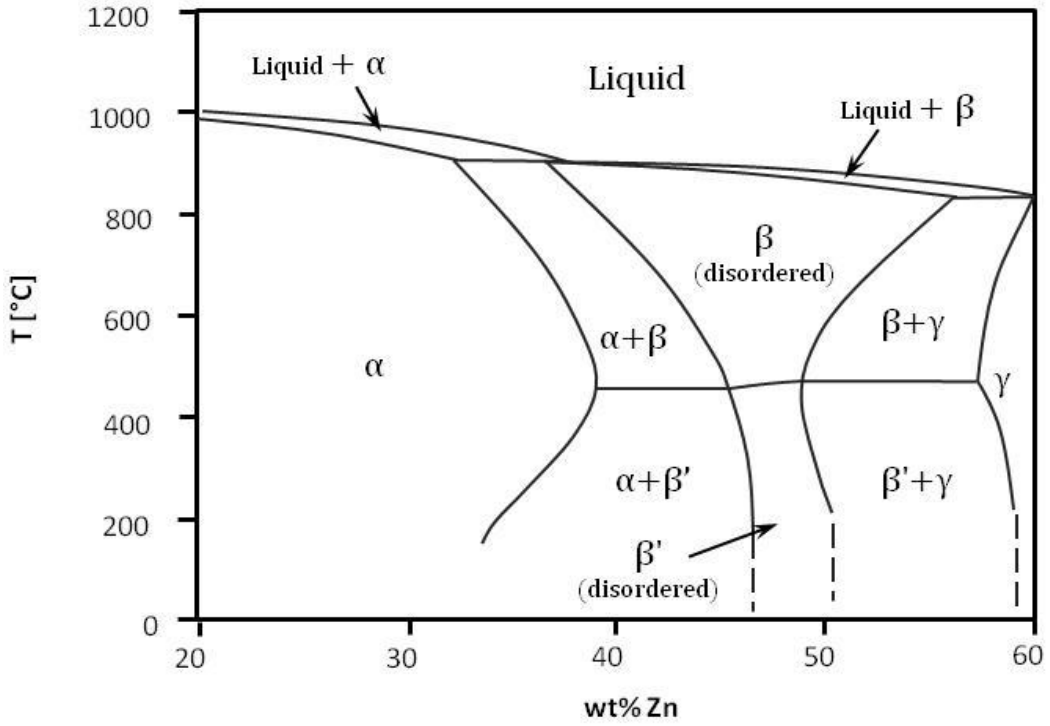


Fig. I.1 : *Diagramme de phase de Cu-Zn* **[Gonz02]**

Le diagramme de phase de Cu-Zn (Fig.**I.1**) indique l'apparition de domaine unique et multiple, dépendant du rapport Cu/Zn dans l'alliage et de la température. A température ambiante les phases suivantes sont formées : laiton monophasé de phase α (70 < %Cu < 100, 0 < %Zn < 30) et de phase β (52 < %Cu < 55, 45 < %Zn ≤ 48) ou laiton biphasé (ou duplex) α + β (55 < %Cu < 70, 30 < %Zn < 45). Les laitons duplex les plus courants contiennent 37-40% de zinc et sont très ductiles à haute température **[Gonz02,Babo08,Web01, Aske10].**

La phase alpha (α) est de structure cubique à faces centrées (CFC). Ces alliages dits monophasés sont réputés par leur propriété de ductilité et leur aptitude à la déformation à froid. La phase béta(β) est de structure cubique centré et de dureté plus élevée. Au cours du refroidissement, la phase α se sépare de la phase β. Aux environs de 470°C, la phase béta β se transforme pour donner la phase ordonnée béta prime (β') **[Birl80].** Cette modification de structure est liée au passage des atomes de zinc d'une structure aléatoire à une structure

ordonnée dans le réseau. L'aspect de la microstructure n'est pas affecté par ce changement dont l'influence sur les propriétés mécaniques est négligeable**.**

La concentration limite en zinc est de 42%, au-delà de cette valeur, les alliages sont alors trop fragiles et ne présentent aucun usage commercial : c'est la phase gamma (γ)**.**

La gamme de laiton commerciale comprend principalement quatre alliages **:** Cu-15%Zn (jaune-or), Cu-30%Zn, Cu-36%Zn et Cu-40%Zn **[Babo08].**

I.2. Méthode d'électrodéposition

I.2.1. Processus électrochimique

Un processus électrochimique est formé par un ensemble de réactions associées à la production d'un transfert de charge électrique à travers une interface formée par la mise en contact d'un conducteur électronique (phase solide) avec un conducteur ionique (phase liquide), qui correspond au passage d'un courant électrique à travers l'interface électrochimique, appelées réactions électrochimiques ou souvent les réactions d'oxydoréduction sont schématisées par **:**

$$\boldsymbol{Ox + ne^{-} \rightarrow Red} \qquad \textbf{(éq. I.1)}$$

$$\boldsymbol{Red \rightarrow Ox + ne^{-}} \qquad \textbf{(éq. I.2)}$$

Où Ox/Red désigne le couple oxydant/réducteur ou le couple d'oxydoréduction.

Potentiel d'électrode

La mesure du potentiel, plus précisément la différence de potentiel (ddp) entre deux phases différentes constituées d'une phase solide en contact avec une phase liquide n'est pas possible du point de vue expérimental**.**

Cette grandeur est mesurable qu'après introduction d'une électrode dite électrode de référence formant ainsi une chaîne potentiométrique. Cette électrode est impolarisable caractérisée par un potentiel fixe**.**

Les potentiels de deux phases sont donnés alors par **:**

$$\boldsymbol{E_{abs(Solide)} = V_{Solide} - V_{l}} \qquad \textbf{(Éq. I.3)}$$

$$\boldsymbol{E_{abs(Ref)} = V_{Ref} - V_{l}} \qquad \textbf{(Éq. I.4)}$$

La différence de potentiel, désignée par ΔE entre les deux électrodes, est la résultante des diverses différences de potentiels tel que **:**

$$\boldsymbol{\Delta E = E_{abs(Solide)} - E_{abs(Ref)}} \qquad \textbf{(Éq. I.5)}$$

Le potentiel d'une électrode E, dans une cellule électrochimique traversée par un courant est différent de celui en l'absence de courant. Le potentiel à courant nul est le potentiel d'équilibre E_{eq}**.**

Relation de Nernst

La loi de Nernst permet de mesurer le potentiel d'une électrode métallique plongée dans un bain contenant un de ses sels. A cette interface (métal/ion du métal) un échange électronique peut s'établir **:** $M^{n+} + ne^{-} \leftrightarrow M$ **(Éq. I.6)**

Cette réaction traduit un équilibre électrochimique, défini par la relation de Nernst qui relie la valeur du potentiel d'équilibre électrochimique E_{eq} d'un couple redox et celle de son potentiel standard E° à la concentration des espèces électroactives présentes dans le bain électrolytique **:**

$$E_{eq} = E_{M^{n+}/M} = E^{0}_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{M^{n+}}}{a_{M}} \quad \textbf{(Éq.1.7)}$$

Avec **:**

$E^{0}_{M^{n+}/M}$ **:** Potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode standard à hydrogène

$a_{M^{n+}}$ et a_M **:** Les activités du métal sous ses formes oxydée et réduite

n **:** Nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction

F **:** Constante de Faraday (96500 C. mole^{-1})

T **:** Température absolue (K)

R **:** Constante des gaz parfaits (8,31 j.mol^{-1}K^{-1})

Notons que cette relation est valable seulement lorsque la concentration des espèces électroactives dans la solution est suffisamment diluée.

Lorsque l'électrode est polarisée de manière à engendrer une réaction, elle prend alors un potentiel E_I différent de son potentiel d'équilibre E_{eq}. La différence entre ces deux potentiels, est appelée surtension η, définie par **:**

$$\eta = E_I - E_{eq} \quad \textbf{(Éq. I.8)}$$

Elle dépend de l'intensité qui traverse l'´electrode, et selon le signe de cette différence de potentiel (d.d.p), on peut distinguer deux cas **:** η> l'électrode est siège d'une réaction d'oxydation et η < l'électrode est siège d'une réaction de réduction

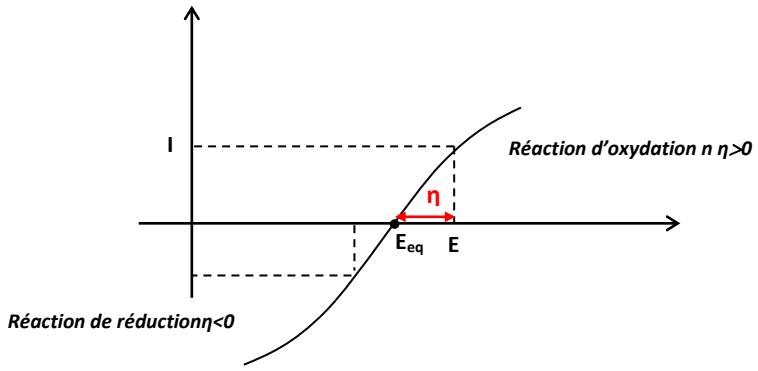


Fig. I.2 **:** *Schéma représentatif de la surtension d'une l'électrode*

Expérimentalement, on mesure une surtension d'électrode (η_{exp}) qui diffère de cette valeur propre η par un terme de chute ohmique IR_s selon l'équation **:**

$$\eta_{exp} = \eta + I.R_S \qquad \textbf{(Éq. I.9)}$$

Où $I.R_S$ représentent la résistance de la solution comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et I, le courant d'électrolyse respectivement**.**

Interface électrode-solution

L'interface métal/solution peut être assimilée à un condensateur plan. A un potentiel donné l'électrode métallique porte une charge q^M et la solution une charge q^S (voir figure **I.2**). Le fait que la charge sur le métal soit positive ou négative par rapport à la solution dépend du potentiel à travers l'interface et de la composition de la solution**.**

Dans tous les cas, $q^M = -\ q^S$ **[Bard83].**

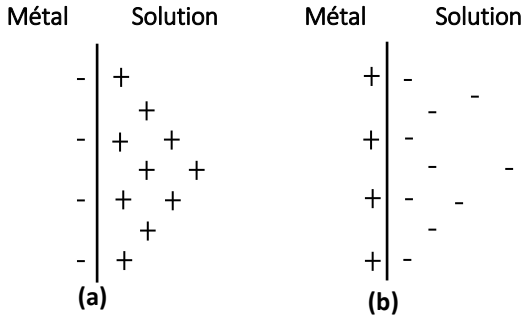


Figure I.3 : *Analogie de l'interface métal-solution avec un condensateur portant sur le métal une charge q,* ***(a)*** *positive,* ***(b)*** *négative* **[Bard83]**

Si on considère l'une des électrodes schématisées dans la figure **I.3** ; la charge sur le métal, q^M, représente un excès ou un défaut d'électrons et elle est située dans une couche extrêmement mince (< 0.1Å) à la surface du métal. La charge de la solution, q^S, est constituée d'un excès soit de cations ou d'anions au voisinage de la surface de l'électrode. Dans ce cas la zone inter-faciale métal/solution ou se trouve les espèces chargées et les dipôles orientés est appelé la double couche électrique**.**

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la double couche électrique**.**

Helmholtz **[Bard83]** est le premier a décrire la double couche électrique. Dans ce cas, il a simplement assimilé la double couche à un condensateur, en se basant sur un modèle physique dans lequel une couche d'ions est adsorbée à la surface**.**

Quelques années plus tard, ***Gouy*** et ***Chapman*** **[Bard83]** ont apporté des améliorations significatives à ce modèle, en développant séparément la théorie de la couche diffuse, liée à l'agitation thermique**.**

En fin le modèle décrit par ***Gouy-Chapman-Stern*** **[Bard83]**, combine les deux modèles en faisant intervenir la couche dense de Helmholtz (appelée couche de Stern) et la couche diffuse de ***Gouy-Chapman*****.**

La figure suivante présente un schéma descriptif de la double couche produite par la mise en contact d'une électrode métallique et d'une solution**.**

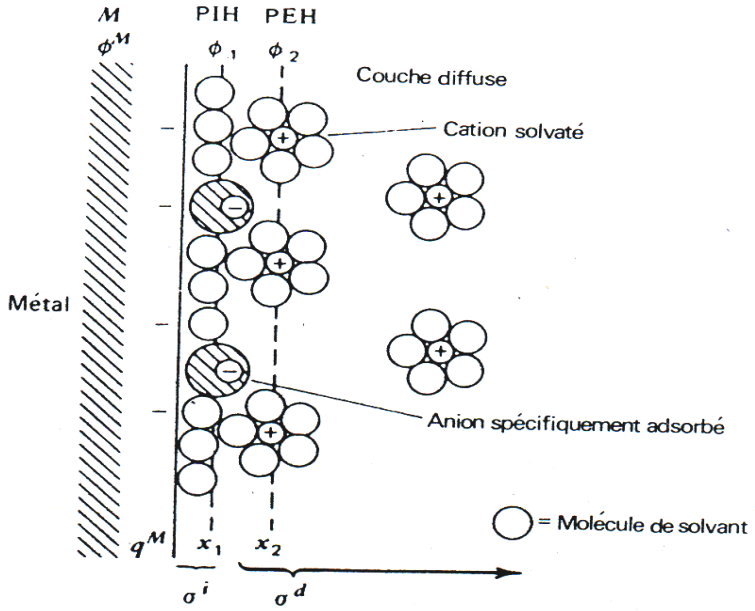


Fig. I.4 : *Modèle proposé pour la double couche à l'interface électrode-solution* **[Bard83]**

I.2.2. Phénomène d'électrodéposition

L'électrodéposition était limitée aux besoins décoratifs. Mais de nos jours elle est d'une importance industrielle pour les propriétés fonctionnelles telles la résistance à la corrosion, à l'abrasion, à la ternissure, au chauffage,… Si un électrolyte contient un sel d'ion métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal selon **:**

A la cathode : $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ **(Éq. I.10)**

A l'anode : cas d'anode soluble **:** $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ **(Éq. I.11)**

Cas d'anode inerte : $H_2O \rightarrow 2H^+ + O_2 + e^-$ ou $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ **(Éq. I.12)**

Un montage d'électrodéposition doit contenir une cathode, une anode, un électrolyte et une source de courant.

L'électrodéposition d'un métal ou d'alliages (cas de la présence de deux ou plus ions métalliques) est un phénomène assez complexe qui associe plusieurs étapes élémentaires, résultant ainsi par un transfert de matière ou un transfert de charge ou les deux en même temps. Le processus d'électrodéposition peut être d'écrit par les étapes suivantes **:**

a. Transfert de matière

Le transport ou l'apport des espèces électroactives de l'électrolyte vers l'interface métal-solution s'effectue essentiellement par trois modes :

La migration : ce manifeste par le mouvement des espèces chargées sous l'influence du champ électrique résultant d'un gradient de potentiel électrique crée entre l'anode et la cathode.

La diffusion : correspond au déplacement des espèces sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, crée par un gradient de concentration établi au voisinage de l'interface électrode-solution.

La convection : concerne le mouvement hydrodynamique du fluide sous l'effet d'une agitation mécanique ou thermique.

b. Transfert de charge

Le transfert de charge est un processus qui se produit à l'interface solution/métal appelé souvent double couche électrochimique. Ce mécanisme est relativement complexe. Les ions se trouvent dans la double couche (zone très proche de l'électrode, inférieure à 300 Å) subissent des interactions de type Van Der Waals conduisant à une physisorption, ou bien des interactions de plus courte portées, menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés. On parle d'adions. Alors une question se pose par rapport aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie la plus récente et majoritairement retenue est celle de Bockris **[Bock61,Bock67]** qui précise que l'ion solvaté vient s'absorber sur la surface, et diffuse superficiellement sous la forme d'adion vers un site d'incorporation où il se décharge.

Par ailleurs, le transfert de charge s'effectue en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des intermédiaires.

c. Phénomène de Cristallisation

Le processus de cristallisation se fait en deux étapes bien distinctes **:** formation de germes et croissance de ces derniers pour former des cristaux plus ou moins bien constitués**.**

Les adatomes vont, au cours de cette étape de cristallisation, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Il s'agit d'une compétition entre la vitesse de germination et celle de croissance. Si la vitesse de germination est supérieure à celle de croissance, le dépôt sera constitué de petits cristaux**.**

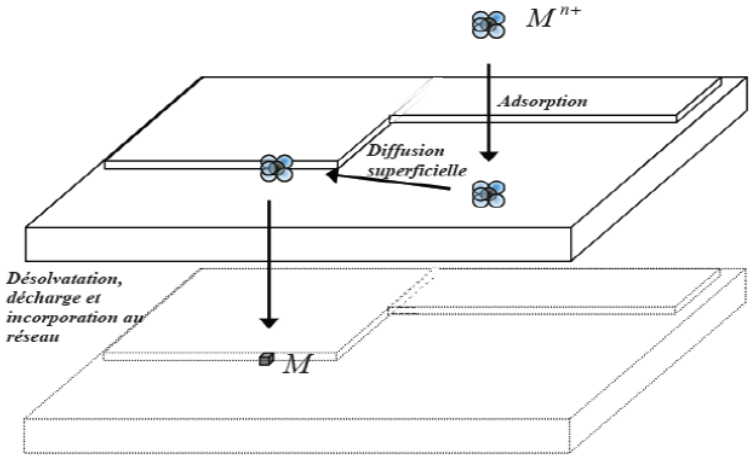


Fig. I.5 : *Illustration des différentes étapes du transfert de charge* **[Luco07]**

I.2.3. Phénomène de codéposition

Un alliage peut être obtenu par co-déposition des constituants de l'alliage à partir d'un électrolyte contenant leurs ions.

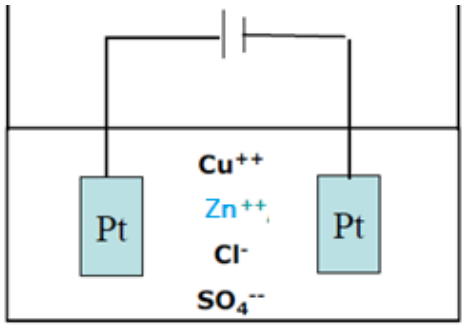


Figure I.6 : *Cellule d'électrodéposition*

La connaissance des tensions d'équilibre et des surtensions indique que les ions Cu^{2+} (à la cathode) et Cl^- (à l'anode) seront sollicités les premiers. En fait, on pourra déposer tout le cuivre de la solution avant d'obtenir le dépôt électrolytique de zinc. L'électrolyse portera donc uniquement sur le chlorure de cuivre **[Web02].**

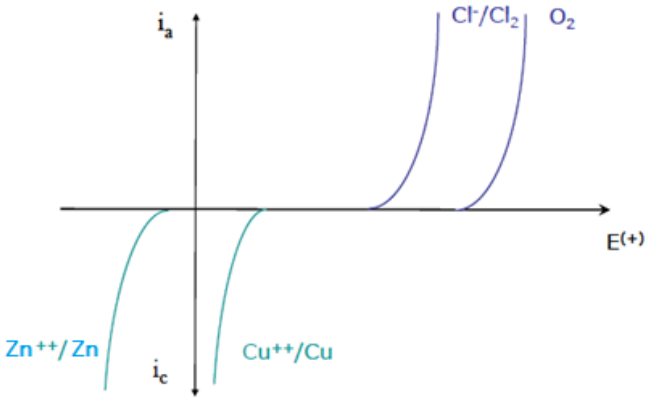


Fig. I.7 : *Courbes de polarisation anodique et cathodique relatives à l'exemple*

Les conditions de séparation électrolytique des métaux ou de dépôt simultané seront déterminées par l'enregistrement préalable des courbes de polarisation cathodique dans des

solutions contenant une seule espèce de cations. Si l'on s'en tient à un système comportant deux métaux et que l'on superpose les deux courbes sur un même diagramme, on peut envisager trois cas principaux**.**

Premier cas :

Les tensions d'équilibre des deux métaux sont très différentes (Fig. **I.8**) ; le métal le plus noble M_1 peut être déposé seul à toute densité de courant du moment qu'on réalimente la solution en M_1.

Dans les conditions où le potentiel cathodique appliqué $E_c > E_1 > E_2$, aucune réaction de réduction ne se produit**.**

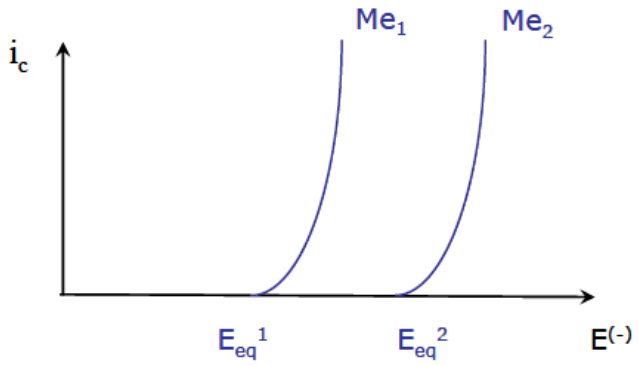


Fig. I.8 : *Premier cas – surtensions très différentes des deux métaux.*

Si on désire épuiser la solution en M_1, il faudra contrôler la tension de la cathode de façon à ce qu'elle subsiste entre $E_{éq}^1$et $E_{éq}^2$.

L'épuisement du premier métal s'indiquera par l'annulation du courant d'électrolyse. Ce cas est obtenu lors de l'électrolyse d'une solution contenant Cu^{2+} et Ni^{2+} ou Cu^{2+} et Co^{2+}**.**

La courbe de polarisation globale obtenue sur la solution mixte sans agitation présentera deux paliers de diffusion (Fig. **I.9**)**.**

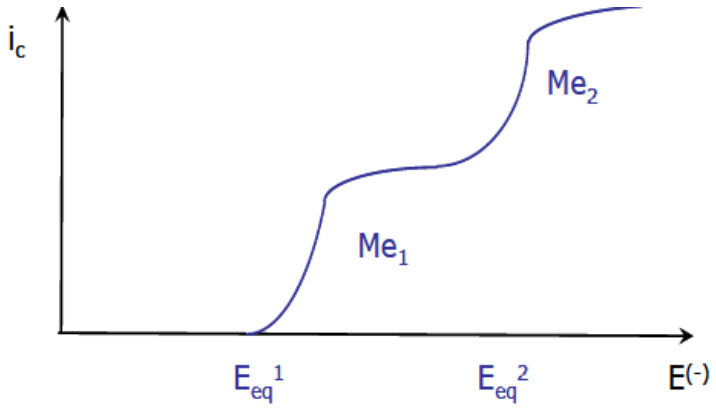


Fig. I.9 : *Paliers de diffusion obtenus lors de l'électrodéposition de métaux présentant des potentiels d'équilibre très différents*

Si $E_c < E_2 < E_1$ les deux métaux vont se déposer mais le dépôt de M_1 est préférable.

Le courant électrique est le résultat des deux réactions :

$$M_1^{n_1+} + n_1 e - \rightarrow M_1 \qquad \textbf{(Éq. I.13)}$$

Et $$M_2^{n_2+} + n_2 e - \rightarrow M_2 \qquad \textbf{(Éq. I.14)}$$

Remarquons que dans la pratique industrielle, on maintient le plus souvent i constant.

Deuxième cas :

Si les deux courbes de polarisation partielle se rapprochent (tensions d'équilibres voisines), les possibilités de séparation sont de plus en plus restreintes (Figure **I.10).** La nécessité d'un contrôle de potentiel est de plus impérieuse, il s'agit en effet de régler la tension E avec précision pour que

$$E_{eq}^1 < E < E_{eq}^2 \qquad \textbf{(Éq. I.15)}$$

Le courant sera limité à i_{lim}. Par contre, le dépôt simultané permettra, dans certains cas, la préparation d'alliages dès que E devient supérieur à E_{eq}^2 .Dans ces conditions, la fraction $\frac{i_1}{i_1+i_2}$ du courant servira à déposer le métal 1 et $\frac{i_2}{i_1+i_2}$ correspondra au métal 2**.**

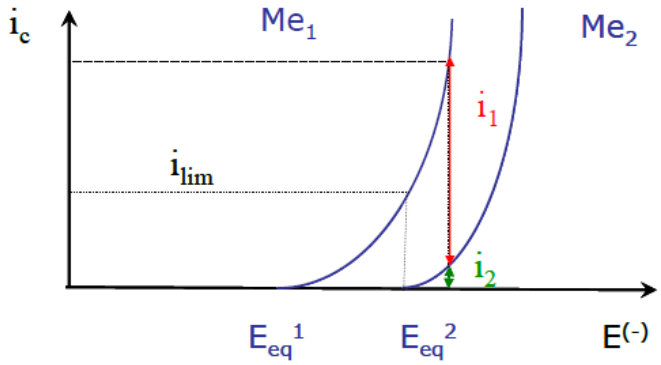


Fig. I.10. : *Deuxième cas – Rapprochement des courbes de polarisation des deux métaux.*

On peut, en principe, prévoir la composition de l'alliage par la loi de Faraday.

En effet, on a :

$$P_1 = éq_1 It/F \quad \text{et} \quad P_2 = éq_2 It/F$$

Où P_1 et P_2 sont les poids de métal 1 et 2 déposés, tandis que, $éq_1$ et $éq_2$ représentent les équivalents électrochimiques (poids atomique divisé par la valence).

$$éq_1 = M_1/n_1 \text{ et } éq_2 = M_2/n_2$$

Avec, M : masse atomique de l'élément et n : sa valence électrique.

Connaissant le poids total de métal déposé

$$p = p_{1+} + p_2 \qquad \textbf{(Éq. I.16)}$$

On en tire P_1 et P_2.

$$P_1 = P\ \tau_1\% \quad et \quad P_2 = P\ (1 - \tau_1\%)$$

τ : est la teneur en poids

Troisième cas :

On peut envisager le cas de deux systèmes caractérisés par des tensions d'équilibre assez différentes et des surtensions très inégales. Les courbes de polarisation reproduites sur le même diagramme peuvent dès lors se croiser (Figure **I.11**).

Le métal 1 pur ne pourra être obtenu qu'en limitant le courant à i_1 (ou en contrôlant E) de façon réaliser :

$$\boldsymbol{E_{eq}^{1} < E < E_{eq}^{2}} \qquad \textbf{(Éq. I.17)}$$

Dès que $E > E_{éq}^{2}$, il y a co-dépôt.

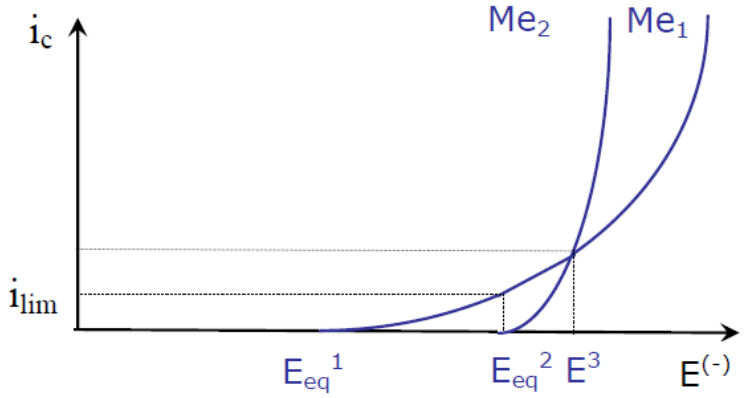


Fig. I.11 : *Systèmes caractérisés par des tensions d'équilibre assez différentes et des surtensions très inégales*

A la tension E^3, les deux métaux se déposent en proportion égale si leur valence est identique.

Dans les problèmes pratiques, il faut généralement pouvoir agir sur les conditions d'électrolyse pour réaliser l'un ou l'autre de ces cas avec n'importe quel couple de métaux.

La réduction simultanée de deux cations à la surface de l'électrode peut avoir lieu si les valeurs de leurs potentiels de réduction sont approximativement similaires. Ceci peut se faire en variant leurs concentrations dans la solution et en utilisant des agents complexant qui diminuent l'activité de l'ion métallique le plus noble dans la solution (Cu^{2+} dans notre travail) et permet leur dépôt simultané **[Senn03].**Par conséquent, plus grande est la différence entre leurs potentiels, plus difficile sera le processus de la codécharge**.**

Dans sa monographie, Brenner **[Bren63]** a cité cinq types de codéposition **:**

i. **Systèmes** dits **réguliers** où chacun des deux éléments est déposé sous control diffusionel et les deux métaux sont de noblesse différente ainsi que leurs potentiels de dépôt sont éloignés l'un de l'autre**.**

ii. **Systèmes irréguliers** qui sont sous contrôle d'activation, dans ce cas un seul métal est affecté par la complexation, **e.g**, les cyanures pour le cuivre-zinc (CuZn)**.**

iii. **Systèmes équilibrés** où à des faibles densités de courant, le rapport de concentrations des métaux dans le dépôt est le même que celui dans le bain d'électrolyse, ceci n'éloigne donc pas le système de son état d'équilibre. **e.g**, les alliages plomb-étain dans des bains acides.

iv. **Systèmes anormaux,** dans lesquels on trouve le métal le moins noble se dépose préférentiellement, et que la concentration de ce métal dans l'alliage est plus importante que dans la solution. **e.g**, fer, cobalt ou nickel**.**

v. **Systèmes induits,** ou un métal peut être déposé sous forme d'alliage bien qu'il ne sera pas déposé séparément, **e.g**, molybdène et tungstène ne se déposent pas séparément mais peuvent être codeposés avec les métaux du groupe de fer**.**

I.2.4. Rendement en courant cathodique

Le rendement en courant cathodique (r%) est calculé simplement à partir de la loi de Faraday **[web03].**

$$\boldsymbol{r}\,\% = \frac{\boldsymbol{m}}{\boldsymbol{m_t}}.\mathbf{100} \qquad \textbf{(Éq. I.18)}$$

Où (m) est la masse expérimentale du dépôt et (m_t) est la masse théorique du dépôt.

Loi de Faraday donne la masse déposée **:**

$$\boldsymbol{m} = \frac{\boldsymbol{I}.\boldsymbol{t}.(\boldsymbol{M}/\boldsymbol{n})}{\boldsymbol{F}} \qquad \textbf{(Éq. I.19)}$$

On en déduit l'épaisseur de dépôt **:**

$$\boldsymbol{e} = \frac{\boldsymbol{i}.\boldsymbol{t}.(\boldsymbol{M}/\boldsymbol{n})}{\boldsymbol{\rho}.\boldsymbol{F}} \qquad \textbf{(Éq. I.20)}$$

où, i **:** la densité de courant (A.cm^{-2}), ρ **:** la masse volumique du dépôt (g.cm^{-3}).

Les rendements en courant partiel des métaux dans l'alliage r_1% et r_2%, sont déterminés à partir des relations **:**

$$\boldsymbol{r}_1\% = \frac{\boldsymbol{m_1}}{\boldsymbol{m_t}}.\mathbf{100} \qquad \textbf{(Éq. I.21)}$$

$$\boldsymbol{r}_2\% = \frac{\boldsymbol{m_2}}{\boldsymbol{m_t}}.\mathbf{100} \qquad \textbf{(Éq. I.22)}$$

Le rendement total de l'alliage r_t % est égal à la somme des rendements partiels r_1% et r_2%.

$$\boldsymbol{r}_1\% = \boldsymbol{r}_1\% + \boldsymbol{r}_2\% \qquad \textbf{(Éq. I.23)}$$

Ou le rendement est le rapport de la somme des courants utilisé pour électrodéposer les métaux comparée au courant total appliqué exprimé en pourcentage **:**

$$\boldsymbol{r} = \frac{\boldsymbol{I_1} + \boldsymbol{I_2}}{\boldsymbol{I_{Total}}} \times \mathbf{100}\% \qquad \textbf{(Éq. I.24)}$$

avec $$\boldsymbol{I_{total}} = \boldsymbol{I_1} + \boldsymbol{I_2} + \boldsymbol{I_H} \qquad \textbf{(Éq. I.25)}$$

Le courant partiel du métal 1 est calculé par **:**

$$I_1 = -\frac{n_1 . F . P_{dépôt} . \tau_1}{t . M_1} \quad \textbf{(Éq. I.26)}$$

Dans le cas de l'alliage CuZn, le rendement en courant cathodique est égal à la somme des rendements partiels de chaque élément et est calculé en tenant compte du poids et de la composition du revêtement déposé **[Bard83.Paun98].**

$$r_c(\%) = \frac{P.F}{i.S.t}\left(\frac{\tau_{Cu}}{eqCu} + \frac{\tau_{Zn}}{eqZn}\right) \quad \textbf{(Éq. I.27)}$$

où **:**

- τ_{Cu} et τ_{Zn} sont les teneurs respectives en % en poids du cuivre et du zinc dans l'alliage déposé ($\tau_{Cu} + \tau_{Zn} = 100\%$)
- eq_{Cu} ; eq_{Zn} sont les valences grammes respectives de Cu(II) et de Zn(II)
- *P* est le poids de l'alliage CuZn déposé (en g)
- S est la surface du dépôt en cm^2

La composition de l'alliage est déterminée par l'analyse chimique (fluorescence X) de l'alliage déposé **[Raid].**

I.2.5. Masse volumique de l'alliage Cu-Zn

Voici une table de masse volumique du laiton simple en fonction de la teneur en cuivre et en zinc. Les proportions sont en masse**.**

% de cuivre	% de zinc	$\rho Laiton$
100	0	8920
95	5	8831
90	10	8742
85	15	8653
80	20	8564
70	30	8386
60	40	8208
0	100	7140

Tableau I.2 : *Masse volumique du laiton (Cu-Zn) en kg/m*^{3} **[Web03]**

La formule classique **:** $$\rho = \frac{100[Kg/m^3]}{\frac{x}{8920} + \frac{100-x}{7140}} \quad \textbf{(Éq. I.28)}$$

où *x* = le pourcentage en masse de cuivre n'est pas correcte, car l'arrangement des atomes de cuivre et de zinc change lors du mélange de ces deux métaux.

Une formule empirique donnant de bons résultats pour des proportions de cuivre allant jusqu'à 40 % est :

$$\rho = \frac{100[Kg/m^3]}{\frac{x}{8920}+0.9*\frac{100-x}{7140}+10^{-7}*(100-x)^2} \quad \textbf{(Éq. I.29)}$$

Des formules empiriques donnent la masse volumique du laiton en fonction de la fraction massique du cuivre ou de la fraction massique du zinc, la fraction volumique du cuivre en fonction de la fraction massique du cuivre, la fraction volumique du zinc en fonction de la fraction massique du zinc, la fraction volumique du laiton en fonction de la fraction massique du cuivre ou du zinc.

La masse volumique du laiton (g/cm^3) en fonction de la fraction massique du cuivre est donnée par : $\boldsymbol{\rho_{laiton} = 0.0178.x + 7.14\ [g/m^3]}$ **(Éq. I.30)**

avec x la fraction massique du cuivre.

La masse volumique du laiton (g/cm^3) en fonction de la fraction massique du zinc est donnée par : $\boldsymbol{\rho_{laiton} = -0.0178.x + 8.92\ [g/m^3]}$ **(Éq. I.31)**

avec x la fraction massique du zinc

I.2.5. Codéposition des alliages CuZn

La panoplie des alliages à base de cuivre a été pendant longtemps extrêmement riche par la variété de ses combinaisons et a fait l'objet d'un nombre impressionnant de publications. En effet vers 1841 Ruoltz et Elkington **[Elis12]** ont pu découvrir l'électrodéposition de CuZn à partir de solutions aqueuses telles que les sulfates, les chlorures, les phosphates...etc., et depuis le processus n'a indéfectiblement pas arrêté de s'améliorer et cela en utilisant des agents complexant et des additifs**.**

Parmi les agents complexant utilisés, on y trouve les cyanures qui ont été conventionnellement utilisés dans des électrolytes de CuZn **[Lain70, Jaha00, Ahme08]**, en dépit de la toxicité élevée de ce bain, sa nuisibilité à l'environnement et de la nécessité d'un entretien rigoureux et le contrôle de ces solutions. L'élimination des déchets des cyanures et leur décomposition durant l'électrolyse sont les principaux problèmes de ces bains. Cependant des études ont été menées à co-décharger ces cations en utilisant des électrolytes alternatifs contenants : sulfates **[Sukh34]**, pyrophosphate **[Sree54,Joha00]**, thiocyanate **[Then31]**, thiosulfates **[Gern42]**, glycérol **[Ray55,Vagr79]**, EDTA **[Alme11]**, trilonate **[Pove99]**, acide nitrilotriacetique **[Kris96]**, oxalates **[Slob52]**, pyrophosphate-oxalate **[Desp92]**, D-mannitol **[Jusk07]**, gluconate **[Surv13]**, tartrate **[Amut04,Guau05,Domi08]**, sorbitol **[Carl04]** et

récemment le liquide ionique **[Schu14].** Parmi ces bains, il y a aussi des bains basés sur des citrates de sodium pour le cuivre **[Chai86]** le zinc **[Guse77]**, Cu-Co **[Anto02]**, Zn-Co **[Garc14]** et Cu-Zn **[Stab52,Silv10].**

Stabrovsky et al**. [Stab52]** ont pu estimer que l'électrodéposition de CuZn sur l'acier dans un bain contenant du glycérol conduit à des dépôts d'une couleur variable du rose pour les basses teneurs en zinc au jaune-orange lorsque la teneur en ce dernier augmente**.**

Selon Rama et al**. [Sree54]** les revêtements CuZn obtenus à base de polyphosphate à une température de 40-80°C et un excès d'électrolyte support pour maintenir le pH à 8.5 sont très semblables aux dépôts commerciaux obtenus à base de cyanure avec un rendement en courant près de 100%**.**

En 1986 Chaissang et al**. [Chai86]** ont montré, en étudiant la codéposition de CuZn en milieu citrate, qu'à des valeurs de pH variant de 4.88 à 6.00, plusieurs complexes de citrate de cuivre peuvent être présents. L'électrodéposition du zinc à partir des citrates dépend aussi des valeurs de pH. Cependant, la co-déposition des alliages Cu-Zn dans les bains citrates n'a pas été étudiée largement dans la littérature, probablement dû à la faible stabilité des bains proposée jusqu'à alors **[Senn91].**

Vers 2003 Senna et al**. [Senn03]** ont suggéré que l'alcool allylique et le poly-phosphate ajoutés au bain de dépôt peuvent réagir en tant que ligand mixte pour diminuer l'activité du cuivre dans la solution en formant une nouvelle phase Cu-complexe très stable. Un tel complexe formé avec les ions métallique peut augmenter leur adsorption à la surface de l'électrode, donc augmenter leur taux de réduction **[Onic91].**

Ferreira al**. [Ferr07]** se sont intéressés à l'étude de l'effet de la densité de courant, la concentration des citrates dans le bain et l'agitation mécanique, sur le processus de dépôt de CuZn sur de l'acier. Ils ont pu conclure que la concentration de l'ion citrate dans le bain affecte le processus d'électrodéposition et par conséquent la composition chimique du revêtement vu que le bain riche en citrate présente une très faible teneur en Zn (0.2 %) par rapport aux bains moins concentrés en cet élément. Ils ont aussi constaté que des dépôts cuivre-zinc de bonne qualité sont obtenus à partir de ces bains concentrés (0.5et 1 M), sous les conditions (29 A m^{-2} et 247 tpm) et (13 A m^{-2} et 67 tpm) respectivement. Ils suggèrent à 29 $A.m^{-2}$ et 247 rpm avoir un dépôt Cu-Zn de bonne qualité, de couleur jaune –rougeâtre avec un haut rendement proche du laiton commercial**.**

En 2008 Musa et al**. [Ahme08]** ont étudié les paramètres influents sur les revêtements commerciaux CuZn sur du graphite tels que la densité de courant et la vitesse d'agitation. En effet pour des densités de courant élevées voir supérieures à $5mA/cm^2$, la teneur en zinc

s'accroit et celle du cuivre diminue dans le dépôt et à grandes vitesses d'agitation (supérieur à 300 tpm) le cuivre a tendance à se transporter par convection à la surface de l'électrode, ce qui mène à une faible teneur en zinc dans le dépôt.

D'autres additifs tels les acides aminés (benzotriazole et cystéine) ont été utilisés par Silva et al**.** **[Silv10]** pour l'électrodéposition de Cu-Zn sur un disque d'acier. Ces revêtements déposés sur l'acier doux à partir de ce bain, sont plus brillants que ceux déposés à partir du bain de base en plus, la teneur en zinc est fortement augmentée.

En 2011 Almeida et al**.** **[Alme11]** se sont intéressés au dépôt électrolytique de cuivre-zinc sur un substrat en acier à partir d'un bain alcalin contenant l'EDTA. Ces auteurs ont noté que la présence de l'EDTA comme agent complexant pour le cuivre et le zinc permet de stabiliser la solution. L'étude de la cinétique électrochimique de dépôt Cu-Zn par voltammétrie cyclique à différents rapports de concentration Cu/Zn a indiqué qu'une vitesse de dépôt plus faible est obtenue pour le bain Cu30/Zn70. Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont montré que les meilleurs conditions pour obtenir des dépôts Cu-Zn fins et adhérents étaient à - 1,45 V, pour les bains Cu70/Zn30 et Cu50/Zn50 et à - 1,60 V pour le bain Cu30/Zn70. En plus les dépôts obtenus sont plus fins et de couleur dorée. L'aspect morphologique des dépôts en présence de l'EDTA a montré une meilleure qualité que les dépôts obtenus à partir de glycérol et le pyrophosphate dans des bains alcalins. D'autre part l'analyse par DRX et la spectroscopie à dispersion d'énergie a montré que la teneur en Zn est supérieure à 60% en poids dans les dépôts de Cu-Zn obtenus à -1,45 V. Le spectre DRX de Cu-Zn obtenu à - 1,45 V, à partir de Cu70/Zn30, Cu50-Zn50 et bains Cu30/Zn70, a indiqué la présence de plusieurs phases**.**

D'après A. Survila et al**.** **[Surv13]**, la co-réduction des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} dans une solution contenant une concentration suffisamment élevée en gluconate en tant qu'additif et un excès de sulfates, permet d'avoir un revêtement en cuivre contenant 10-40% du Zinc avec deux principales phases α-CuZn et Cu pur et un rendement en courant qui se situe entre 80 à 100%**.**

En 2013 Garcia et al**.** **[Garc13]** ont étudié l'effet de l'addition de la cystéine et de l'alcool allylique sur la résistance à la corrosion de CuZn électro-déposé sur un substrat en acier à partir d'un bain citrate. Les ions métalliques sont à bases de sels de sulfates. Ils ont exploité la méthode de la résistance de polarisation qui permet d'étudier le comportement électrochimique des échantillons et ainsi de calculer le courant de corrosion(I_{corr}) dans NaCl 0.5 M (pH = 6.5). Par la suite les revêtements obtenus sont caractérisés par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage. Ils ont constaté que l'addition de la cystéine a un effet significatif sur le courant de corrosion ce qui produit des revêtements avec

de faibles propriétés anticorrosion comparées à celles obtenues dans le bain sans additif. Ce comportement peut être expliqué par la présence de fissures et de pores sur les dépôts obtenus en présence de cet additif. De plus l'addition de la cystéine n'a pas un effet significatif sur la composition chimique du revêtement, déterminée par spectroscopie d'adsorption atomique. D'autre part les propriétés anticorrosion obtenues dans le bain en présence d'alcool allylique sont similaires à celles obtenues dans le bain sans additifs ce qui est attribué à la morphologie des dépôts. En effet les revêtements obtenus en présence de cet additif présentent une taille de grain très fine et un dépôt non poreux et sans fissure. Il a également constaté que la présence d'alcool allylique n'a pas un effet significatif sur la composition chimique du revêtement**.**

Au cours de la même année Vreese et al**. [Vres13]** ont étudié l'électrodéposition potentiostatique des couches minces α-CuZn à partir de l'acétate de choline $Cu(OAc)_2$ et $Zn(OAc)_2$ sur un substrat en acier, une négligeable épaisseur de CuZn est obtenue. L'ajout de la triethanolamine (TEA) au bain déplace le pic de réduction du cuivre de 300mV/AgAgCl vers les potentiels cathodiques alors que celui du zinc demeure pratiquement inchangé. Un dépôt brillant d'épaisseur égale à 200 nm est ainsi obtenu. Un rapport métal/TEA 1:2 permet d'obtenir un dépôt bien adhérant brillant -miroir avec une composition 90Cu/10Zn à -1.5 V/Ag-AgCl et 30 min avec un rendement de 75%. Un temps de dépôt plus lent mène a une instabilité de la morphologie. Ils ont mentionné que l'effet de la surface peut jouer un rôle dans le mécanisme d'électrodéposition. Par exemple, il a été rapporté que le THE peut s'adsorber à la surface de l'électrode **[Ravi07,Hamm13].** Par conséquent, peut être un agent complexant et un agent adsorbant (surfactant). L'addition de l'alcool polyvinyle (PVA) donne un dépôt plus brillant avec une épaisseur dépassant 1 µm. La variation du potentiel (-1.3,-1.5 V) n'a pas d'effet sur la composition de l'alliage. Cependant, le rendement chute lorsque le potentiel est plus négatif que -1.5 V. L'effet de l'ajout de la PVA à des concentrations élevées augmente la différence entre les potentiels de dépôt. Les dépôts présentent des morphologies désordonnées et sont peu adhérents. La diminution de la concentration de Cu(II) du bain donne des dépôts de poudre rouge-noir par contre l'augmentation de la concentration de Zn(II) donne des couches de laiton brillant-miroir, bien adhérantes avec une teneur en cuivre aussi élevée que 90%.

Durant ces travaux de recherche Sulvila et al**. [Surv10] s**ont parvenus à ce que les bains à base de gluconate sont prometteurs pour les dépôts d'alliages Cu-Sn**.** Ils se sont ainsi inspirés en faveur d'explorer ces conditions pour une étude similaire d'électrodéposition de Cu **[Surv11]**, Zn et leur alliage CuZn **[Surv13]** où ils se sont intéressés à l'étude de la cinétique de réduction du cuivre et du zinc dans une solution de gluconate-sulfate avec des pH 2-7. Les

potentiels d'équilibres et le processus de réduction du système sont disposés dans l'ordre suivant **:** la réduction de Cu(II), l'évolution de l'hydrogène et la réduction de Zn (II). La cinétique de dégagement d'hydrogène sur Zn et Cu est analogue mais avec un taux qui diminue avec le pH de la solution et devient faible dans les milieux neutres. Dans ce cas l'ajout des gluconates est considéré comme un donneur de protons dans ce processus. Ils ont constaté aussi que la teneur en Zn dans les revêtements augmente avec la polarisation cathodique. Un tel comportement est observé à diverses concentrations de gluconate sur une large région de potentiels (de -1.05 à 0,5 V). La particularité du processus se traduit par une dépolarisation significative de réduction de Zn(II) (underpotential deposition), ce qui est cohérent avec l'étude thermodynamique de la formation de l'alliage.

Récemment, Ballesteros et al**. [Ball14]** ont préparé des couches minces de CuZn par voie électrochimique sur des substrats en nickel à partir d'un bain alcalin (pH=10) à base de chlorures contenant la glycine ($H_2NCH_2COO^-$ noté G^-). Ce choix du bain avec glycine a été appuyé par des études antérieures qui ont abouti à des dépôts performants du cuivre **[Ball10]** et du zinc **[Ball11].** A travers les différentes caractérisations effectuées sur les couches élaborées, il a été constaté que la composition chimique de l'alliage CuZn peut être contrôlée par le potentiel de dépôt et/ou par le rapport des concentrations Zn(II)/Cu(II) dans la solution. Il s'est avéré que le rendement de dépôt dépend fortement de la concentration en zinc dans la solution. En effet, le rendement augmente avec l'augmentation de la concentration du zinc dans la solution. Les microstructures obtenues dans les différents bains montrent généralement le même aspect morphologique (dépôt granulaire) dont la taille de grains dépend fortement de la concentration en zinc dans le bain. En effet la taille de grains passe de 40nm à 200nm jusqu'à 3µm.L'étude potentiodynamique de la dissolution de CuZn a montrée la formation d'une phase intermétallique, le dépôt obtenu à des potentiels ≥ -1.5V contient principalement la phase α, à des potentiels ≤ -1.5 V contient les phases α, β, γ et ε qui sont détectées par voltammérie à balayage linéaire. L'analyse chimique de la composition a montré que les dépôts obtenus sont riches en cuivre.

Özdemir et al**. [Özde14]** ont pues comparé les dépôts de CuZn à ceux de leurs éléments purs. Les images MEB ont montrées en présence de 0.08M Cu dans le bain, un dépôt compact, brillant avec des grains très fins contrairement au dépôt de zinc seul. La présence du cuivre a modifié l'augmentation de la nucléation du zinc. La taille des grains de l'alliage Cu-Zn augmente et la microdéformation diminue quand le cuivre est allié au zinc.

Dépôt	Courant (mA)	Taille des grains (nm)	Microdéformation
Cu_{100}	60	110	0.1178
$Cu_{37}Zn_{63}$	60	66	0.1861
$Cu_{25}\,Zn_{75}$	60	95	0.1305
Zn_{100}	60	161	0.066

Tableau I.3 : *Taille des grains, microdéformation des couches de Zn, Cu et Cu-Zn*

I.3. Dissolution sélective des alliages

La dézincification des laitons est un problème d'une grande importance industrielle. Plusieurs auteurs ont traité le processus de la dissolution sélective des alliages Cu-Zn **[Bada95-99], [Burz96-01], [Heus97,Lu98,Guo02], [Pick67a-83], [Zou97].**

En effet le processus se produit par une dissolution sélective du zinc qui est l'élément actif de l'alliage laissant derrière lui une couche de surface très défectueuse, enrichie en cuivre (le métal le plus noble). Elle tend à détériorer la surface et les propriétés mécaniques de l'alliage **[Jago00,Asso03].** Les mécanismes impliqués dans ce processus sont différents et plus complexes que ceux rencontrés lors de la dissolution des métaux purs.

I.3.1. Corrosion du zinc et du cuivre

Pourbaix **[Pour63]** a montré, à partir de données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système simplifié tel que l'eau à 25°C peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH**.** Dans le cas du zinc et du cuivre, les diagrammes potentiel-pH des systèmes zinc-H_2O et cuivre- H_2O à 25°C font apparaître trois domaines (**Annexe**) **:**

- Un domaine de corrosion : en solution acide, la dissolution de Zn et de Cu donne les ions Zn^{2+} et Cu^{+} (instables) qui se transforme en Cu^{2+}. En solution alcaline, Zn se dissous en $HZnO_2^-$ ou ZnO_2^{2-} alors que Cu devient $HCuO_2^-$ ou CuO_2^{2-}.
- Un domaine de passivité : la précipitation d'oxydes et/ou d'hydroxydes qui protègent ces matériaux réduit la vitesse de corrosion.
- Un domaine d'immunité où la forme la plus stable est le métal.

La superposition de ces diagrammes avec celui de l'eau, montre que tous les degrés d'oxydation du cuivre sont stables en présence d'eau. En particulier, le cuivre n'est pas corrodé par l'eau, quel que soit son pH.. Le cuivre peut être oxydé par O_2 de l'air en donnant Cu^{2+}. Par contre les domaines du fer et du zinc sont disjoint du domaine de stabilité de l'eau. La thermodynamique prévoit donc leur oxydation en ions Fe^{2+} et Zn^{2+}. Dans l'eau aérée les ions Fe^{2+} s'oxydent spontanément en Fe^{3+} ou $Fe(OH)_3$ à (pH > 2)**.**

I.3.2. Comportement à la corrosion des alliages cuivre-zinc

La superposition des diagrammes potentiel-pH du cuivre et du zinc (Fig. **I.12**), montre l'existence d'une zone dans laquelle le zinc peut se dissoudre alors que le cuivre est dans son état d'immunité ou de passivité. Il s'agit en particulier du milieu peu oxydant acide ou légèrement alcalin. Cette attaque préférentielle résulte du caractère amphotère de l'hydroxyde de zinc (peut se comporter comme acide ou base) **[Asso02].** Cette explication simpliste, tient compte seulement des potentiels d'abandon de chaque métal. On souligne que le domaine de passivation du zinc est sensible à la présence de gaz carbonique, d'anhydride sulfureux dissous, de chlorure, de l'élévation de température, du manque d'aération, de la stagnation, sont autant de facteurs aggravant la dézincification des alliages Cu-Zn **[Asso02].**

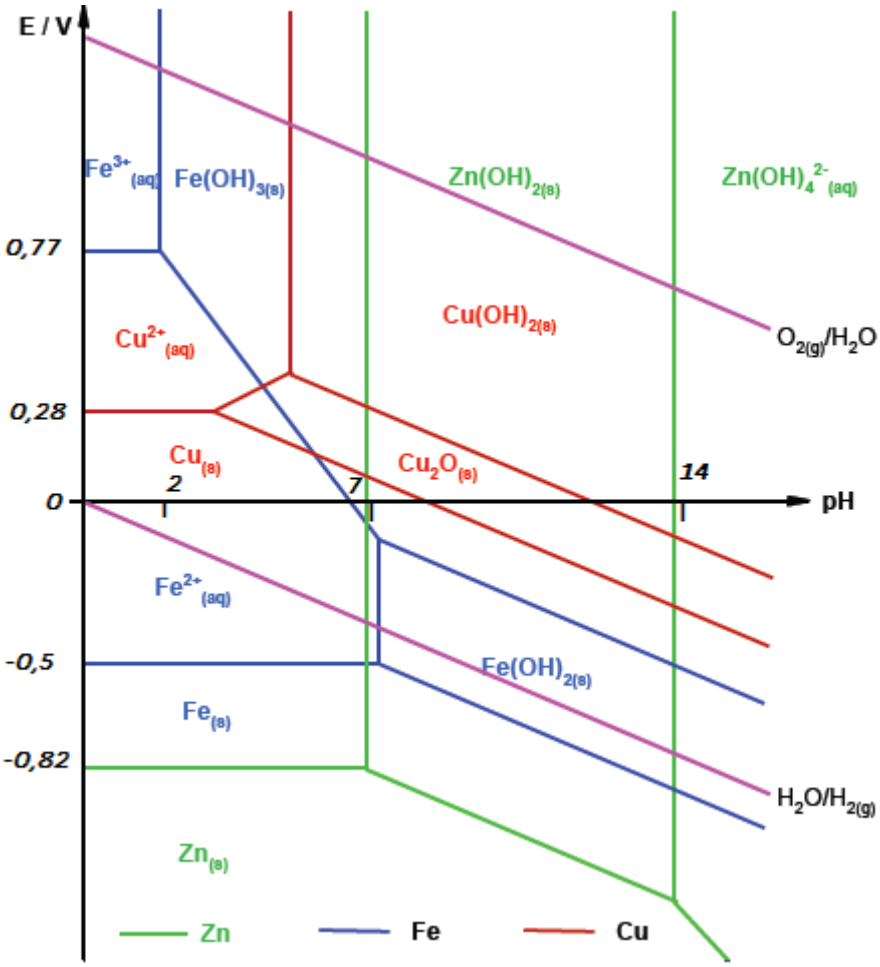


Fig. I.12 : *Superposition des différents diagrammes potentiel-pH du fer, cuivre et zinc dans H_2O, à 25°C et c = 0,01 mol.L^{-1}*

L'ajout du diagramme de fer est en faveur de prévoir la contribution du substrat dans le cas d'un dépôt de CuZn sur l'acier. A pH acide et proche de la neutralité et dans une gamme de potentiel de -0.5 à -0.82 V/ENH (de -0.3 à -0.62 V/Ag-AgCl), le diagramme de Pourbaix

prévoit que Cu et le fer sont immunisés tandis que Zn est actif. Pour des potentiels supérieurs à -0.5 V/ENH le fer devient actif mais le cuivre reste immunisé jusqu'à 0.28 V/ENH (0.11 V/Ag-AgCl).

I.3.3. Mécanismes de dézincification

Dans la littérature deux mécanismes ont été proposés pour décrire la corrosion sélective des alliages Cu-Zn **[Pick69,Land93,Mazi94,Heus97,Lu98,Mart00,Burz01,Guo02,Rahm09] :**

- Dissolution simultanée de Cu et de Zn suivie de la redéposition de Cu sous forme d'une couche poreuse **[Suga67,Heid70,Polu82].** Zn reste soit à l'état dissous, soit reprécipite sous forme d'hydroxyde, ce qui conduit à une dézincification uniforme ou localisée.
- Dissolution préférentielle de Zn avec création de lacunes en surface. Un double mécanisme diffusionel inverse, correspondant d'une part à la diffusion en volume des atomes Zn à travers la couche désalliée jusqu'à la surface, et d'autre part à la diffusion en sens inverse des lacunes **[Pick67a,Asso03,Guo02]**, permet d'expliquer l'apparition de gradients de concentration avec enrichissement progressif en Cu, voire la formation de nouvelles phases riches en Cu.

C'est ainsi qu'on aura **[Al-kh04] :**

$$CuZn \rightarrow Cu^{*}\square + Zn^{2+} + 2e^{-} \qquad \textbf{(Éq. I.32)}$$

où □ est une lacune et Cu^{*} est l'atome de cuivre restant mobile dans un nouvel état moins coordonnée.

La dissolution sélective de Zn ne nécessite pas la présence d'oxygène puisque Zn est instable dans le l'eau. La présence d'O_2 ne fait qu'accélérer la dissolution du zinc. En effet, en milieu aéré, la dissolution de Cu-Zn est accompagnée d'une rapide formation de Cu^{+} **[Burz96,Bada99].** Le film formé à partir de Cu(I) est instable et se transforme en $Cu(II)$ plus stable **[Chaw92,Bada95,Bada99] :**

$$8Cu(I) + O_2 \rightarrow 2Cu_2O + 4Cu(II) \qquad \textbf{(Éq. I.33)}$$

$Cu_2\,O$ est le film stable responsable de la passivation de l'alliage CuZn et de la cémentation **[Bada95-97,Chaw92,Burz96]:**

$$Cu(II) + Zn \rightarrow \mathrm{Zn(II)} + Cu \qquad \textbf{(Éq. I.34)}$$

Et aussi **[Burz96] :**
$$2Cu(I) + Zn \rightarrow \mathrm{Zn(II)} + 2Cu \qquad \textbf{(Éq. I.35)}$$

La redéposition du cuivre conduit au couplage galvanique et à l'accélération de la corrosion **[Bada99].**

Suivant Badawy et al**. [Bada95]**, la dissolution sélective du zinc dans l'alliage α-(Cu-Zn), en milieu chlorure, est limitée par la diffusion d'atomes Zn vers la surface. D'après Zou et al.

[Zou97] la production de lacunes, crée par la diffusion de Zn vers la surface, augmente la vitesse de dézincification. L'équation du flux de diffusion des atomes de zinc vers la surface, est de la forme de l'équation de Cottrell **[Zou01,Asso03].** Ils indiquent que le tracé de i = *f* ($t^{-½}$), à potentiel anodique (-210 mV/ECS), est une droite qui passe par l'origine et dont la pente permet de déterminer la valeur du coefficient de diffusion des atomes de Zn. Cependant les transitoires de courants sont indépendants de la vitesse de rotation de l'électrode, ce qui prouve que les espèces qui diffusent existent dans la phase solide, c'est-à-dire, la dissolution sélective du zinc est contrôlée par le processus de diffusion à l'état solide avec une surface plane et diffusion normale unidimensionnelle **[Zou97]**, en accord avec les résultats de Gladen et al**.[Glad90]**, obtenus dans Na_2SO_4+ tampon acétate (pH 5) à faibles valeurs de potentiel.

Le comportement à la corrosion d'un revêtement Cu-Zn sur l'acier ou autre, est plus complexe avec trois types de métal : cuivre, zinc et fer. Une couche mince est souvent déposée électrolytiquement sur l'acier en tant que matériau de renforcement **[Chan01].** Dans la littérature, seuls quelques travaux ont été rapportés concernant le comportement à la corrosion des revêtements de laiton sur acier. Ishikawa et al**. [Ishi85]** ont étudié l'effet des produits de corrosion sur l'adhésion et la détérioration du système. Ils expliquent le mécanisme par la formation de cellule à aération différentielle dans les cavités dépendant du pH de NaOH.

Bouche et al**. [Bouc87]** ont fait leur étude sur un revêtement laiton-acier dans 1mol/L NaCl. Ils relient les densités de courant de corrosion au degré de recouvrement de l'acier par le laiton, homogénéité et la compacité du revetement en laiton. A partir de leurs résultats, ils ont proposé deux mécanismes différents **:**

- corrosion générale du laiton, qui se produit avec oxydation préférentielle du zinc et la formation d'oxydes et hydroxydes de zinc,
- oxydation rapide de l'acier dans les zones défectueuses due à la formation de couples galvaniques entre le laiton et le fer, qui peut conduire à un détachement du laiton à partir du substrat acier.

Ces auteurs concluent que si le recouvrement par le laiton est faible, la perte d'adhésion lors du vieillissement se produit et est due au décollement du laiton par dissolution locale du fer sous le revêtement de laiton. Si le recouvrement est bon, donc le mécanisme de la perte d'adhésion est par formation de $ZnO/Zn(OH)_2$ comme résultat de la dissolution du zinc à partir du laiton.

Giridhar et al**. [Giri92]** ont étudié la dézincification et la dissolution du fer dans 4% NaCl (90°C) en analysant la solution par spectroscopie d'absorption atomique pour différents temps

d'immersion. Ils ont observés que la dissolution du zinc est rapide durant la première heure d'immersion puis elle décroit. La quantité de cuivre augmente après 1 heure. Ils ont aussi trouvé une plus grande quantité de fer que celle du zinc et du cuivre.

Ko et al**.** **[Ko94]** ont étudié la corrosion de cordes d'acier revêtues de laiton dans l'acetonitrile. Ils ont trouvé des vitesses de corrosion très faibles, compliqués par la faible conductivité du milieu.

Tiscione et al**.** **[Tisc95]** ont utilisé une solution de NaCl de pH 11. Ils ont observé une diminution de la résistance de transfert de charge et une augmentation du courant cathodique avec le temps d'immersion. Ils ont attribué ce phénomène à la corrosion des surfaces d'acier nues avec la dézincification du laiton.

Chanel et al**.** **[Chan01]** ont testé une corde d'acier au carbone revêtue de 63.5Cu-Zn dans 0.25 M Na_2SO_4, en traçant les branches cathodiques pour différent temps d'immersion. Durant la première heure d'immersion l'acier revêtu présente des spots de produits de corrosion oranges qui deviennent plus épais et peux adhérents. L'analyse EDS a montré que ce sont des produits de fer qui sont la conséquence de la corrosion galvanique entre l'acier (l'anode) et le laiton, initiée dans les zones peu couvertes. L'augmentation du courant cathodique avec le temps d'immersion a été attribuée à la dézincification durant la première heure due à la corrosion sélective classique, mais aussi à la perte de zinc sacrificiel qui joue le rôle d'anode par rapport au substrat en acier.

Selon Natarajan et al**.** **[Nata75]**, l'augmentation de la dézincification du laiton donne une couche progressivement plus poreuse enrichie en cuivre et augmente ainsi la surface de réduction de l'oxygène. Ceci a été vérifié par analyse XPS effectuée par Chanel et coll. **[Chan01]** expliquant la formation de ZnO dans la première heure qui se dissout par la suite laissant une couche poreuse de cuivre qui se corrode en donnant Cu_2O. Le mécanisme de la corrosion de l'acier revêtu de laiton a été schématisé dans la figure suivante **[Chan01] :**

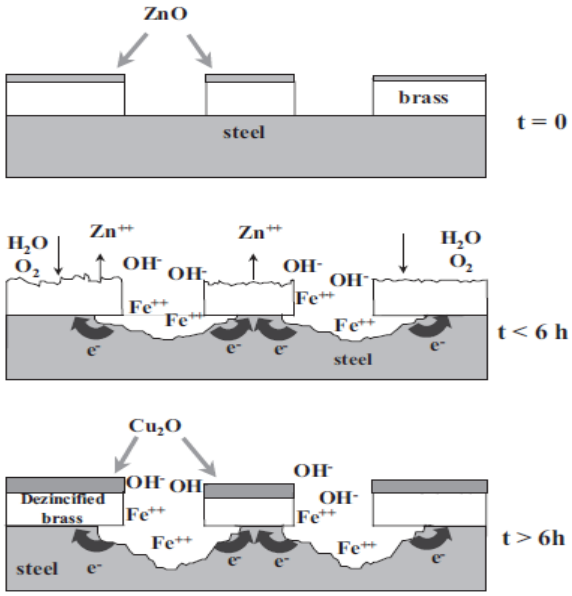


Fig. I.13 : *Schéma représentant le mécanisme de corrosion de l'acier revêtu de laiton* **[Chan01]**

En 2014, TT.Ngyen et al**.** **[Guye14]** ont abouti au fait que l'alliage CuZn avec un pourcentage en Zn près de 15% est facile à dézincifier et peut mener à la formation d'une masse poreuse de cuivre de couleur rouge qui s'avère très utile dans beaucoup d'applications, telle que la catalyse, les flux micro-fluidiques, les batteries, … etc. Cela en utilisant deux bains. En premier lieu l'immersion pendant 15h dans NaOH diluée (2-5%) pour éliminer la couche de zinc **[Satt09]**, et puis dans HCl pendant 20s pour avoir la structuration des nano-pores en cuivre, en éliminant l'oxyde de cuivre déjà formé sur la surface du dépôt. Il a été noté que la formation d'une couche poreuse de cuivre par dezincification se fait par un processus de diffusion **[Erle01,03].**

I.3.4. Les milieux et conditions de dézincification

La dézincification apparait dans les solutions contenant des produits chimiques spécifiques **[Dinn87,Reba89].** La dézincification est souvent étudiée dans un milieu agressif tel NaCl 3-4% en poids, avec ou sans ajout d'une quantité de HCl **[Suga67,Burz96,Babo02,Kaba02, Sohn02,Mama05,Vu12,Ferr07].** La dézincification des laitons est souvent observée dans l'eau de mer où les chlorures et la concentration en oxygène sont élevés **[Jone92,Sohn02].**

Selon Kabasakaloglu et al**.** **[Kaba02]** la dissolution sélective du zinc à partir du laiton Cu-30Zn dans 0.1 M NaCl commence à -1 V/ECS.

La dissolution sélective de Cu-40Zn a été étudiée par Assouli **[Asso03]** dans un milieu ammoniacal chloruré (pH = 9.2) et en milieu neutre NaCl (0.1 M) à circuit ouvert**.** Le potentiel de dissolution est choisi dans le domaine d'activité de l'eau afin d'éviter le dégagement de gaz H_2 ou O_2.

Zou et al**. [Zou97]** ont testé plusieurs solutions désaérées : 0.5 mol/L Na_2SO_4, 0.5 mol/L H_2SO_4, 0.5 mol/L Na_2SO_4 + 0.005 mol/L H_2SO_4, 1 mol/L NaCl, 1 mol/L NaCl + 0.01 mol/L HCl et 1 % $CuCl_2$.

Pickering et al**. [Pick69]** ont souligné que la dissolution du zinc seul à partir de laiton-γ a eu lieu au-dessous de -0.5 V/ESS dans le mélange (Na_2SO_4 0.5 M + $NaC_2H_3O_2$ 0.05 M +$HC_2H_3O_2$ 0.05 M). A partir de la mesure du courant pendant 6 heures, ils trouvent que le potentiel approprié s'étend dans la région entre 50-100 mV plus positif que le potentiel de corrosion mesuré 1 s après immersion de l'électrode de laiton dans le milieu étudié. Un tel potentiel est plus négatif que le potentiel de dissolution du cuivre. Ils étudient ensuite les transitoires I-t pendant la période initiale (30 s) de la dissolution anodique du laiton.

D'aprés Cepriá et al**. [Cepr01]** il est possible de distinguer entre les deux phases (α et β) d'un laiton en choisissant l'électrolyte approprié. Thiocyanate (KSCN) est plus indiqué pour étudier la phase β et HCl pour la phase α. Les informations sur les phases dépendent de la technique de mesure utilisée. La voltammétrie cyclique donne des informations sur la phase α, spécialement dans les milieux tampon ammoniacal, acide oxalique, tampon acide acétique + acétate et acide chlorhydrique**.**

Morales et al**. [Mora95]** ont étudié la piqûration du film passif sur des Laitons (α, β et α+β) dans un milieu tampon borate (pH 9) contenant différentes quantités de NaCl (0.01 – 0.5 M). Ils ont constaté que la faible résistance des laitons est due à la présence de couches complexes de ZnO .xH_2O / Cu_2O-CuO, qui sont moins protectrices contre l'attaque des ions Cl^-, que le film passif Cu_2O-CuO formé sur Cu. Par conséquent, la résistance à la piqûration des laitons augmente dans l'ordre suivant : laiton-(α+β) = laiton-β< laiton-α (proche du comportement de Cu). Ils concluent que la grande résistance à la piqûration des laitons, comparée à celle de Zn, est due à la dézincification qui forme une couche externe riche en Cu.

La dézincification a été étudiée par Avramovic **[Avra04]** sur un alliage Cu-42Zn dans H_2SO_4 (pH=2) sans et avec NaCl. Dans certaines conditions les ions Cl^- ont un effet inhibiteur, tandis que dans d'autres ils activent la corrosion.

Des travaux ont établi que les ions tels les bromure, les iodure et les thiozionate ne participent pas à la dézincification tandis que les chlorures et les sulfates stimulent la dézincification **[Dinn87,Reba89].** Selon Avramovic **[Avra04]** cela pourrait être lié au cuivre en présence de ces anions. Ce qui l'a conduit à faire son étude dans les solutions suivantes de pH = 2 (ajusté avec H_2SO_4) : Na_2SO_4, Na_2SO_4 + $CuSO_4$, Na_2SO_4 + NaCl.

Selon Dinnappa et al**. [Dinn87]**, la cinétique et le degré de dezincification (définit par le rapport Cu/Zn) des laitons Cu-40Zn, dépendent de la présence des anions Cl^- et SO_4^{2-} dans

HNO_3. Ils rapportent une dissolution sélective du zinc et une dissolution simultanée du cuivre et du zinc suivie d'une redéposition du cuivre, alternativement avec le temps.

I.3.5. Méthodes de résistance à la dézincification

Il y a trois différentes méthodes, pour prévenir ce type de corrosion **:**

Premièrement, l'utilisation de laiton à phase α à la place des laitons de phase (α+β) qui sont très susceptible à la dézincification parce que la phase β (riche en Zn) est plus anodique que la phase α (riche en Cu) **[Sohn02].** Pour lutter contre la dézincification on abaisse la teneur en Zn à des valeurs inférieures à 15% en poids **[Pola87]** mais ce type de matériau reste toujours très cher **[Sohn02].**

La seconde méthode est dérivée du diagramme de phase de Cu-Zn **[Hans58]**, est de traiter thermiquement entre 400-600°C, les laitons biphasés (α+β) (Zn < 39%), pour les convertir en laiton de phase α **[Bowe78].** Cependant ce traitement thermique reste non rentable **[Sohn02].**

La troisième méthode et actuellement plus économique pour minimiser la dézincification est d'ajouter de faibles quantités d'éléments appropriés à l'alliage. On rajoute de l'étain à 1% **[Zucc89,Bacc98]**, de l'aluminium **[Bacc98]**, du phosphore **[Zucc89]**, de l'antimoine **[Beng24,Zucc89]**, le bore **[Toiv85]** ou de l'arsenic (le plus attractif) **[Zou97]** de 0.05 à 0.1% **[Zucc89]**. Pb (1.8-3.5 %) améliore la résistance à la corrosion en présence de Cl^- et SO_4^- **[Bada01,Fiau87].** Ces traces d'arsenic inhibent la dézincification du laiton à phase α uniquement **[Bowe78].**

Sohn et al**.** **[Sohn02],** par des tests de corrosion dans $CuCl_2$ et par des mesures potentiostatiques dans NaCl à 3%, trouvent que l'ajout de Sn ≥ 0.7% et Ni≤ Zn ou sous conditions optimum (0.7%Sn et 0.5%Ni) réduisent la corrosion**.** Un film passif à base de Sn se forme sur la phase α qui se propage sur la phase β et entrave la redéposition du cuivre et la dissolution sélective du zinc. Par contre, le bismuth **[Mazi94,Guan11]**, le fer et/ou le manganèse **[Mazi94]** accélèrent la dézincification. L'introduction du plomb dans les laitons diminue leur résistance à la corrosion dans NaCl à 3.5% (pH= 6.5 et 3) **[Kuma07].**

Chapitre II. Dispositifs et techniques expérimentales

Ce second chapitre décrit en général l'appareillage, les différentes conditions et les méthodes expérimentales d'élaboration (la Voltampérométrie cyclique, la chronoampérometrie), d'étude de la Dézincification (et la spectroscopie d'impédance électrochimique) et de caractérisation de nos échantillons (diffraction des rayons X (DRX), microscope optique et microscope électronique à balayage (MEB).

II.1. Dispositifs expérimentaux

II.1.1.Electrodes

a)Electrode de travail

Au cours de cette étude, une électrode à disque tournant EDI 101 a été utilisée pour l'étude de la cinétique électrochimique. Elle est composée d'un disque métallique enrobé de résine et inséré dans un matériau isolant qui est le Téflon. Dans la première partie, l'étude cinétique a été effectuée sur un substrat en carbone vitreux (Cv) de $\mathbf{0.2}\boldsymbol{cm^2}$, monté sur l'électrode tournante et animé d'un mouvement autour de son axe vertical. Cette rotation provoque une aspiration du liquide depuis le fond de la cellule vers l'électrode.

L'utilisation de l'électrode à disque tournant (EDT) est particulièrement intéressante dans le cadre de l'étude des processus électrochimiques se produisant à l'électrode car elle permet de maîtriser les phénomènes diffusionels et fixer ainsi les conditions hydrodynamiques pour chaque expérience de telle sorte à assurer une parfaite reproductibilité des conditions de transport de matière à la surface de l'électrode.

Les dépôts potentiostatiques ont été effectués sur des cathodes en plaquettes d'acier de $\mathbf{0.5}\ \boldsymbol{cm^2}$ et sur du graphite de $\mathbf{0.2}\ \boldsymbol{cm^2}$**.**

b)Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode Argent/Chlorure d'Argent (Ag/AgCl), saturée en KCl (Fig. II. 1) qui permet de mesurer ou de contrôler le potentiel de l'électrode de travail. Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail dans le but de minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence associée, et cela par une meilleure conception de la cellule et de l'instrumentation.

Le potentiel standard (à $\mathbf{25}$°C) de cette électrode est de $\mathbf{210 \pm 5}\ \boldsymbol{mV}$par rapport à l'électrode standard à hydrogène et son potentiel d'équilibre dans KCl saturé est de$\mathbf{197}\boldsymbol{mV/ESH}$.

C'est l'électrode de référence la plus communément utilisée pour les tests de contrôle de corrosion dans un environnement agressif tel que l'eau de mer.

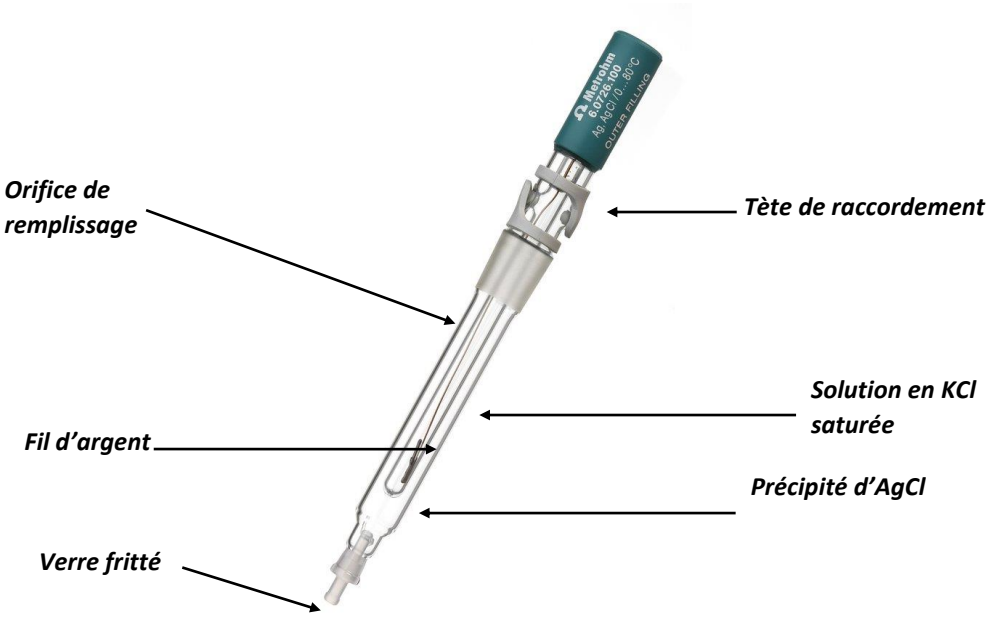


Fig. II.1 : *Electrode de référence d'argent*

c) Electrode auxiliaire (contre électrode)

La contre électrode utilisée est une électrode inattaquable constituée d'une lamelle de platine, elle permet la mesure de l'intensité de courant qui traverse la cellule et elle est placée parallèlement à l'électrode de travail pour obtenir une bonne homogénéité du champ électrique**.**

II.1.2.Electrolytes

a)Bain d'électrolyse

Bain sulfate : les solutions que nous avons utilisées sont à base de sulfate de cuivre ($CuSO_4$) et de sulfate de zinc ($ZnSO_4$) en présence de citrates**.**

Les concentrations utilisées pour ces deux bains sont résumées dans les tableaux ci-dessous (tableau **II.1**) et (tableau **II.2**)**.**

Bain	**pH**	$ZnSO_4$	$CuSO_4$	Na_2SO_4	H_3BO_3	$C_7H_4NaO_3S.2H_2O$
1	6	Sans	1.76	0.164	0.4	$8.29 * 10^{-3}$
2	6	10^{-3}	Sans	0.164	0.4	$8.29 * 10^{-3}$
3	6	10^{-3}	1.76	0.164	0.4	$8.29 * 10^{-3}$

Tableau II.1 : *Composition chimique du bain en* (mol/L) *à base de sels de sulfate*

Bain chlorure : les sels utilisés pour la déposition en milieu complexé au citrate tri sodique (Cit^{3-}) étaient à base de chlorure de cuivre ($CuCl_2$) et de chlorure de zinc ($CuCl_2$)**.**

Bain	pH	$ZnCl_2$	$CuCl_2$	KCl	H_3BO_3	$C_7H_4NaO_3S.2H_2O$
1	6	Sans	10^{-3}	0.164	0.4	$8.29 * 10^{-3}$
2	6	10^{-3}	Sans	0.164	0.4	$8.29 * 10^{-3}$
3	6	10^{-3}	$1.76 * 10^{-3}$	0.164	0.4	$8.29 * 10^{-3}$

Tableau II.2 : *Composition chimique du bain en* (mol/L) *à base de sels de chlorure*

Le citrate est l'agent complexant, inhibe généralement la réaction cathodique des ions métalliques et modifie les propriétés physico-chimiques du dépôt, en particulier sa structure et son état de surface. La présence d'acide borique joue le rôle de tampon empêchant la formation d'hydroxydes au voisinage de la cathode. Ces bains sont toujours désaérés par barbotage d'azote pur pendant 15 à 30 min et 1 heure et sont de bonne conductivité ce qui ne nécessitera pas une correction de chute ohmique.

b) Solution de corrosion

L'électrolyte utilisé pour l'étude de la dézincification des laitons est une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 0.1 M dont le pH est fixé à 2 par addition de l'acide chlorhydrique (HCl).

II.1.3. Cellule électrochimique

La cellule d'électrolyse utilisée dans ce travail, d'une capacité de 400 ml d'électrolyte **(Fig. II.2)**, est un vase en verre pyrex doté d'une double paroi pour la circulation d'eau du bain thermostaté. Elle a un couvercle, posé sur un joint en PTFE (PolyTetraFluoroEtherne) pour une bonne étanchéité et ayant cinq entrées : trois pour les électrodes de référence Ag/AgCl saturée en KCl, d'électrode auxiliaire (ou contre électrode : CE) en platine et de travail (ET).Une entrée est disponible à placer le thermomètre, et une autre sert à l'entrée et à la sortie du gaz (azote dans notre cas). La sortie du gaz se fait à travers un buller rempli d'eau permettant d'éviter la rétrocession de l'oxygène de l'air. Toutes les mesures ont été effectuées à la température ambiante**.**

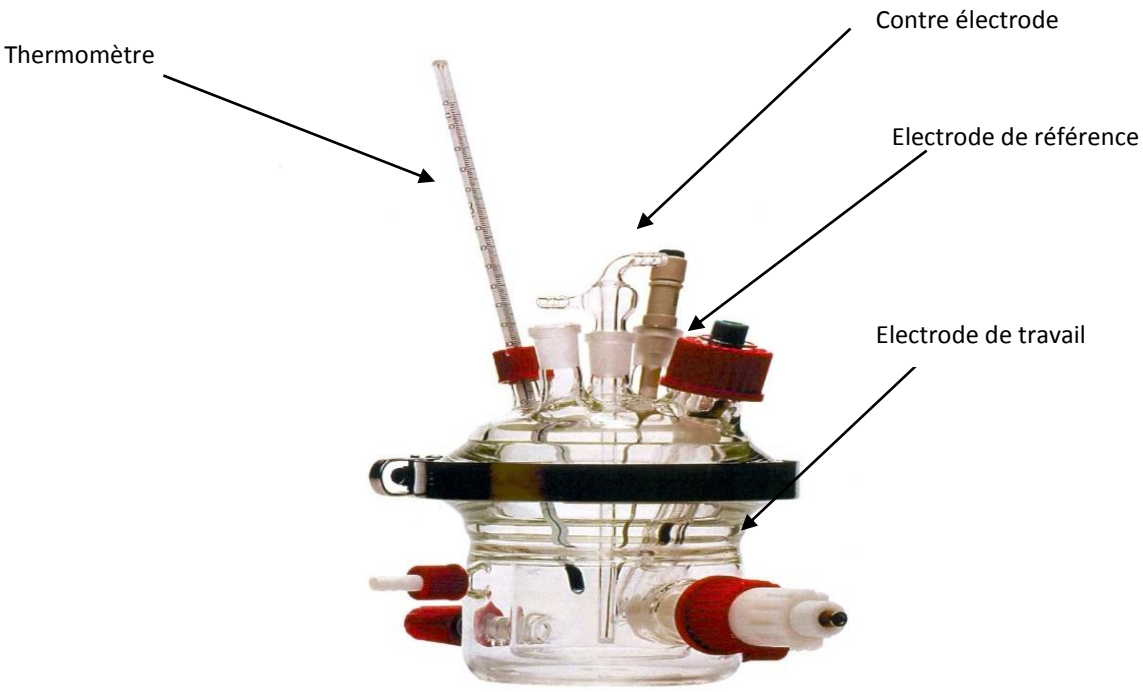


Fig.II.2 : *cellule utilisée pour les mesures électrochimiques*

II.1.4. Appareillage expérimental

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un appareil électronique d'asservissement appelé potensiostat-galvanostat de type PGSTAT30 de marque AUTOLAB schématisé sur la **figure II.3**, au borne duquel les trois électrodes de la **figure II.2** sont connectées par l'intermédiaire d'un électromètre.

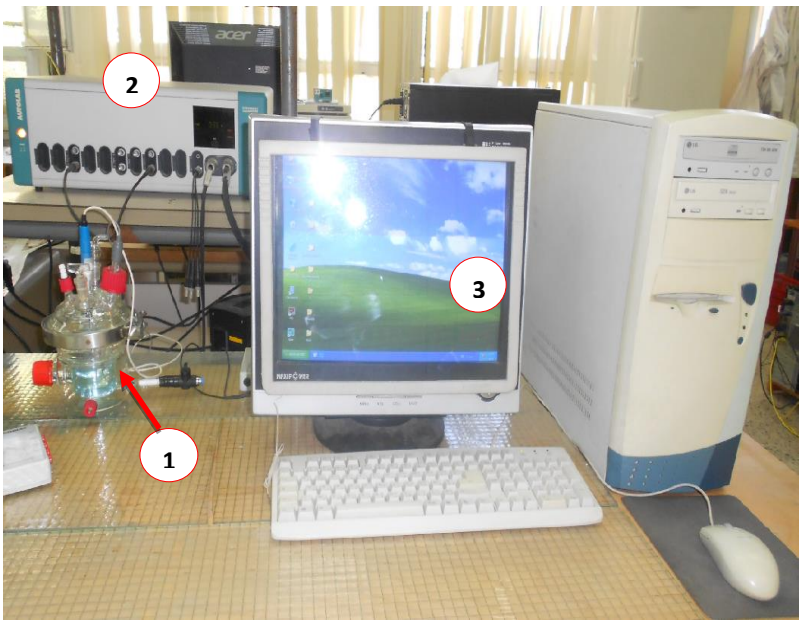


Fig. II.3 : *Montage conventionnel à trois électrodes utilisé pour les mesures électrochimiques*

1. Cellule électrochimique contenant les trois électrodes
2. Potentiostat/GalvanostatAutolab type PGSTAT30

3. Système d'aquisition (FRA+ GPES)

Un logiciel bien spécifique (Autolab Software version 4.8) assure le pilotage des séquences expérimentales, l'acquisition et le traitement des données numériques. Par la suite le GPES et le FRA combinent les mesures de données et les analyses subséquentes. Pour des raisons de disponibilité on a aussi utilisé le PGSTAT 201 et l'EG&G (A273).

II.2.Procédure de préparation du substrat

Au cours de ce travail, deux électrodes de travail ont été utilisées, à savoir une électrode en carbone vitreux (Cv) ou graphite et une électrode en acier. Pour une meilleure reproductibilité de nos résultats et une surface dépourvue d'impuretés, l'électrode doit subir un prétraitement avant d'être introduite dans la solution test en passant par les étapes astreintes citées ci-dessous.

➢ *Embout en carbone vitreux*

L'embout en carbone vitreux, de diamètre égal à 5 mm (0.2 cm^2), est utilisé pour la caractérisation électrochimique des deux éléments constituant le dépôt que nous voulons effectuer.

Cela consiste tout d'abord en un décapage dans une solution diluée d'acide nitrique, puis un dégraissage dans une solution d'éthanol sous ultrasons, un rinçage à l'eau distillée, et enfin un séchage à l'air chaud avant d'être plongée dans la solution test.

➢ *Substrat en acier*

Le substrat utilisé dans notre cas sert de site pour l'électrodéposition d'ions métalliques en solution. Il se présente sous forme de disque d'acier au carbone de type A60 avec une teneur en carbone allant de 0.05 à 1.5 % et une surface exposée de l'ordre de 0.5 cm^2.

Afin d'obtenir une meilleure reproductibilité de nos manips, l'échantillon doit passer par un protocole opératoire qui est le suivant :

1- un prépolissage mécanique avec des disques abrasifs de rugosité décroissante (180, 400, 800, 1000, 2000 et 4000) sous un jet d'eau. Cette opération vise à obtenir une surface apparente, plane et sans défaut.

2- un polissage de finition avec un tissu feutré est assuré par des différentes suspensions d'alumine (9, 6, …, 0.05 µm) jusqu'à l'obtention d'une surface miroir.

3- un nettoyage à l'éthanol dans un bain à ultrasons, suivi d'un rinçage à l'eau distillée

4 – Pour augmenter l'adhérence du dépôt, l'acier est décapé de quelques secondes dans l'acide chlorhydrique (HCl à 10 %) suivie d'un rinçage et d'un séchage à l'air froid.

A la fin de ces étapes le substrat est immédiatement immergé dans le bain de dépôt contenant les ions des éléments à déposer.

II.3.Méthodes expérimentales

II.3.1. Méthode de caractérisation du bain

a) Détermination du rendement

Les mesures de rendement effectuées dans ce travail ont été réalisées en utilisant les voltammogrammes**.**

$$r = \frac{Q_c}{Q_a} \qquad \textbf{(Éq. II.1)}$$

avec, Q_c et Q_a sont, respectivement, la quantité de charge cathodique et anodique (nécessaire à la dissolution anodique de la couche métallique) déterminée à partir de l'aire de la courbe cathodique et anodique.

La masse du métal théoriquement déposée pour une intensité I du courant traversant la cellule d'électrolyse pendant le temps t est, déterminée à partir de la loi de Faraday :

$$m_t = \frac{M}{z\,.\,F}\, I\,.t \qquad \textbf{(Éq. II.2)}$$

avec M et z représentent respectivement la masse molaire du métal, la valence et F la constante de Faraday (96500 C)

b) Détermination de l'épaisseur

L'épaisseur du métal déposé à partir d'un bain dépend non seulement de la densité de courant mais également du rendement du processus qui lui-même est influencé par les conditions d'électrodéposition**.**

II.3.2. Techniques électrochimiques

Les techniques couramment utilisées mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires, comme la Voltampérométrie, la chrono-potentiométrie, la chrono-ampérométrie, etc. néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, telles que la destruction de l'échantillon**.**

a)Voltampérométrie cyclique

Le principe général de la voltammétrie cyclique **[Bono97]** est basé sur l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudié à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Elle est réalisée en effectuant un balayage linéaire dans deux sens (aller et retour), entre deux limites E_{inf} et E_{sup} (schéma**1**) choisies expérimentalement selon la relation suivante :

$$E(t) = E_i + \nu\,.\,t \qquad \textbf{(Éq .II.3)}$$

Avec $\nu = {}^{dE}/_{dt}$ représente la vitesse de balayage en V/s.

Le courant mesuré est la somme de deux contributions : le courant faradique, $I_f$dû aux processus d'oxydo-réduction, et le courant capacitif, I_c lié à l'évolution de la double couche, soit :

$$\boldsymbol{I_{tot} = I_c + I_f = C_d \frac{dE}{dt} + I_f = \nu C_d + I_f} \qquad \textbf{(Éq. II.4)}$$

I_f dépend de la concentration et de l'aire de l'électrode, facteur éliminé on considère alors une densité de courant, $i\ (A/cm^2) = \frac{I}{S}$.

Dans ce travail, toutes les mesures sont normalisées par rapport à la surface de l'électrode. Le tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltampérogramme ou courbe de polarisation, est caractéristique de la cinétique de la réaction en régime stationnaire **[Jose00]** ainsi que du degré de réversibilité du système redox étudié **[Gira01].** Il permet également de déterminer le rendement du dépôt électro-déposé par l'intégration du pic d'oxydation ou de réduction du système étudié. Il donne aussi des renseignements sur la cinétique de germination et le type de croissance des germes ; la figure **(II.5)** présente deux voltamogrammes types avec ou sans nucléation **[Bono97].**

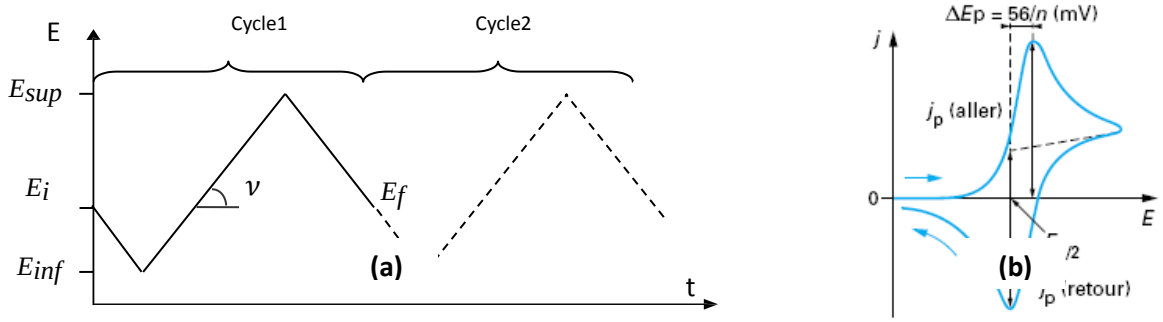


Fig. II.4 : ***a)*** *Programmation du potentiel au cours du temps en Voltampérométrie cyclique*
(b) *Représentation d'une courbe typique d'un voltamogramme*

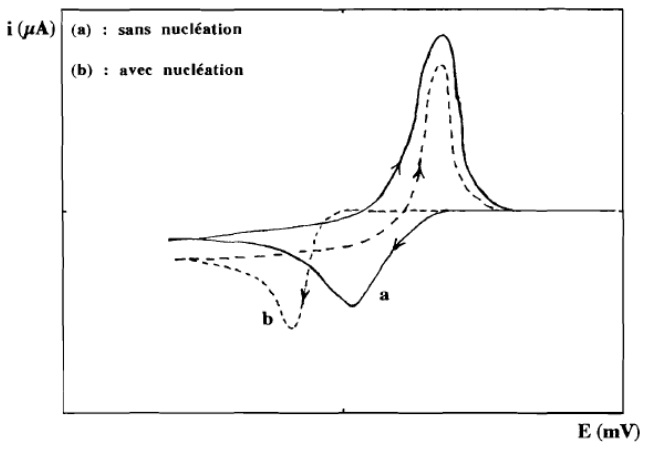


Fig. II.5 : *Voltammétrie cyclique avec et sans nucléation* **[Bono97]**

b) Voltampérométrie hydrodynamique

L'électrode tournante permet un contrôle de la vitesse de transport de masse par la vitesse de sa rotation et d'atteindre rapidement l'état stationnaire et d'effectuer une mesure du courant limite de diffusion,i_L avec une bonne précision **[Bard01].** Cette technique permet la détermination du mécanisme de la réaction à l'électrode. Il est donné par l'équation de Levich **[Sawy95] :**

$$i_L = 0.62nFSC_{Ox}^{Sol}D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \qquad \textbf{(Éq. II.5)}$$

Dans cette expression, i représente la densité de courant (A.cm^{-2}), n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday ($96500\ C.mol^{-1}$), C la concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution (mole.cm^{-3}),D le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm^{2}s^{-1}), S la surface de l'électrode en cm^2, ν la viscosité cinématique du milieu (cm^2.s^{-1}) et ω la vitesse angulaire de l'électrode (tours.min^{-1}). L'équation (**1**) montre que $i_L = f(\omega)$ est une droite. On peut le vérifier en traçant $i_L = f(\sqrt{\omega})$.

Une droite qui passe par l'origine confirme un régime diffusionnel, le contraire indique que des phénomènes secondaires interviennent**.**

c) Polarisation potentiostatique

Appelée chronoampérometrie, cette méthode permet de suivre l'évolution du courant I en fonction du temps t, lorsque l'on impose un potentiel constant E à l'électrode de travail. Le graphe ainsi obtenu est aussi nommé transitoire courant-temps. Cette méthode nous permet d'étudier la germination et la croissance des métaux. Elle est couramment utilisée pour obtenir des informations sur l'analyse des différents processus réactionnels concurrents (dégagement d'hydrogène et dépôt métallique) pendant l'électrolyse**.**

d) Mesure du potentiel libre (d'abandon)

Le suivit du potentiel a circuit ouvert dont l'allure est *E = f(t)* nous permet d'avoir une première idée sur le comportement de la surface étudiée en fonction du temps dans le milieu d'étude. il permet d'estimer le temps nécessaire pour que la dezincification de l'alliage CuZn se produise**.**

e) Méthode des droites de Tafel

La méthode de Tafel consiste à polariser fortement des deux côtés anodique ($\eta \gg 100mV$) et cathodique ($\eta \ll 100mV$). Elle exprime une linéarité entre la surtension,η, et le logarithme de

la densité de courant I **[Hand87].** Elle est en effet une méthode basée sur l'extrapolation de la loi de Butler-Volmer **[Geef85] :**

$$i = i_a + i_c = i_0\{e^{\frac{(1-\alpha_a)nF\eta}{RT}} - e^{\frac{(-\alpha_c)nF\eta}{RT}}\} \qquad \textbf{(Éq. II.6)}$$

Pour des surtensions largement positives ou largement négatives, un ou l'autre des termes de l'équation 6 devient prédominant **:**

Pour $\eta \prec 0$ $\qquad i = i_c = -i_0 e^{\frac{(-\alpha_c)nF\eta}{RT}}$ **(Éq. II.7)**

Et

Pour $\eta \succ 0$ $\qquad i = i_a = i_0 e^{\frac{(1-\alpha_a)nF\eta}{RT}}$ **(Éq. II.8)**

Ces relations peuvent être écrites sous forme d'équations de Tafel :

Pour $\eta \prec 0$ $\qquad \eta = -\frac{2.3RT}{(\alpha_c)nF} log|i| + \frac{2.3RT}{(\alpha_c)nF} log i_0$ **(Éq. II.9)**

Pour $\eta \succ 0$ $\qquad \eta = -\frac{2.3RT}{(\alpha_c)nF} log|i| + \frac{2.3RT}{(\alpha_c)nF} log i_0$ **(Éq. II.10)**

Les équations (**II.9**) et (**II.10**) permettent d'accéder à la valeur de la densité de courant d'échange, i_0 (ou de corrosion i_{corr}dans le cas d'un système mixte), à l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion (**Fig. II.6**) **[Jaub04].** Le coefficient de transfert α peut être déterminé à partir de la valeur de la pente anodique ou cathodique**.**

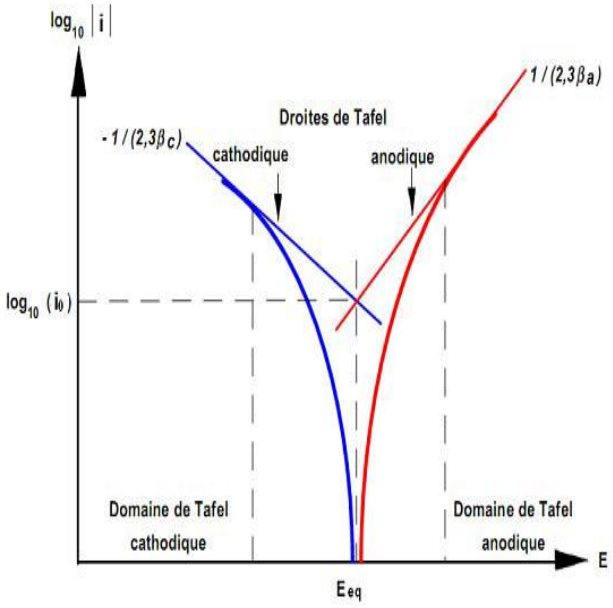


Fig. II.6 : *Détermination des paramètres électrochimiques par la méthode des droites de Tafel*

II.4.Techniques non électrochimiques

Afin de réussir à déterminer la morphologie, la composition et la texture de nos échantillons avant et après dézincification, des techniques de caractérisation dont on a accès ont été mises en œuvre : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie optique (MO) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.4.1. Microscope optique (MO)

La microscopie optique (MO), est la technique la plus anciennement utilisée, elle accorde une observation in situ d'un spécimen avec une bonne résolution à l'œil nu ou à l'aide d'une caméra numérique qui nous permet de visualiser nos échantillons via un micro-ordinateur. Le microscope optique couvre la gamme de grossissements linéaires (ou grandissement) de 50 à 1000. Il comprend essentiellement un objectif, un oculaire et un dispositif d'éclairage [Poko94]. Son principe dans notre cas consiste à alléguer d'une part la structure et la texture granulaire du dépôt élaboré et d'autre part, à caractériser l'état de la dégradation de nos échantillons après dézincification.

Les micrographies présentées dans ce travail ont été obtenues grâce à un microscope métallographique de marque OPTIKA T3.15A. L'acquisition des données se fait par l'intermédiaire d'un logiciel de traitement et d'analyse d'images Optika vision lite 2.1.

II.4.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (**MEB**) est actuellement la technique la plus puissante d'observation de la topographie des surfaces et d'analyse chimique des dépôts en couches minces [Good00]. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, réside par exemple, dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée. Le principe de la microscopie électronique à balayage est basé sur l'émission des électrons produits par une cathode et la détection des différents signaux provenant après interaction avec la surface de l'échantillon. La récolte de différents signaux permet alors de constituer une image permettant l'accès aux différentes informations de l'échantillon telles que : la morphologie de la surface, les éléments constituants l'échantillon (contraste chimique), estimation de la taille des particules,…

Fig. II.7 : *Photographie du microscope électronique à balayage Philips ESEM XL30.*

Un microscope électronique à balayage est essentiellement constitué de **:**

- canon à électrons (cathode)
- colonne maintenue sous vide
- ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs
- porte objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions
- système de détection permettant ainsi d'analyser le signal émis par l'échantillon (détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés)
- système de visualisation d'images

Les observations au **MEB** ont été effectuées à l'aide d'un appareil dont dispose l'université de Tizi-Ouzou, de type ESEM XL 30 Philips à filament de tungstène couplé à un système complet de microanalyse EDS (X Energy Dispertive Spectroscopy)**.**

II.4.3. Diffraction de Rayons-X (DRX)

L´étude des propriétés structurales, cristallines ainsi que les phases présentes dans les dépôts élaborés en couches minces requiert nécessairement l'emploi de la technique de diffraction de rayons X.

La DRX est une technique non destructive et ne prend en compte que des couches superficielles du fait que la pénétration des rayons X utilises sont faibles.

Le principe de la technique est basé sur l'utilisation d'un rayonnement X monochromatique produit par un générateur à anticathode en cuivre d'une longueur d'onde λ= 1.5405 A°**.**

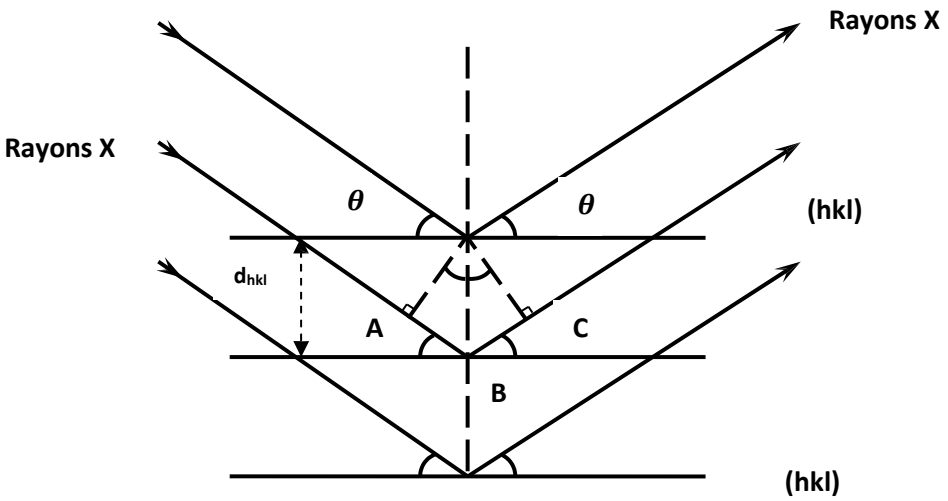


Fig. II.8 : *Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl), θ angle de Bragg.*

Lorsque les rayons X sont envoyés sur un cristal avec une longueur d'onde, ils sont alors émis sur toutes les directions et par tous les atomes.

Si λ est la longueur d'onde du rayonnement X, d_{hkl}, la distance entre plans réticulaires (hkl), θ est l'angle d'incidence (angle de Bragg) et n est l'ordre de réflexion alors on a diffraction si la formule suivante de Bragg **[Camp96]** est vérifiée **:**

$$n\lambda = 2d_{hkl}sin\theta \qquad \textbf{(Éq. II.13)}$$

Dans la présente étude, on s'est disposé d'un diffractomètre de marque PANalyticalX'Pert Pro auquel est adjoint un système d'acquisition de données de type X'Pert data collector permettant alors d'identifier les phases et les structures cristallines de l'échantillon, en comparant avec des bases de données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials)**.**

Chapitre III. Elaboration de l'alliage CuZn

Ce chapitre est consacré à l'étude électrochimique réalisée pour l'élaboration de l'alliage CuZn à partir d'un bain citrate. En préambule, il sera question des bains et substrat testés ainsi que les potentiels auxquels sont réduites les espèces dans la solution

Dans un premier temps nous avons fait l'étude de la cinétique d'électrodéposition de chaque élément pris séparément par la suite les deux éléments présent ensemble dans le même bain. L'analyse morphologique de l'état de surface des dépôts a été effectuée au microscope électronique à balayage (MEB).

III.1Cinétique électrochimique

L'étude de la cinétique électrochimique de dépôt du système CuZn est réalisée par Voltampérométrie cyclique et par chronoampérométrie.

Durant ce travail, nous avons utilisé deux bains différents : un bain sulfate et un autre bain chlorure (Tableau **II.1** et Tableau **II.2**).

III.1.1. Bain sulfate

III.1.1.1. Cinétique d'électrodéposition du cuivre

La Figure **III.1** présente le voltammogramme de l'oxydo-réduction du cuivre sur un embout en carbone vitreux (CV) de l'électrode à disque tournant (EDT), dans le bain **n°1** contenant le sulfate de cuivre (II) (Tableau **II.1**) avec une vitesse de rotation de $250 tr/min$ et une vitesse de balayage du potentiel de $20 mV/s$. La borne cathodique est fixée à $-1.5 V/AgAgCl$.

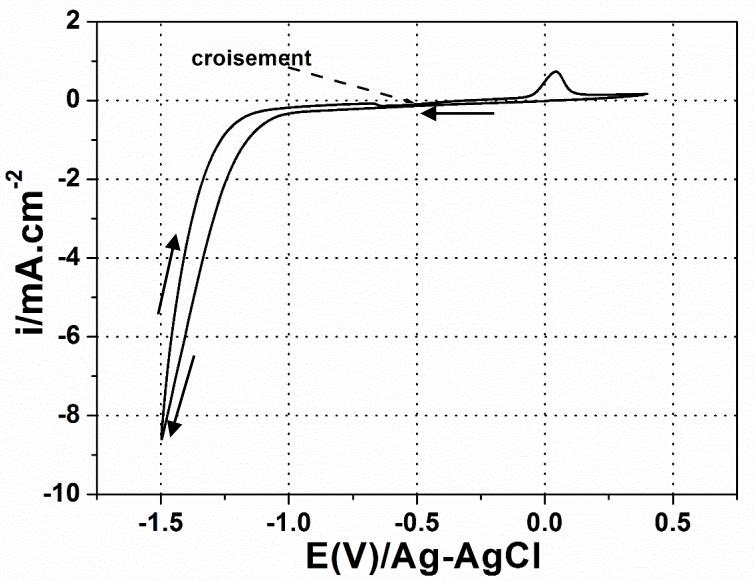


Fig. III.1 : Voltamogramme de l'oxydo-réduction du cuivre dans un bain sulfate n°1 de pH=6, V_b=20mV.s^{-1}, ω = 250 rpm

En partant du potentiel en circuit ouvert de l'électrode (-0.02$V/AgAgCl$) et en balayant dans le sens des potentiels plus négatifs (cathodiques), une augmentation timide du courant cathodique est enregistrée. Ce courant est attribué à la réduction des ions métalliques Cu^{2+}en régime limité par la diffusion selon la réaction **:**

$$\boldsymbol{Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu} \qquad \textbf{(Éq. III.1)}$$

A partir de la valeur de potentiel de $-1\,V/AgAgCl$, une augmentation brutale du courant cathodique, est observée et serai due à la réaction parasite inévitable d'évolution d'hydrogène à pH neutre sur le cuivre déjà déposé selon la réaction suivante **:**

$$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad \textbf{(Éq. III.2)}$$

Théoriquement, (c à d en absence de surtensions), le dégagement concomitant du dihydrogène a lieu à un potentiel par rapport à ESH donné par $E_{H_2} = -0.059\,pH$ a la température de $25°C(298K)$ ce qui vaut $-0.55\,V/AgAgCl$ pour un $pH = 6$.

En parallèle, le cuivre continu de se déposer. Lors du balayage retour, un croisement avec le balayage aller, est observé à $-0.5\,V/AgAgCl$, formant une boucle de germination (ou boucle inductive de nucléation) **[Bono97]** qui montre que le dépôt métallique se produit directement par un mécanisme de nucléation et croissance par une germination tridimensionnelle (3D) **[Soto98].**Le cuivre se dépose plus facilement sur lui-même avec des valeurs de courant plus faibles**.**

Par la suite, la courbe coupe l'axe des potentiels à la valeur de $-0.312\,V/AgAgCl$, correspondant au potentiel d'équilibre réversible du couple $Cu(II)/Cu$. Ce potentiel peut être calculé à partir de la loi de Nernst **.**

Un pic de dissolution anodique apparaît à $0.05\,V/AgAgCl$ mettant en évidence le dépôt de cuivre durant la polarisation cathodique (aller et retour)**.**

III.1.1.2. Cinétique d'électrodéposition du zinc

La figure **III.2** montre un voltammogramme de l'oxydo-réduction du zinc sur CV dans le bain **n°2** contenant le sel de sulfate de zinc (II), tracé avec les mêmes conditions que celui du cuivre**.**

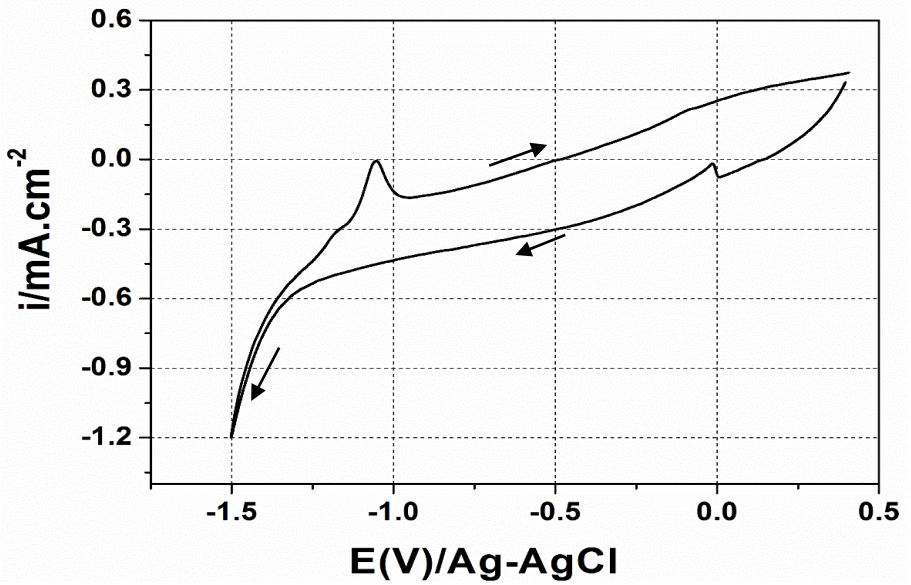


***Fig. III.2 : V**oltammogramme du zinc dans le bain sulfate n°2 de pH=6, V_b=20mV.s^{-1}, ω = 250 rpm.*

En partant du potentiel d'abandon ($-0.02\,V/AgAgCl$) en direction des potentiels plus négatifs (cathodiques), une augmentation du courant cathodique est enregistrée correspondant à la réduction de l'espèce électro-active (Zn^{2+}), jusqu'à un potentiel d'environ -1.2V/Ag-AgCl, à partir duquel nous notons une augmentation importante du courant cathodique, correspondant à la décharge du proton sur le zinc en parallèle avec l'électrodéposition du zinc selon les réactions suivantes **:**

$$\boldsymbol{Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Zn} \qquad \textbf{(Éq. III.3)}$$

$$\boldsymbol{2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-} \qquad \textbf{(Éq. III.4)}$$

Le balayage retour présente un pic à$-1.05V/AgAgCl$, correspondant probablement à une dissolution du zinc. On peut remarquer que l'intensité du pic de dissolution du zinc est au-dessous de zéro, ce qui peut être attribué à la forte contribution de la réduction de l'hydrogène sur une couche de zinc de très faible épaisseur, ce qui explique aussi l'absence de croisement avec la courbe aller**.**

Par la suite, la courbe coupe l'axe des potentiels à$-0.5V/AgAgCl$ correspondant au potentiel d'équilibre réversible du couple Zn(II)/Zn**.**

III.1.1.3. Cinétique d'électrodéposition du système Cu-Zn

La détermination des conditions d'électrolyse du cuivre puis du zinc nous a permis de co déposer les deux métaux en alliage à partir d'un seul bain (bain n°3 du tableau **II.1**) contenant à la fois les sels de sulfate de cuivre et de zinc en plus du complexant citrate trisodique.

La figure **III.3** présente le voltammogramme du système CuZn sur Cv, tracé à la vitesse de rotation de l'électrode de 250 rpm et à la vitesse de balayage du potentiel de $20mV/s$.

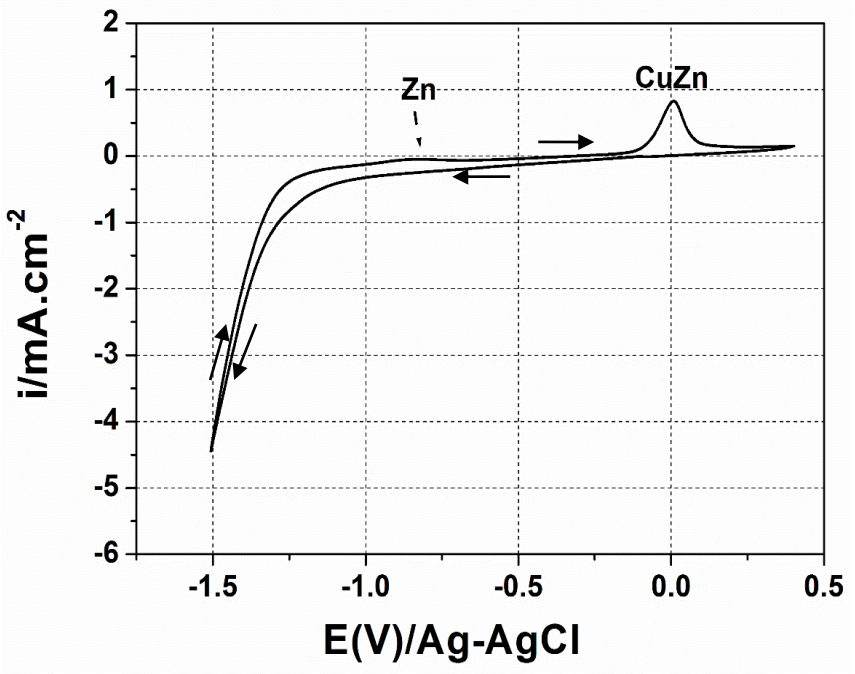


Fig. III.3 : V*oltammogramme de l'oxydo-réduction de CuZn en milieu sulfate de pH=6, V_b=20mV.s^{-1}, ω = 250 rpm*

Lors du balayage aller à partir du potentiel libre ($0.02\ V/AgAgCl$) vers les potentiels les plus négatifs, une légère augmentation du courant cathodique associée au palier de courant de la courbe i(E) qui traduit la réduction du cuivre et du zinc**.**

A partir de$-1.2\ V/AgAgCl$, on note une augmentation significative du courant qui peut être attribuée simultanément à la réaction de décharge des ions métalliques, Cu^{2+} et Zn^{2+}, et à l'évolution de l'hydrogène. Au balayage retour deux pics de dissolution sont observés. Le premier pic à$-0.9\ V/AgAgCl$ est lié à la dissolution préférentielle (ou sélective) du zinc laissant une surface riche en cuivre. Puis pour des tensions supérieures à $-0.05\ V/AgAgCl$ le courant anodique augmente rapidement indiquant une dissolution et l'apparition du deuxième pic à un potentiel de $0\ V/AgAgCl$. Ce pic apparait à un potentiel proche de celui du cuivre, mais un peu plus cathodique avec un courant de pic légèrement plus élevé par rapport à celui du cuivre d'où son attribution à la dissolution de l'alliage CuZn**.**

III.1.1.4. Influence de la borne cathodique

Pour mettre en évidence l'effet de l'étendue cathodique sur la cinétique d'électrodéposition de CuZn, nous avons effectué une série de mesures voltampérométriques sur CV à différentes valeurs de la borne cathodique avec les mêmes conditions de vitesse de rotation et de balayage que précédemment. Les résultats sont présentés sur la figure (III.4).

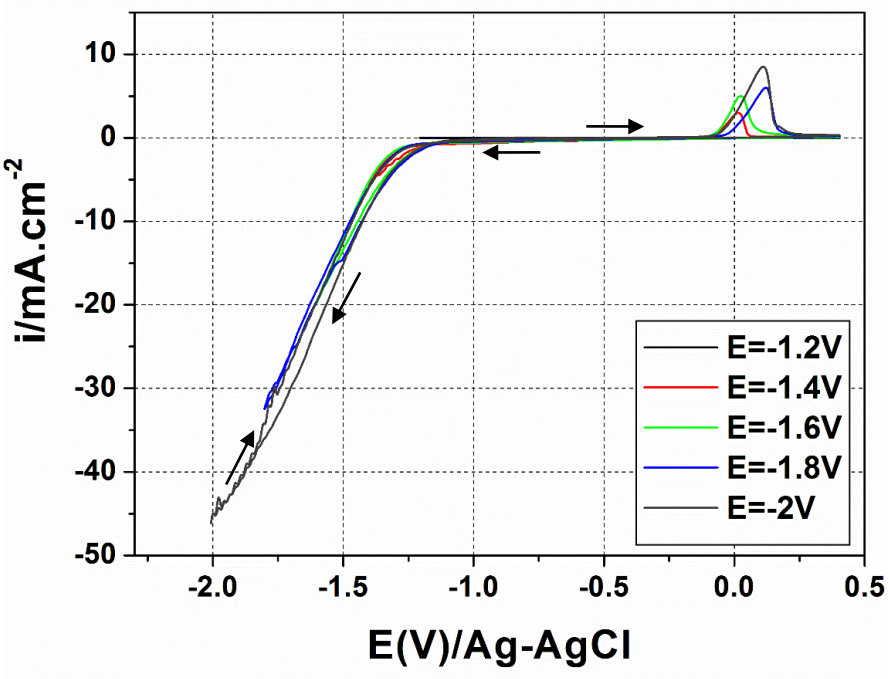


Fig. III.4 : *Influence de la borne cathodique sur les voltammogrammes du Cu-Zn dans un bain sulfate, à 250 rpm et à 20mV/s^{-1}.*

En partant du potentiel d'abandon, ($E_{eq} = -0.018\,V/AgAgCl$) dans le sens des potentiels négatifs (cathodiques), on enregistre une augmentation brutale du courant à partir de$-1.2\,V/AgAgCl$ ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la décharge du proton en parallèle avec la Co-déposition de Cu et du Zn**.**

Au balayage retour, nous avons remarqué que plus le potentiel imposé est négatif, plus l'intensité et l'air du pic de dissolution anodique de CuZn sont importants. Les E_{pic} deviennent plus anodiques en augmentant l'étendue cathodique. Ce qui peut être expliqué par l'augmentation de la quantité de matière déposée et le pourcentage en poids de cuivre.

D'autre part des fluctuations sont observées sur les courbes à des potentiels plus cathodiques($-1.8\,et\,-2\,V/AgAgCl$), et qui sont dues à la forte décharge des ions H^+ **[Dahm02].**

III.1.1.5. Influence de la vitesse de balayage

Pour voir l'effet de la vitesse de balayage sur la cinétique d'électrodéposition du système CuZn, on a effectué une série de mesures voltamétriques à différentes vitesses sur l'embout en carbone vitreux. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure (**III.5).**

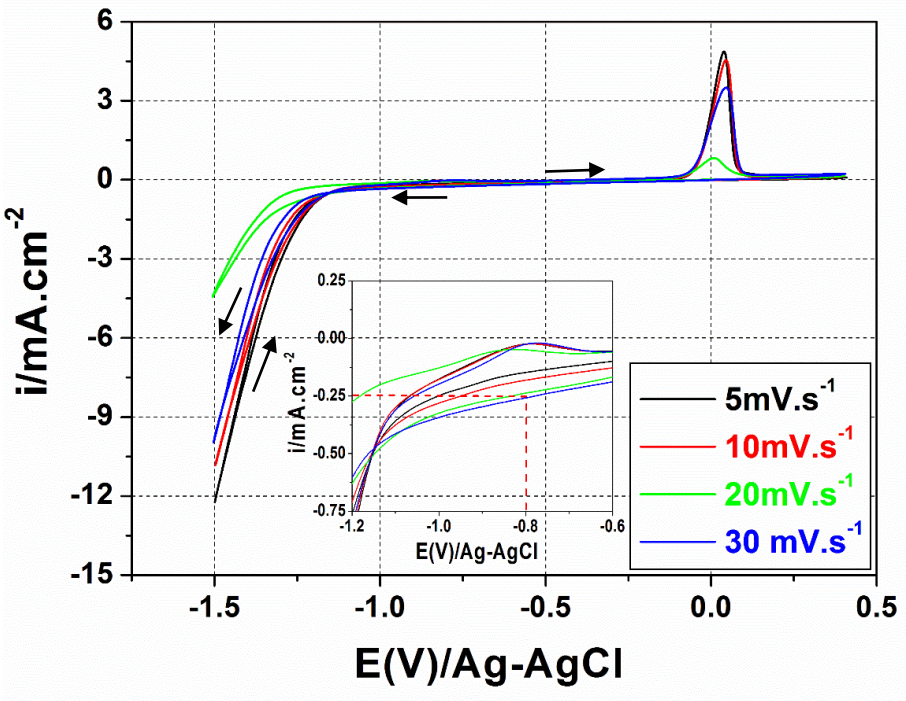
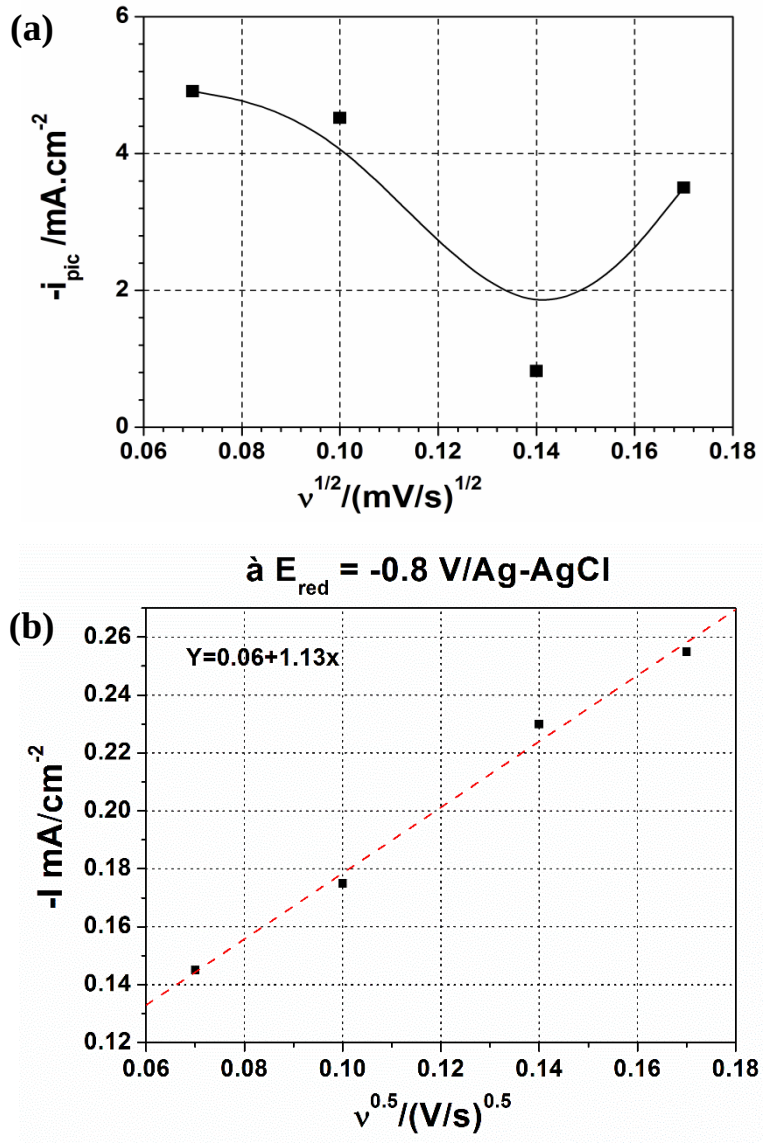


Fig. III.5 : *Influence de la vitesse de balayage sur la cinétique de dépôt de Cu-Zn en milieu sulfate, à 250 rpm.*

On remarque que l'intensité du pic de dissolution du dépôt diminue avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'aux vitesses de balayage élevées le temps du tracé est court ce qui fait que les ions métalliques Cu^{2+} et Zn^{2+}n'ont pas eu le temps nécessaire pour se déposer ou encore par le fait qu'a vitesse de balayage en potentiel plus faible, les réactions ont plus de temps pour atteindre un équilibre**.**

L'exploitation des paramètres caractéristiques du voltammogramme tel que ($\mathbf{I_{pic}}$) en fonction de la vitesse de balayage permet de distinguer le comportement redox au niveau de l'électrode. La figure (**III.6**) présente la variation du courant de pic de dissolution avec la racine carrée de la vitesse de balayage**.**



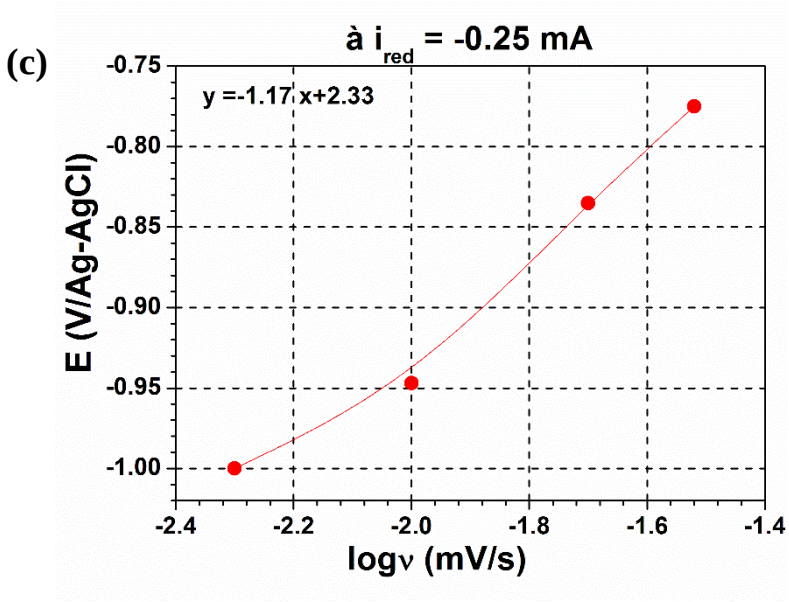


Fig. III.6 : *Variation du courant du pic anodique (**a**), du courant de réduction à -0.8 V/Ag-AgCl (**b**) et du potentiel cathodique (**c**) à -0.25 mA.cm^{-2}en fonction de la vitesse du balayage.*

D'après l'équation de **Randles-Sevcik**, le courant du pic est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel **:**

$$i_p = 2.687 \times 10^5 \, n^{3/2} \, SCD^{1/2} \, V^{1/2} \qquad \textbf{(Éq. III.5)}$$

avec ;

$\boldsymbol{I_{pic}}$ **:** Courant maximum du pic

$\boldsymbol{n}$: Nombre d'électrons qui apparaît dans la demi-réaction du couple Red/Ox

$\boldsymbol{A}$: Aire de l'électrode de travail (cm^2)

$\boldsymbol{D}$: Coefficient de diffusion de l'espèce active (cm^2/sec)

$\boldsymbol{C}$: Concentration de l'espèce active (mol/cm^3)

$\boldsymbol{V}$: Vitesse de balayage du potentiel (V/sec)

Le tracé de $i_p$en fonction de $v^{½}$ (**Fig. III.6.a**) au potentiel de pic (Ep) est une courbe dont la cavité est tournée vers l'axe des intensités du courant, ce qui indique un mécanisme de transfert de charge à l'électrode qui est affecté par un processus d'adsorption **[Bena10].**

Par ailleurs, le potentiel est indépendant de la vitesse de balayage**.**

Cependant le tracé du courant cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage a $-0.8V/AgAgCl$ $i_c = f\,(v^{½})$ **(Fig. III.6.b)**, est une droite qui ne passe pas par l'origine. Ce qui implique une réaction à l'électrode à ce potentiel qui s'effectue par un mécanisme de transfert de charge accompagné du transport de masse (régime mixte).En plus

le tracé du potentiel cathodique (avant la chute brutale du courant, c.-à-d., avant -1.2 V) $E = f(\log V)$est une courbe, ce qui implique que le processus est semi rapide **[Bena10].**

III.1.1.6. Calcul du rendement

La figure **III.7** présente l'évolution du rendement de l'électrodéposition du système CuZn dans le bain aux sulfates**.**

La quantification de la valeur du rendement a été estimée par la voltammètrie cyclique et par intégration des courants anodiques et cathodiques par rapport au temps.

D'une manière générale la quantité de charge est donnée par la relation **:**

$$Q = \int I.t \qquad \textbf{(Éq. III.6)}$$

Le rendement est donc calculé par le rapport des charges anodiques et cathodiques**.**

$$R\ (\%) = \frac{Q_{anodique}}{Q_{cathodique}} \times 100 \qquad \textbf{(Éq. III.7)}$$

$\mathbf{Q_c}$ est la charge totale qui a servi aux réactions de réduction des ions Cu^{2+}, Zn^{2+} et H^+ de courant total $\boldsymbol{i_T = i_{Cu} + i_{Zn} + i_{H_2}}$**.**

$\mathbf{Q_a}$ est la charge qui a servi uniquement à la réaction de dissolution du dépôt Cu-Zn, c.-à-d. $\boldsymbol{i_a = i_{Cu} + i_{Zn}}$ **.**

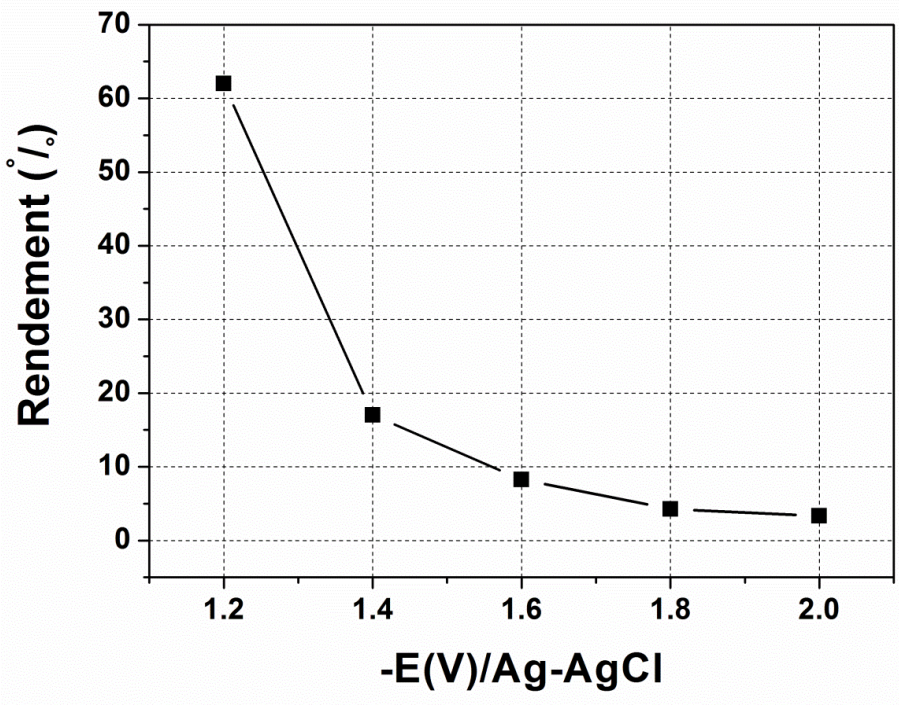


Fig. III.7 : *Evolution du rendement de dépôt du CuZn en fonction de la borne cathodique dans le bain sulfate.*

Les résultats obtenus montrent que la valeur maximale du rendement (62%)est obtenue avec la borne cathodique de potentiel la plus faible $(-1.2\ V/AgAgCl)$. Cette valeur diminue

au fur et à mesure que le potentiel cathodique augmente (3.32% pour la borne $-2\,V/AgAgCl$), ce qui est prévisible du fait que la réaction parasite de réduction de l'hydrogène est prédominante aux potentiels plus cathodiques**.**

III.1.1.7. Chronoamperométrie de dépôt

Le tracé des courbes chronoampérommétriques en fonction du potentiel d'électrodéposition dans le bain sulfate, est représenté sur la figure ci-dessous **:**

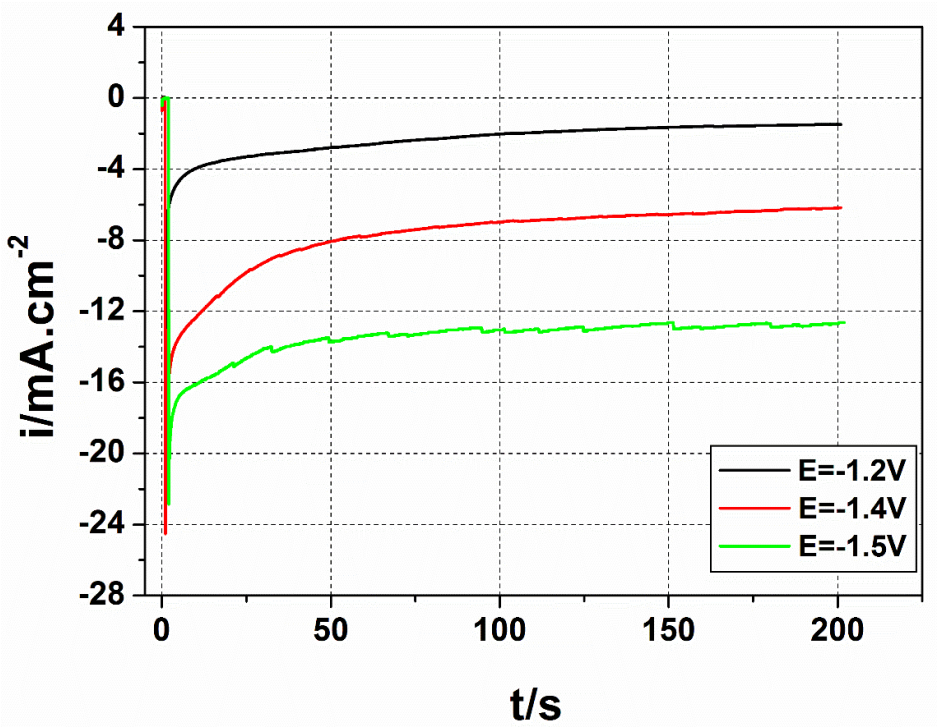


Fig. III.8 : *Chronoamperommétrie du dépôt de Cu-Zn sur l'acier à différentes valeurs du potentiel d'électrodéposition à partir du bain sulfate*

Toutes les courbes chronoampérometriques montrent le même comportement, initialement elles commencent par une diminution du courant qui correspond à la décharge de la double couche électrique, suivi d'une augmentation du courant qui peut être attribuée à la formation et à la croissance des premiers germes sur le substrat ; en fin le courant atteint l'état stationnaire dû au processus de diffusion**.**

On remarque aussi que le courant est plus stable notamment à un potentiel égal à $-1.2\,V/AgAgCl$ par rapport à celui obtenu à $-1.5\,V/AgAgCl$; valeur à laquelle des fluctuations sont observées et elles sont dues à une forte décharge des ions H^+. Lorsque le potentiel de dépôt est plus cathodique, le courant enregistré devient plus important ce qui peut s'expliquer par le fait que la vitesse de dépôt augmente ainsi que la quantité de matière déposée (en masse et en épaisseur)**.**

III.1.2. Bain chlorure

III.1.2.1. Cinétique d'électrodéposition du cuivre

La cinétique électrochimique de dépôt du cuivre a été réalisée par voltammétrie cyclique sur CV de l'électrode à disque tournant (EDT) dans le bain citrate contenant le sel de chlorure de cuivre (II) (Fig. **III.9**). La vitesse de rotation est fixée à $250rpm$ et celle du balayage en potentiel à $20mV/s$ **.**

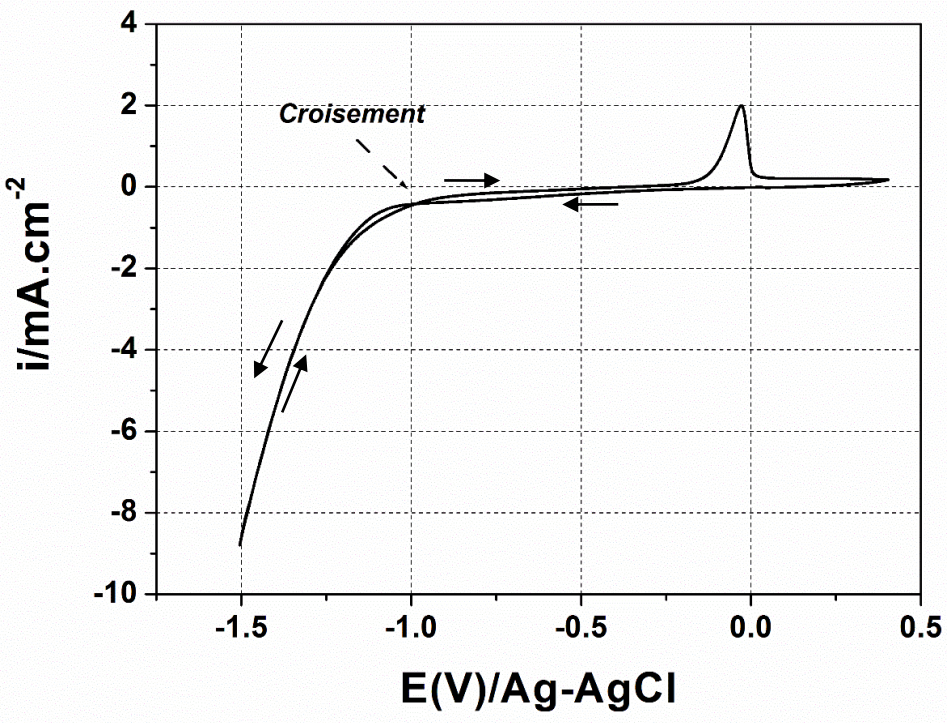


Fig. III.9 : *Voltammogramme de l'oxydo-réduction du cuivre dans un bain chlorure de pH=6,v_b=20mV.s^{-1}, ω = 250 rpm.*

En partant du potentiel à circuit couvert ($-0.02V/AgAgCl$) en direction des potentiels cathodiques les plus négatifs, un palier de courant limite est enregistré jusqu'à un potentiel de $-1V/AgAgCl$, où nous notons une augmentation importante du courant cathodique, correspondant à la réaction d'évolution de l'hydrogène sur le dépôt de cuivre, en parallèle à la réaction de réduction des ions Cu(II)**.**

Lors du balayage retour, un croisement est observé à $-1V/AgAgCl$, formant une boucle de germination qui montre que le dépôt métallique se produit directement par une germination tridimensionnelle (3D) **[Soto98].** Un pic de dissolution anodique apparaît à$-0.04V/AgAgCl$, correspondant à la réaction d'oxydation de la couche de cuivre qui s'est déposée ($Cu \rightarrow Cu^{2+}$)**.**

III.1.2.2. Cinétique d'électrodéposition du zinc

La figure **III.10** présente le voltammogramme de l'oxydo-réduction du zinc en milieu citrate contenant le chlorure de zinc (II) (Tableau **II.2**).

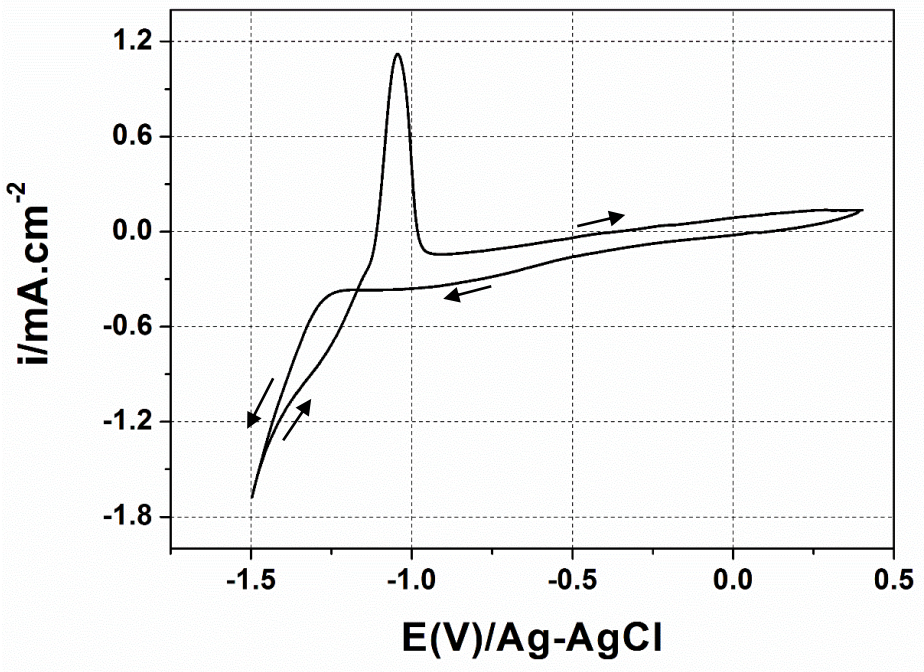


Fig. III.10 : *Voltammogramme de l'oxydo-réduction du zinc dans un bain chlorure, pH= 6, v_b=20mV.s^{-1}, ω = 250 rpm.*

A partir du potentiel en circuit ouvert($E_{eq} = 0.06\,V/AgAgCl$), et en allant vers des potentiels plus cathodiques, on enregistre un palier de courant limite de réduction du zinc(II), ayant la valeur de $-0.075mA$. Ce palier s'étend jusqu'à $-1.25\,V/AgAgCl$, valeur à partir de laquelle on note une augmentation rapide du courant attribuée à la réduction des ions métalliques Zn^{2+} alliée à la réduction du proton H^+ **[Sova06].**

Au balayage retour on note un croisement avec la courbe aller (boucle de germination), contrairement au milieu sulfate, ce qui signifie que l'électrodéposition du zinc s'effectue plus facilement sur le dépôt de zinc formé à l'aller**.**

Par la suite le courant devient anodique à $-1.15\,V/AgAgCl$, valeur représentant le potentiel réversible du couple Zn(II)/Zn dans ce milieu. On note également l'existence d'un pic de dissolution anodique du zinc à $-1.05\,V/AgAgCl$, (absent en milieu sulfate), ce qui confirme la formation du dépôt de zinc durant le balayage cathodique (aller et retour) **[Mend09].**

III.1.2.3. Cinétique d'électrodéposition du système CuZn

La figure **III.11** présente un voltammogramme de CuZn dans le bain citrate contenant à la fois les sels de chlorure de zinc (II) et de chlorure de cuivre (II) (bain **n°3** du tableau **II.2**). La vitesse de rotation de l'électrode est toujours fixée à $250\,rpm$ et la vitesse du balayage du potentiel à $20\,mV/s$.

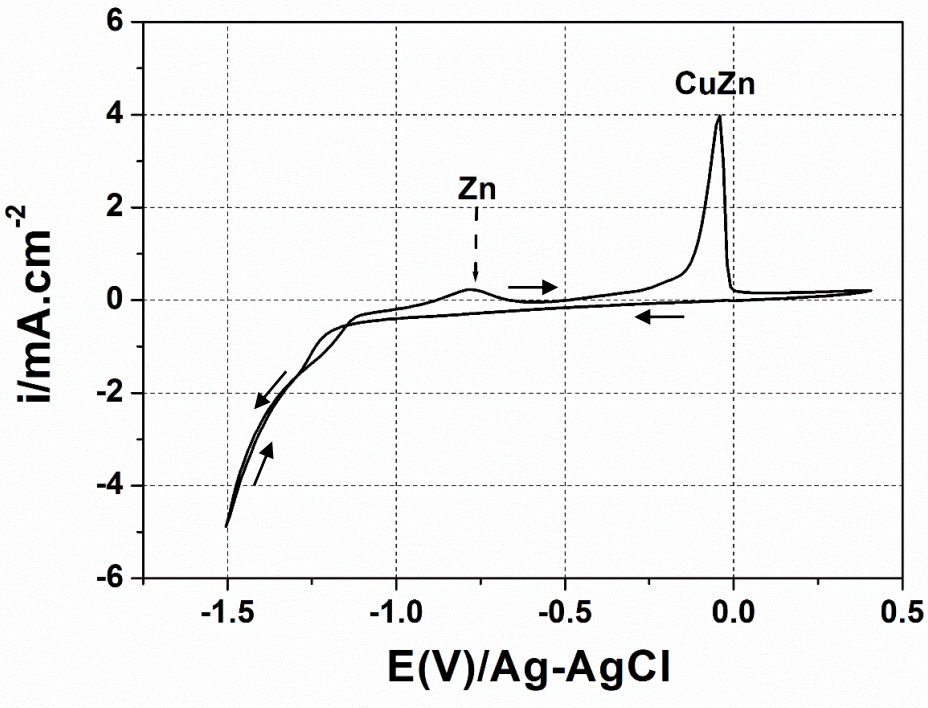


Fig. III.11 : *Voltammogramme d'oxydo-réduction du CuZn dans un bain chlorure de pH=6,* v_b*=20mV.*S^{-1}*,*ω *= 250rpm.*

En partant du potentiel de circuit ouvert($-0.02\,V/AgAgCl$), une légère variation du courant est observée jusqu'à un potentiel de $-1.2V/AgAgCl$, qui correspond à la réduction de cuivre, et de zinc. Au-delà de $-1.2\,V/AgAgCl$, une augmentation importante du courant correspond probablement à la décharge des ions Cu^{2+}, Zn^{+2} et H^{+}.

Lors du balayage retour deux pics de dissolution sont observés. Le premier pic est observé à$-0.8V/AgAgCl$ et correspond à la dissolution du zinc avec une intensité plus faible que celle du zinc seul. Ceci peut être attribué à l'inhibition des sites actifs par le cuivre qui s'est déposé en premier à des potentiels plus anodiques. Le deuxième pic qui apparait à $-0.1\,V/AgAgCl$ est attribué à la dissolution de l'alliage CuZn, et qui est plus proche que celui du cuivre seul ce qui est probablement dû à la dissolution sélective du zinc, laissant une couche de dépôt poreux plus riche en cuivre.

III.1.2.4. Influence de la borne cathodique

L'effet de la borne cathodique sur la cinétique d'électrodéposition de CuZn dans un bain chlorure a été également étudiée sur un embout en carbone vitreux de l'électrode à disque tournant (EDT). La vitesse de rotation est fixée à $250tpm$ avec une vitesse de balayage en potentiel de 20mV.s^{-1}. La figure **III.12** regroupe les voltammogrammes obtenus à différentes valeurs de la borne cathodique**.**

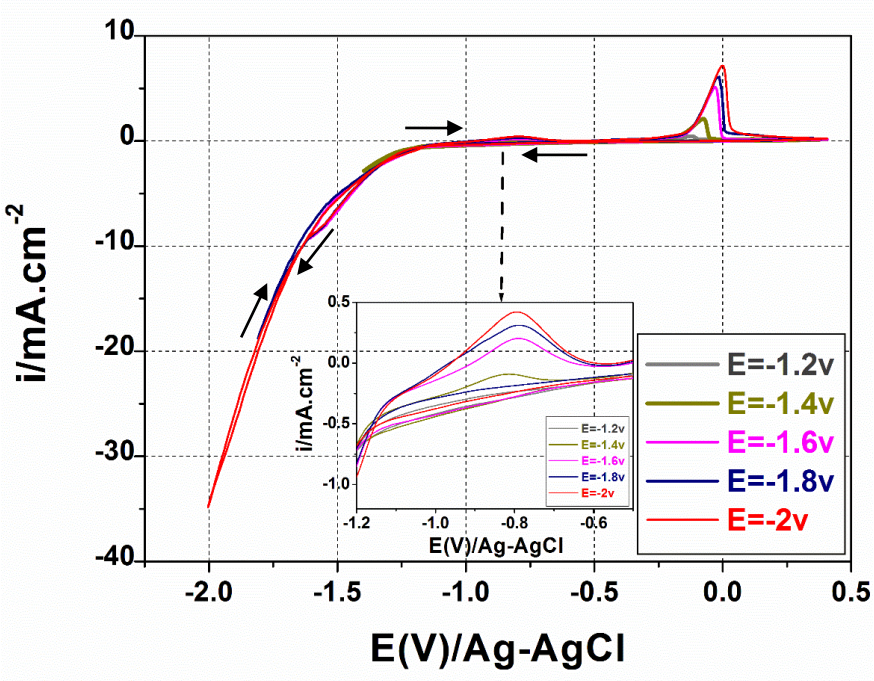


Fig. III.12 : *Influence de la borne cathodique sur les voltammogrammes du CuZn dans un bain chlorure, v_b=20mV.s^{-1}, ω = 250 rpm.*

L'effet de la borne cathodique sur la cinétique électrochimique de dépôt de l'alliage CuZn se traduit essentiellement par une augmentation du courant cathodique qui est attribuée à la fois à l'augmentation de la décharge des ions H^+ et à la réduction des ions métalliques (Cu^{2+},Zn^{2+}). On peut noter aussi l'augmentation de l'intensité des pics de dissolution avec l'augmentation de l'étendue cathodique, ce qui renforce l'hypothèse précédente**.**

L'augmentation de i_{pic1} avec E_{pic1} constant traduit une augmentation de la quantité de zinc déposée. Pour le pic 2, l'augmentation de i_{pic2} et l'anoblissement de E_{pic2} peut être lié à l'augmentation de la quantité de dépôt avec une augmentation du pourcentage en cuivre dans l'alliage**.**

III.1.2.5. Calcul du rendement

La figure **III.13** traduit l'effet de l'étendue cathodique sur le rendement de l'électrodéposition du système CuZn à partir du bain chlorure**.**

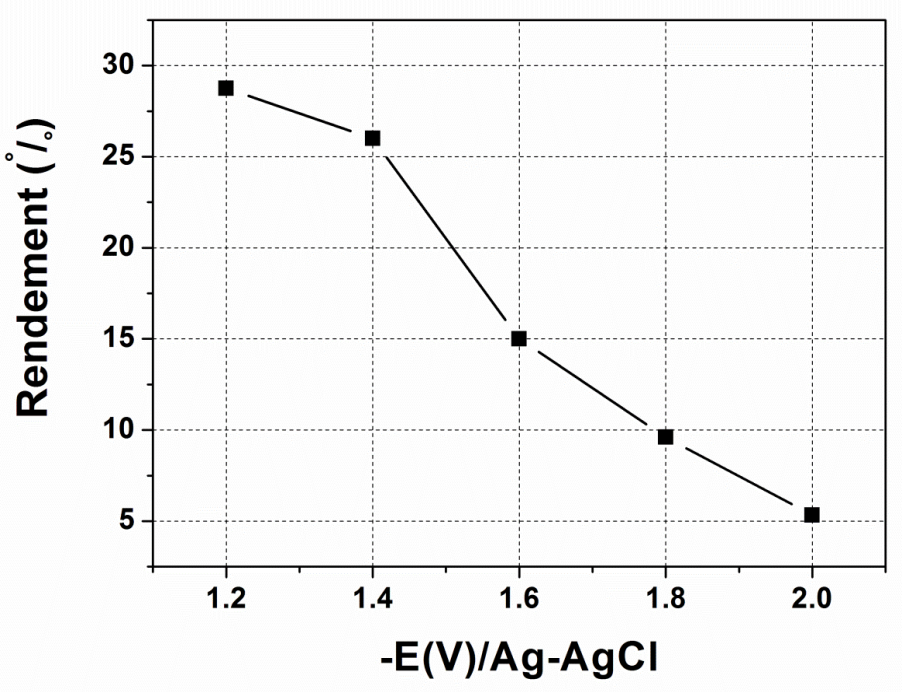


Fig. III.13 : *Evolution du rendement de dépôt de Cu-Zn en fonction de la borne cathodique dans le bain chlorure.*

Le calcul du rendement de dépôt pour les différentes bornes cathodiques a été déterminé de la même manière que pour le bain sulfate**.**

Les résultats indiquent qu'un meilleur rendement (28.75%) est obtenu à $-1.2\ V/AgAgCl$. D'autre part on peut observer une diminution du rendement avec la borne cathodique jusqu'à une valeur de (5.33%) obtenu à $-2\ V/AgAgCl$, ce qui peut être expliqué par la forte contribution de la réaction d'évolution de l'hydrogène au courant cathodique total**.**

III.1.2.6. Influence de la vitesse du balayage

L'effet de la vitesse du balayage sur la cinétique de l'électrodéposition du système CuZn a également été étudiée dans le bain chlorure (Fig.**III.14**). La vitesse de rotation de l'électrode est fixée à $250\ rpm$ et la borne cathodique a $-1.5\ V/AgAgCl$.

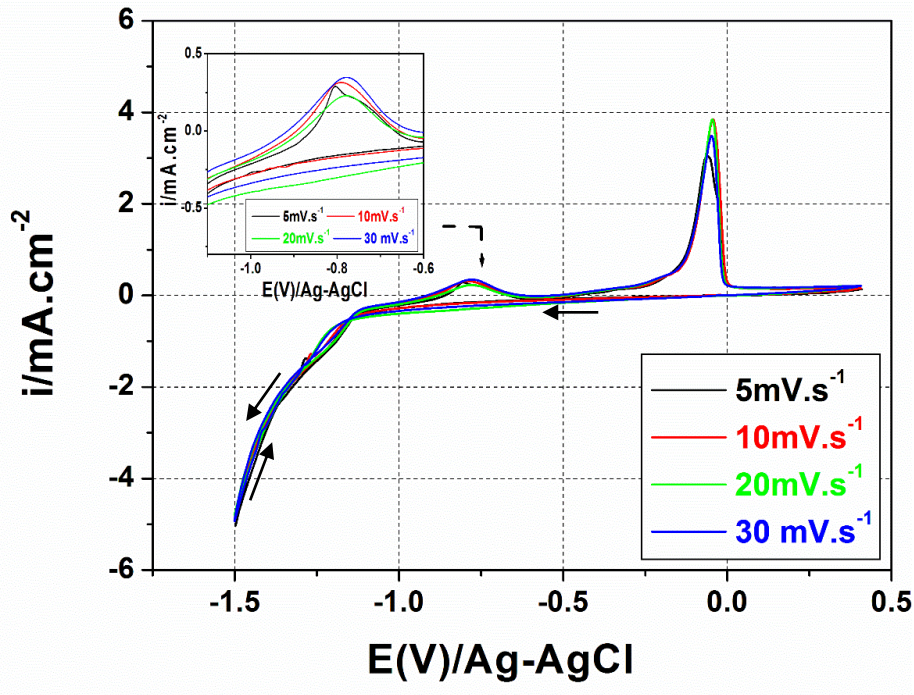
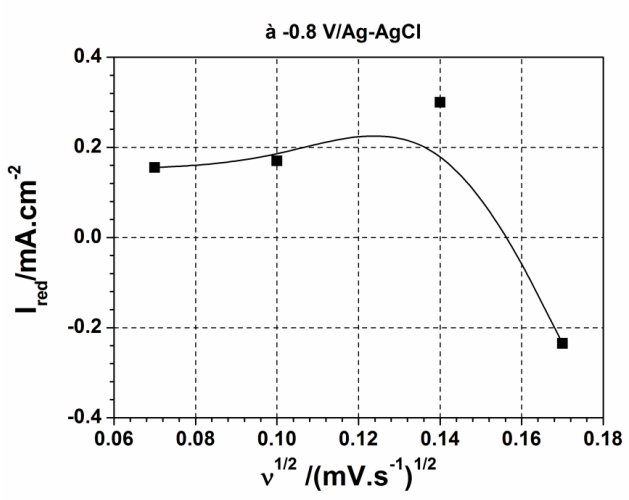


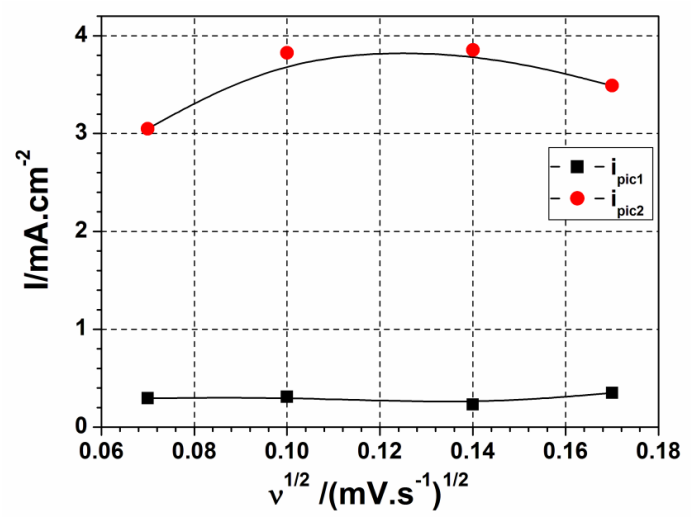
Fig. III.14 : *Influence de la vitesse de balayage sur la cinétique de dépôt de CuZn à partir du bain chlorure, ω = 250 tpm.*

L'évolution du courant cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel renseigne sur le mécanisme de réduction. On voit bien sur la Fig. **III.15.a** que le tracé est une droite qui coupe l'axe des courants a une valeur proche de -0.03mA dont la expliqué par un processus mixte diffusion-transfert de charge dans le processus cathodique à l'électrode**.**

Du coté anodique, le premier pic attribué au zinc est indépendant de la vitesse de balayage. Cependant le second pic attribué au dépôt de CuZn tracé en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage(Fig. **III.15**), présente une courbe dont la cavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage ce qui indique un mécanisme comportant une réaction chimique associée au transfert de charge **[Bena10]** dans le processus anodique**.**



(a)



(b)

Fig. III.15 : *Variation du courant de réduction à -0.8 V/Ag-AgCl (a) et des pics anodiques(b) en fonction de la vitesse du balayage.*

III.1.2.7. Chronoamperommétrie de dépôt

La figure **III.16** présente le tracé des courbes chronoampérommétriques en fonction du potentiel cathodique imposé durant 200 s à l'électrode en acier dans le bain chlorure**.**

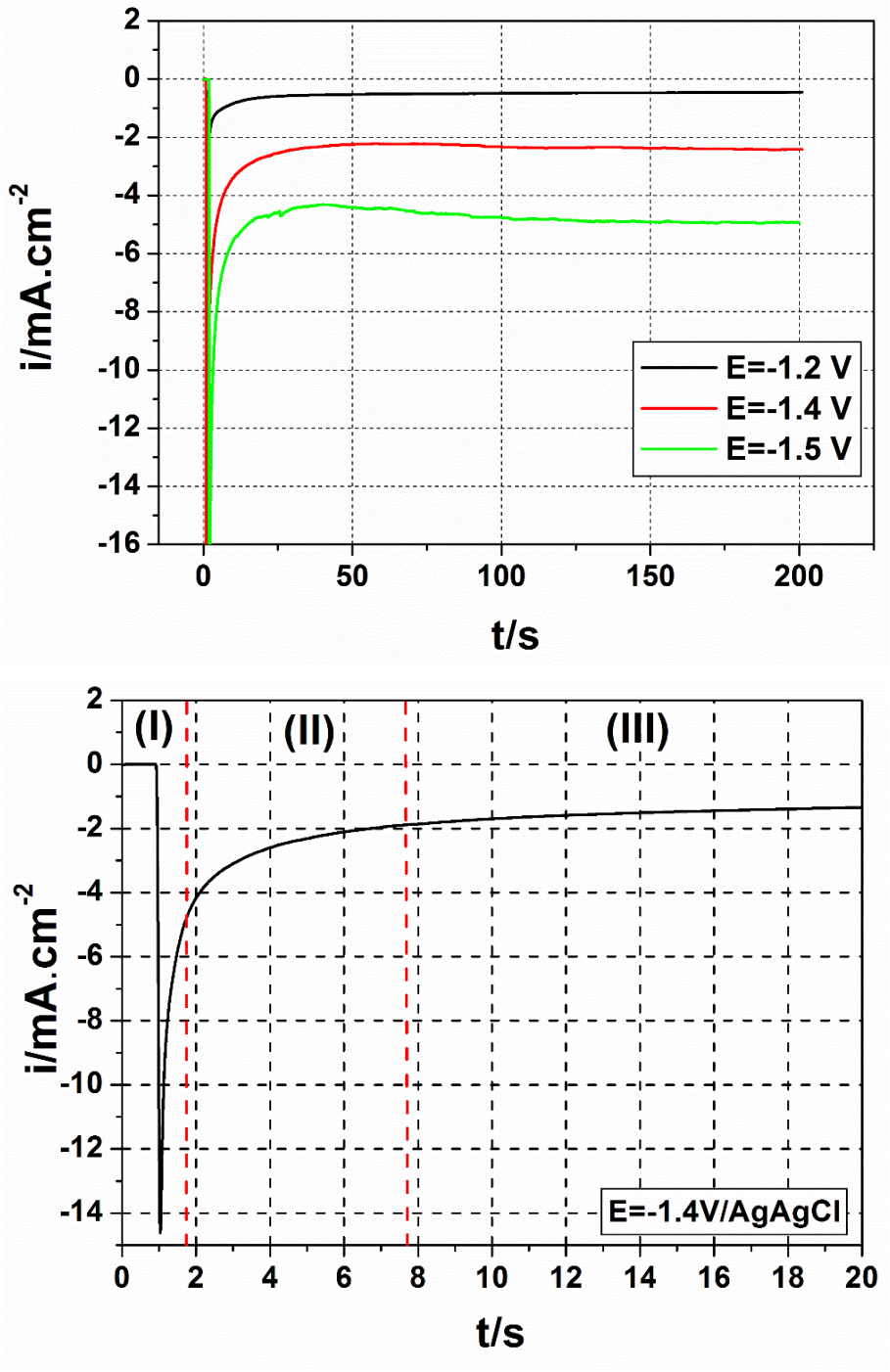


Fig. III.16 : *Chronoamperommétrie de dépôt du Cu-Zn à différents potentiels d'électrodéposition.*

Toutes les courbes chronoampérommetriques montrent la même allure. Cette forme est obtenue lorsqu'il y a un phénomène de germination et de croissance des germes**.**

Nous pouvons observer trois différentes régions **:**

- **Région (I)** : un pic de courant correspondant à la décharge de la double couche électrique ainsi qu'à la formation des premiers germes. L'évolution du phénomène se fait en un temps très court de l'ordre de quelques millisecondes

- **Région (II)** : une diminution du courant cathodique qui peut être attribuée à la formation et à la croissance des germes et leur recouvrement, le temps de cette région est appelé, ***temps d'induction***. L'exploitation de cette partie permet de déterminer les lois cinétiques de germination
- **Région (III)** : le courant devient indépendant du temps correspondant au courant limite imposé par le processus de diffusion des ions, étape limitante pour la réaction de croissance **[Feki13]** (eq de Cottrell)

$$\boldsymbol{i(t) = \frac{nFCD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}} \qquad \textbf{(Éq. III.8)}$$

où,

$\boldsymbol{C}$: La concentration des espèces électro-actives,

$\boldsymbol{F}$: La constante de Faraday,

$\boldsymbol{D}$ Le coefficient de diffusion des espèces électro-actives.

On peut noter également une augmentation du courant avec la valeur du potentiel imposé, qui peut se traduire simultanément par l'augmentation de la vitesse de dépôt et la contribution de la réaction de réduction de l'hydrogène qui devient plus importante à des potentiels plus cathodiques**.**

A $-1.4\,V/AgAgCl$ la densité de courant est deux fois plus grande que pour le dépôt réalisé à $-1.2\,V/AgAgCl$; le dépôt est nettement plus important, comme l'a montré la caractérisation de la morphologie un peu plus Loin**.**

III.1.3. Etude comparative des deux bains

III.1.3.1. Etude voltammétrique

Pour une meilleure compréhension et interprétation des différents résultats obtenus dans les deux bains, nous avons comparé les différents résultats obtenus pour chaque élément métallique seul par la suite les résultats du bain complet (contenant les deux ions métalliques)**.** La figure **III.17** montre la superposition des voltamogrammes cycliques du cuivre seul puis du zinc seul obtenus dans les deux bains pour une même borne cathodique $(-1.5\,V/AgAgCl)$.

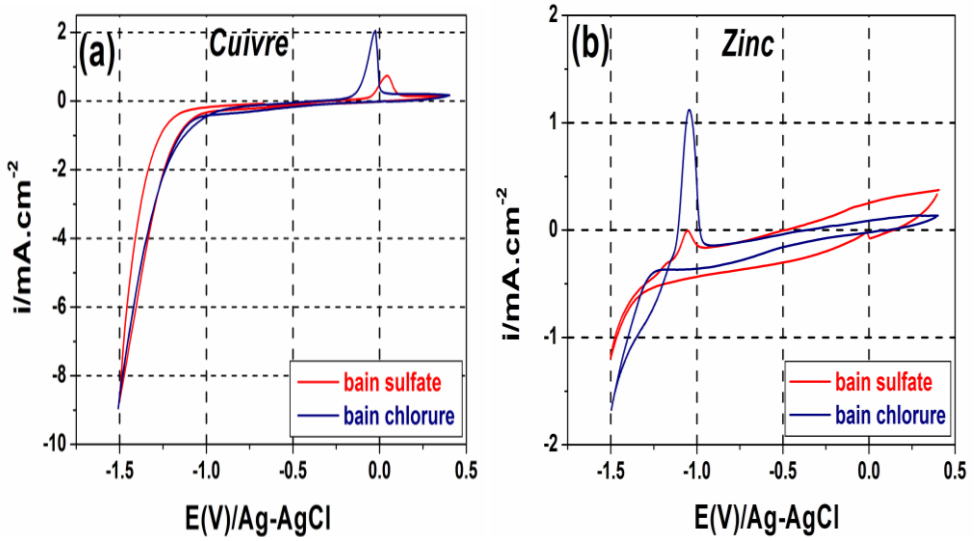


Fig. III.17 : *Voltammogrammes du cuivre (a) et du zinc (b) dans les deux bains, v_b =20 mV.s^{-1}*

La comparaison entre les deux milieux montre des pics anodiques apparaissant au même potentiel mais avec des valeurs de courants plus élevées en présence des chlorures, ce qui peut être attribué à la réaction parasite de réduction de l'hydrogène dont la contribution est plus faible en milieu chlorure donnant ainsi une quantité plus importante de matière déposée. Le mécanisme de germination 3D est obtenu en milieu chlorure contrairement au sulfate ou les sites actifs sont occupés par l'hydrogène**.**

Le même constat pour le dépôt de l'alliage CuZn avec la même borne cathodique (Fig. **III.18.a**). Par contre pour une faible étendue cathodique (Fig. **III.18.b**) l'effet des deux anions (Cl^- et SO_4^{2-}) est presque comparable. Rappelant que la surtension de l'hydrogène déduite précédemment pour ce système, est de$-1.2\ V/AgAgCl$. Ceci renforce l'idée qu'en présence des chlorures la contribution de d'hydrogène est plus faible**.**

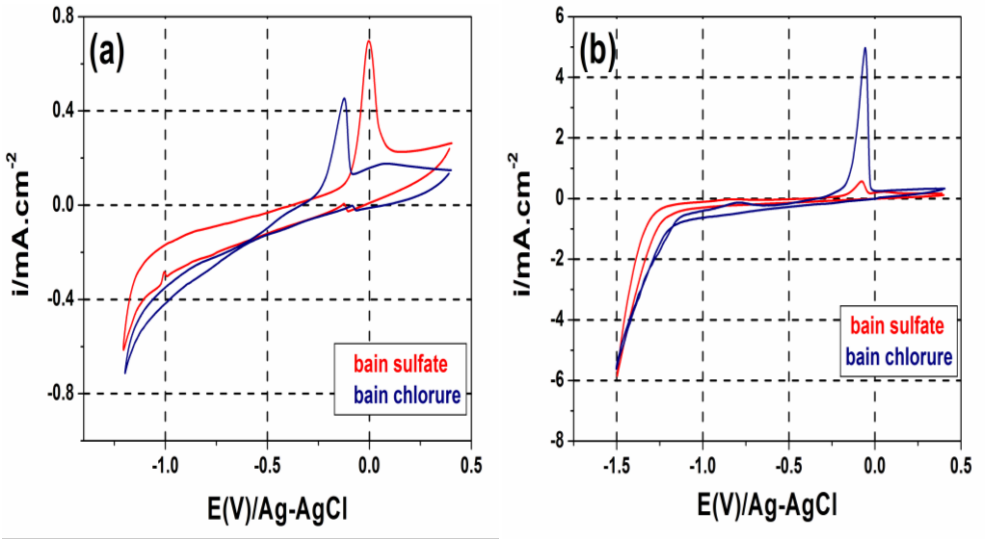


Fig. III.18 : *Voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du CuZn dans les deux bains, v_b=20mV.S^{-1}.*

(a) E = -1.2 V/Ag-AgCl, (b) E = -1.5 V/Ag-AgCl.

III.1.3.2. Evolution du rendement

La figure **III.19** présente la superposition des tracés du rendement en fonction de la borne cathodique obtenus dans les deux bains**.**

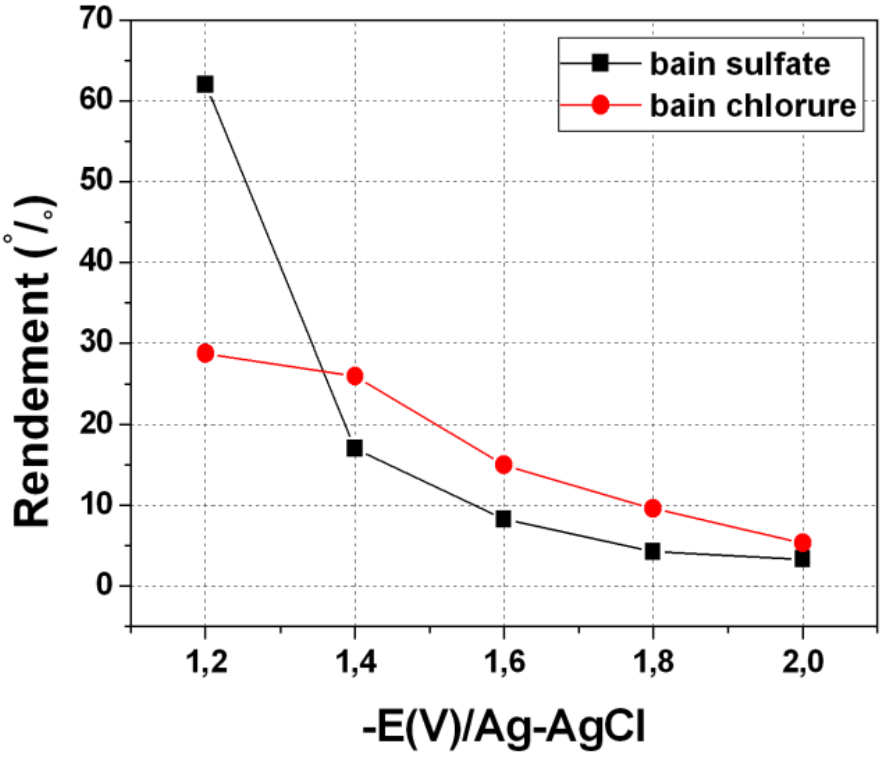


***Fig. III.19** : Evolution du rendement de dépôt du Cu-Zn en fonction de la borne cathodique dans les deux bains.*

La même évolution peut être observée pour chaque bain, une diminution du rendement avec la borne cathodique. Cependant, on peut constater que le rendement est plus élevé en milieu chlorure qu'en milieu sulfate. Selon Kim et al **[Kim03]** ceci est attribué à l'effet catalytique des chlorures et que le rendement élevé en milieu chlorure est le résultat d'un courant limite d'évolution de l'hydrogène plus faible en milieu chlorure comparé au bain sulfate. Ce qui peut expliquer nos résultats pour la borne cathodique de$-1.2\ V/AgAgCl$, valeur représentant la surtension de dégagement d'hydrogène d'après l'étude cinétique**.**

Selon Lowenheim **[Lewe74]** une fonction principale des ions chlorures est d'améliorer la dissolution anodique en diminuant la polarisation. En outre, les ions chlorure augmentent l'efficacité de la cathode, et la conductivité de l'électrolyte qui conduit à augmenter le pouvoir de pénétration**.**

III.1.3.3. Chronoamperommétrie de dépôt

La comparaison des courbes chronoamperommétriques des deux milieux à différents potentiel de dépôt, a été présentée sur la figure **III.20**, pour t = 200 s**.**

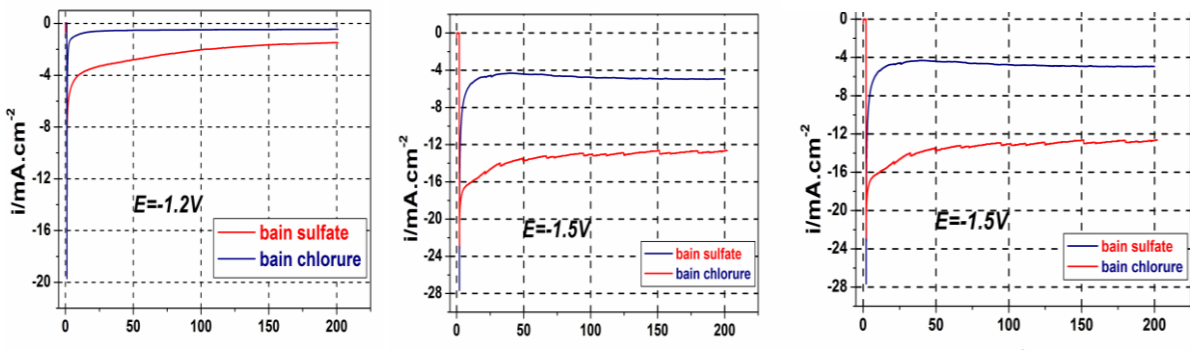


Fig. III.20 : *Chronoampérommétrie de dépôt de Cu-Zn à différents potentiels, t=200 s.*

La comparaison entre les transitoires obtenues dans les deux bains à différents potentiels de dépôt montre la même évolution. Le courant est plus important dans le bain sulfate quel que soit le potentiel appliqué. Cela a été attribué comme précédemment, à la forte décharge des ions H^+ dans le bain sulfate, ceci est en accord avec les valeurs de rendements à savoir un rendement plus important dans le bain chlorure**.**

III.3. Caractérisation morphologique du dépôt

Une étude morphologique in situ a été réalisée sur des couches minces de CuZn électro-déposées sur des substrats en acier à l'aide d'un microscope optique(**MO**) et d'un microscope électronique à balayage (**MEB**)**.**

III.3.1. Examen au Microscopie optique (MO)

La figure **III.21** montre l'effet du temps de dégazage et de polarisation sur la morphologie du dépôt de CuZn électro-déposé à$-1.4\ V/AgAgCl$**.**

Pour un temps de 10 min, les zones irisées des microscopies optiques sont probablement dues à une oxydation de l'acier ultérieurement au dépôt, lors du rinçage, ce qui prouve le caractère peu protecteur et poreux de ces films. Ce temps est jugé court, il n'y a pratiquement pas de film détecté comme le monte la photo (**a**)**.**

Ceci nous a poussé à augmenter le temps de déposition afin d'augmenter l'épaisseur du film. Pour un temps de 20 min (Fig. **III.21.b**) le dépôt est plus épais mais pour des temps plus longs que 20 min (30 min), le dépôt certes est plus épais et risque d'être plus craquelé (Fig. **III.22.e**)**.**

L'effet du temps de dégazage est aussi un paramètre qui influe sur la morphologie. Selon les photographies, prises au microscope optique et présentées sur la figure **III.21**, le dépôt de CuZn sur substrat en acier est meilleur (fin, compact, moins poreux et adhérent) après un dégazage de 1 heure (image **c et d**) que lorsque le dégazage est de 30 min (image **b**).

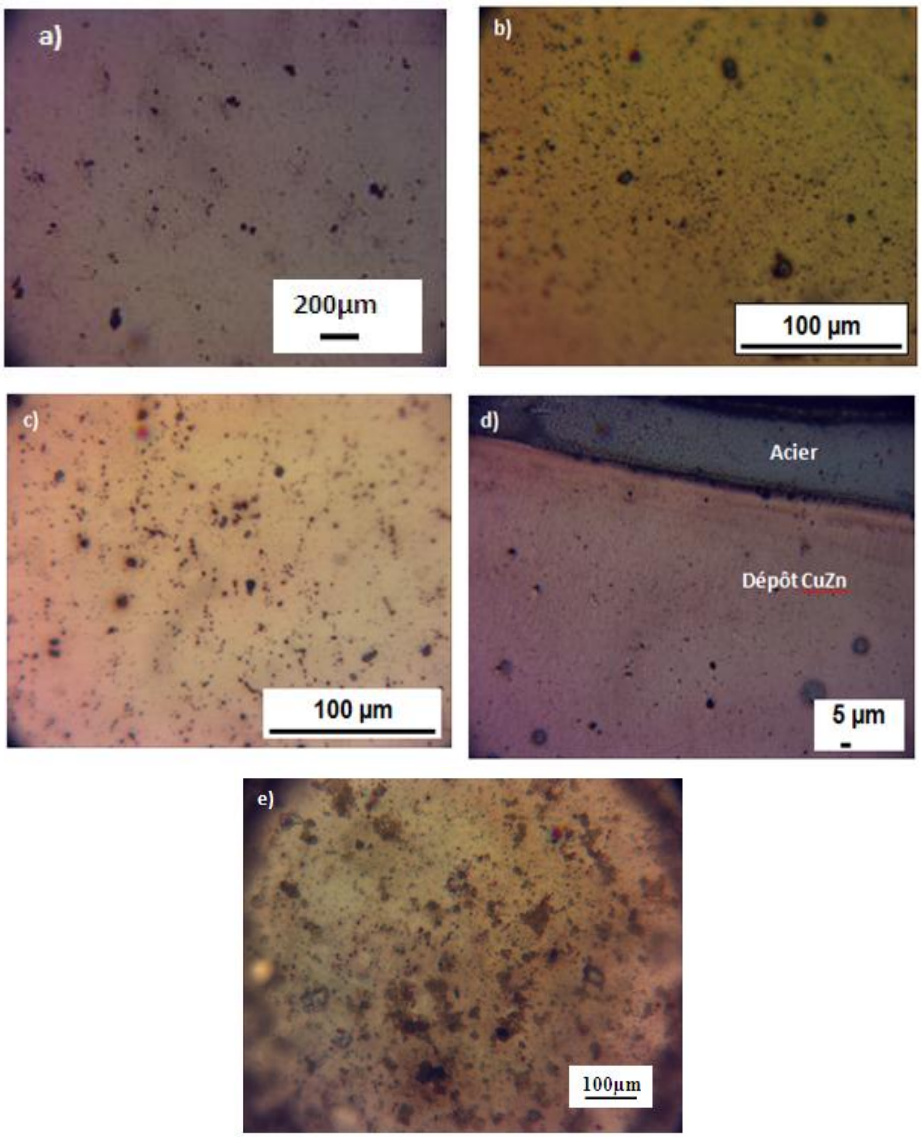


Fig. III.21 : *Photos optiques du dépôt CuZn sur l'acier à -1.4 V/Ag-AgCl et 10 min (a) et 20 min d'électrodéposition (b) et après 30 min et (c-d) 1 h de désaération, (e) à -1.4 V/Ag-AgCl et >20 min.*

Influence du substrat

Nous avons envisagé l'emploi d'un autre substrat : le graphite, pour lequel la surtension de dégagement de l'hydrogène est plus élevée afin d'améliorer la qualité et l'homogénéité des dépôts. La surtension varie selon la nature et l'état de surface du métal sur lequel se produit la réaction de dégagement de l'hydrogène. Aussi le dépôt sur le substrat en graphite est plus épais probablement dû à la surtension d'hydrogène plus élevée dans ce cas (Fig. **III.22).** La

couleur jaune dorée du dépôt est plus prononcée. En microscopie optique les taches noires sont le cuivre**.**

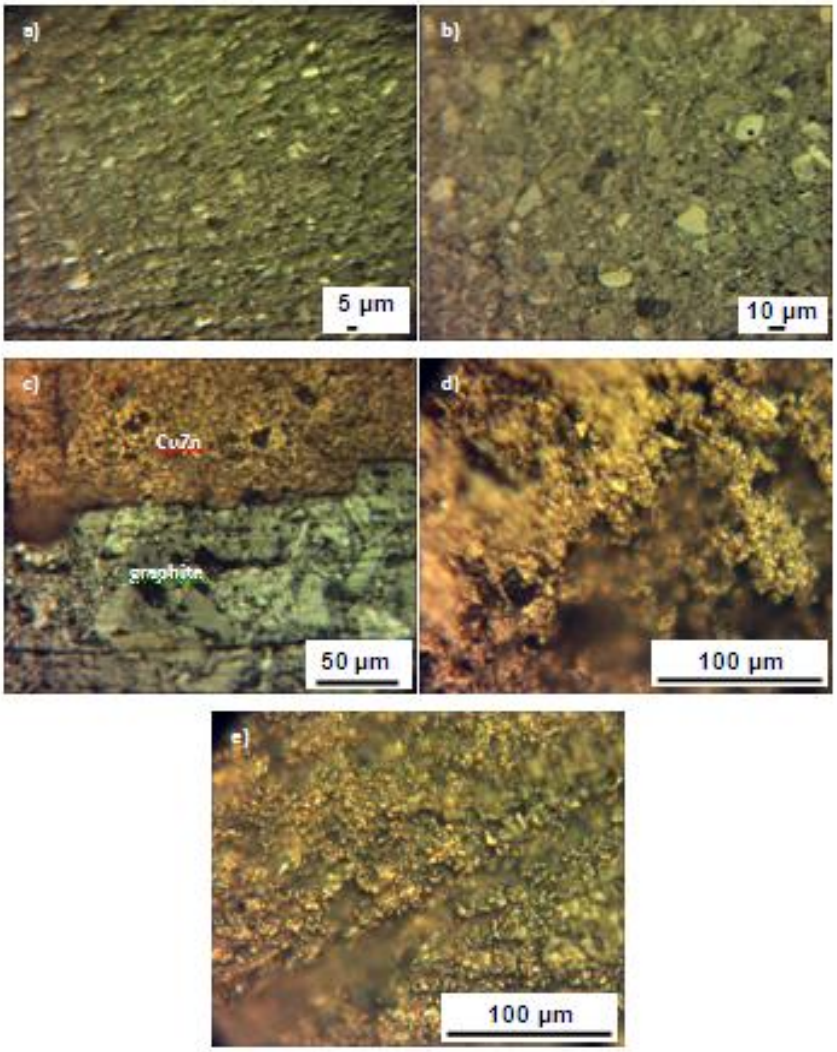


Fig. III.22 : *Photos optiques du graphite nu (a-b) et dépôt CuZn sur le graphite à -1.4 V/Ag-AgCl et 20 min (c-d) et 30 min (e) d'électrodéposition et après 30 min de désaération*

III.3.2 Examen au Microscope électronique à balayage(MEB)

- ***Influence du potentiel de polarisation***

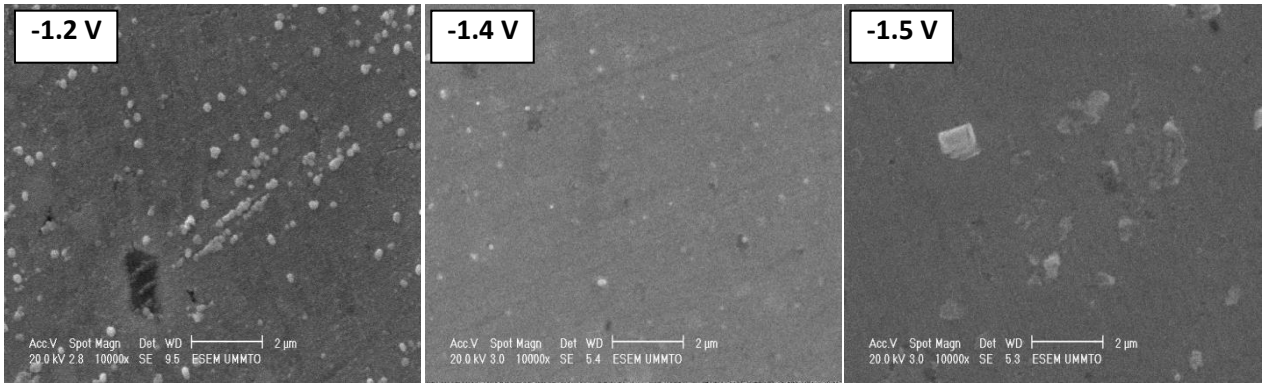
L'influence du potentiel de polarisation sur la morphologique des couches minces de CuZn électro-déposées sur des substrats en acier, est montrée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) (Fig. **III.23**). Nous remarquons des morphologies différentes en changeant le potentiel de polarisation**.**

D'une manière générale, la surface des couches de CuZn électro-déposées pendant un temps de 200 secondes et à différents potentiels se compose de grains de forme sphérique,

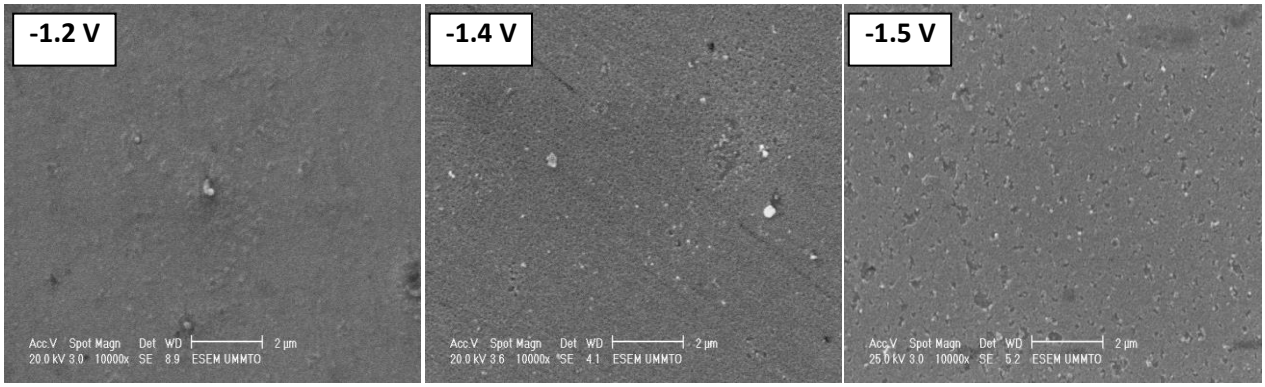
recouvrant ainsi toute la surface exposée à l'électrolyte. En augmentant le potentiel cathodique on augmente les défauts dus à l'évolution de l'hydrogène. A $-1.2V/AgAgCl$ pendant 200 s la contribution de la réduction de l'hydrogène est négligeable d'où un rendement plus élevé mais on a aussi un très léger dépôt (Fig. **III.23**).

A une polarisation de $-1.4\ V/AgAgCl$ et 200 s (Fig. **III.23**), nous observons une morphologie granulaire du dépôt. A $-1.5\ V/AgAgCl$ et 200 s, la morphologie change ainsi, un film poreux est obtenu, confirmant le fait que les dépôts obtenus à des potentiels trop négatifs sont craquelés avec une irrégularité de surface.

En résumé, des potentiels plus négatifs que $-1.5\ V/AgAgCl$ n'améliorent en rien la morphologie, bien au contraire ils provoquent un plus fort dégagement d'hydrogène. A des potentiels trop peu négatifs, il n'y a ou peu de dépôt ($-1.2\ V/AgAgCl$).



(a)



(b)

Fig. III.23 : *Images MEB de dépôt Cu-Zn a)-bain sulfate),b)-chlorure sur un substrat en acier a t =200 s*

En milieu chlorure (Fig. **III.23.b**), vue la contribution de l'hydrogène est faible par rapport au sulfate, le dépôt a moins tendance à former des défauts tels que les fosses et les nodules, en accord avec les travaux de Lowenheim **[Lewe74].**

Tous ces résultats ont motivé notre choix pour l'élaboration du dépôt CuZn en milieu chlorure au potentiel -1.4 V/Ag-AgCl. Et pour augmenter l'épaisseur ainsi le recouvrement de la surface de l'acier nous avons opté pour augmenter le temps d'électrodéposition à 20 min**.**

Les microphotographies de la figure **III.24** présentent la morphologie du dépôt de CuZn préparé à partir d'un bain chlorure électro-déposé à$-1.4V/AgAgCl$ durant 20 minutes. Le dépôt est constitué de grains en forme de choux fleurs disposées les uns sur les autres, leur taille moyenne égale à $1.5\mu m$. Ces empilements, ou cette disposition particulière contribue à une inhomogénéité du dépôt (formation des cavités ou pores), ce qui peut nuire fortement à la résistance à la corrosion**.**

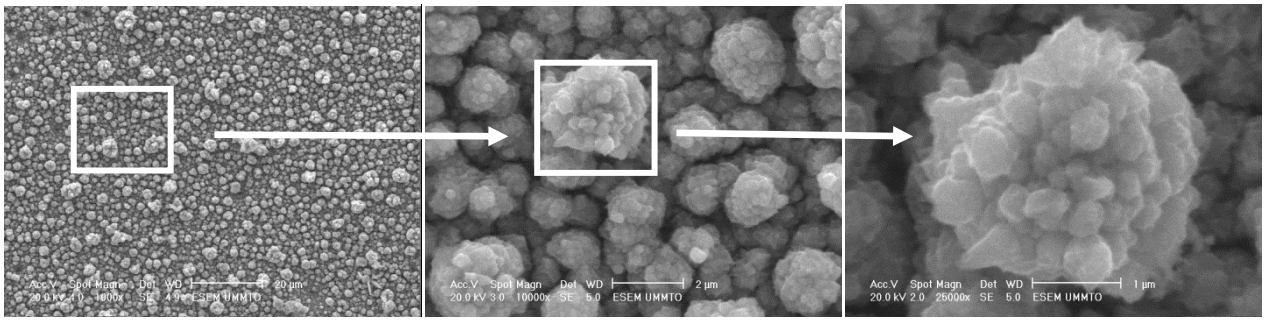


Fig. III.22 : *Images MEB de dépôt Cu-Zn dans le bain chlorure sur un substrat en acier à différents grossissements, t =20min, E=-1.4V/Ag-AgCl.*

III.4. Caractérisation structurale du dépôt

La faisabilité de co-déposer de différentes proportions d'alliages à base de Cu-Zn est souvent décrite dans la littérature**.** La figure **III.25** montre un spectre de diffraction des rayons X d'une couche de CuZn déposée sur un substrat en acier pendant un temps t = 20 minutes à$-1.4\,V/AgAgCl$**.**

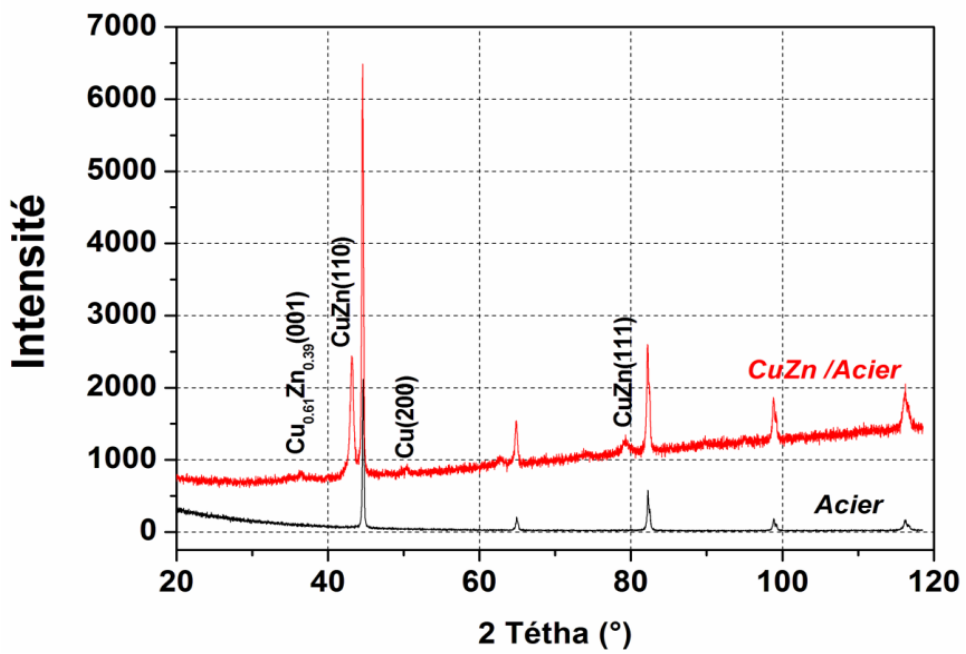


Fig. III.23 : *Diffractogramme du dépôt Cu-Zn à partir du bain chlorure sur un substrat en acier obtenu à-1.4 V/Ag-AgCl pendant 20 min.*

Le spectre DRX relève d'une part la présence des pics caractéristiques du substrat (acier).D'autre part on peut observer les pics caractéristiques de l'alliage $Cu_{0.61}Zn_{0.39}$ dans sa phase orthorhombique et CuZn (CuZn(110), CuZn(111)) dans sa phase cubique avec une orientation préférentielle le long de la direction [110]. Ce qui est en accord avec les résultats obtenus par M.R.H. de Almeida et al **[Alme11].** La phase cubique du cuivre (200) pure est bien présente dans le dépôt**.**

III.5. Conclusion

Les mesures électrochimiques par voltammétrie cyclique, réalisées sur une électrode à disque tournant (EDT) en Cv, de l'alliage CuZn dans les deux bains, sulfate et chlorure, nous ont permis de conclure sur les points suivants **:**

- Les potentiels d'électrodéposition des deux éléments ainsi que l'alliage ont été déterminés. En effet le dépôt du zinc se fait à des potentiels plus cathodiques par rapport au cuivre ce qui donne un alliage CuZn plus riche en cuivre. Ceci nous a permis de choisir le potentiel de dépôt égale à -1.4 V/Ag-AgCl.
- Les tracés en fonction de la vitesse de balayage ont permis de préciser le mécanisme de dépôt qui se fait par un mécanisme mixte transfert de charge-diffusion. Pour la dissolution anodique le processus comporte une réaction chimique associée au transfert de charge.
- L'influence de l'anion du sel métallique sur la galvanoplastie du système CuZn (rendement de dépôt, réduction de l'hydrogène et potentiels de dépôt) a été mise en évidence.
- On peut noter qu'en présence des chlorures, la première étape du dépôt électrochimique du cuivre seul ou allié, est la nucléation. Pour le zinc le mécanisme est différent dans les deux milieux ; absence de boucle d'induction en milieu sulfate due à la surtension d'hydrogène plus élevée.
- Le calcul du rendement a révélé que le bain chlorure est plus rentable.
- La caractérisation par microscopie électronique à balayage des différents échantillons a montré un état de surface meilleur pour le bain chlorure.
- L'analyse cristallographique des films a révélé un alliage polycristallin de structure proche de celle de$Cu_{60}Zn_{40}$**.**

Chapitre IV : Dézincification de Cu-40Zn en milieu chloruré

Dans ce chapitre nous allons suivre tout d'abord l'évolution avec le temps du système dépôt substrat/cuivre - 40% zinc/électrolyte (NaCl 0.1 M + HCl pH = 2) au potentiel de circuit ouvert. *La composition de l'alliage étant Cu-40Zn implique une structure à deux phases (α,β). La phase β est préférentiellement attaquée parce qu'elle contient plus de zinc que la phase α* **[Asso02].*Ensuite nous allons étudier le comportement cathodique et anodique de cet alliage dans ce milieu à un potentiel imposé : potentiodynamique et potentiostatique pour différents temps d'imposition. En fin, des observations microscopiques de la morphologie des échantillons corrodés sont présentées.***

IV. 1. Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps

L'alliage peut souffrir d'une attaque acide de l'air pollué ou des pluies acides **[Bern09].** La solution de NaCl à 0.1 M est acidifiée à pH 2 en utilisant HCl à 36%. Ce pH dissocie les complexes métalliques et évite l'adsorption de métal sur les parois de la cellule**.**

Les courbes d'évolution du potentiel d'abandon de l'acier nu et du dépôt de $Cu_{0.61}Zn_{0.39}$ sur l'acier et sur le graphite, en milieu acide chloruré (NaCl 0.1 M à pH 2), sont représentées sur la figure **IV.1.**

Le substrat d'acier à un potentiel de corrosion qui se stabilise rapidement à environ $-560\ mV/AgAgCl$ **.**On constate que la courbe du revêtement CuZn/acier évolue vers un état stationnaire plus ou moins proche du substrat en acier. Cette évolution vers le potentiel de corrosion du substrat indique un phénomène de couplage galvanique entre l'acier et le revêtement **[Medj91,Bard83,Hack91,Bess84,Bono97].** Le potentiel d'équilibre du revêtement sur acier est par conséquent un potentiel mixte dû au couplage galvanique. Ceci montre que l'épaisseur n'est pas suffisante pour que la protection soit efficace. Le couplage est dû aux défauts de revêtement qui se caractérisent par une microporosité déjà observée au microscope optique.

Des produits de corrosion apparaissent par la suite sur les échantillons à cause des attaques qui se développent au fond de ces défauts. Afin de mettre en évidence avec certitude le couplage galvanique du revêtement sur acier, le dépôt de CuZn a été déposé sur un substrat en graphite et immergé dans la solution acide chloruré**.**

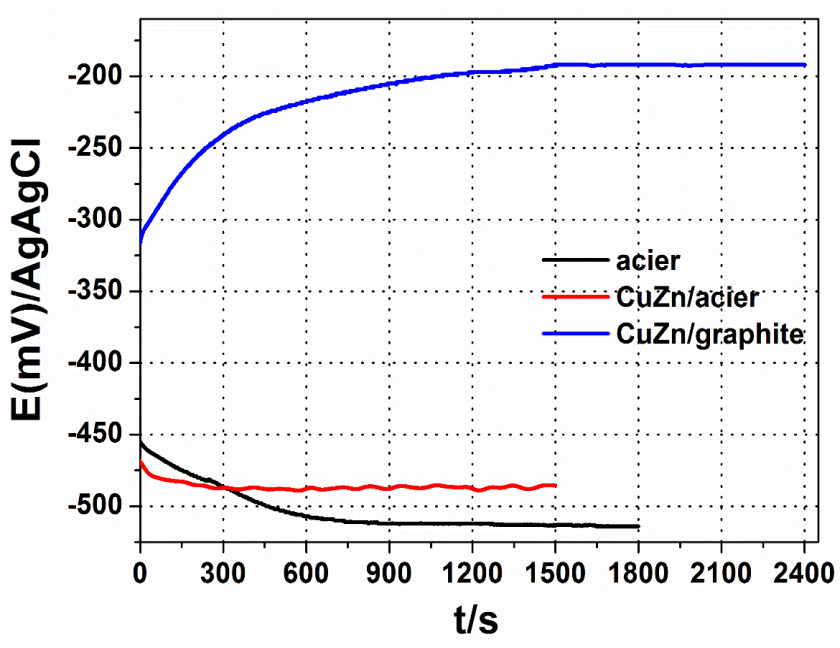


Fig. IV.1 : *Evolution du potentiel d'abandon de l'acier et du dépôt Cu-Zn sur l'acier et sur le graphite en milieu NaCl à pH 2.*

On constate que CuZn/graphite est plus noble. En effet, le potentiel de corrosion croit rapidement à partir de $-310\,mV/AgAgCl$ vers des potentiels plus positifs pour finalement atteindre, après 20 minutes, une valeur quasi-stationnaire de $-190\,mV/AgAgCl$; valeur proche de celle du cuivre dans ce milieu, en accord avec les résultats de Assouli **[Asso02]** et de Babouri **[Babo08].** Sugawara et coll. **[Suga67]** ont trouvé une valeur voisine de $-150\,mV/AgAgCl$ V/ECS après 2 h dans NaCl neutre. Cette évolution indique la formation d'une couche de cuivre plus noble que le dépôt et confirme l'enrichissement de la surface de ce dépôt en cuivre suite à la dézincification**.** Le diagramme potentiel-pH présenté sur la Fig. **I.12**, montre qu'à ce pH le zinc est à l'état dissous et le cuivre est à l'état d'immunité**.**

On peut prévoir le potentiel d'équilibre thermodynamique à partir de la loi de Nernst **:**

$$E_{éqCu} = E°_{Cu^{2+}/Cu} + 0.0295\,log[Cu^{2+}] \qquad \textbf{(Éq. IV.1)}$$

$$= +0.34 + 0.0295\,log10^{-6} = 0.163V/ENH = -0.047V/AgAgCl$$

$$E_{éqZn} = E°_{Zn^{2+}/Zn} + 0.0295\log[Zn^{2+}] \qquad \textbf{(Éq. IV.2)}$$

$$= -0.76 + 0.0295log10^{-6} = -0.937V/ENH = -1.147V/AgAgCl$$

On voit bien que le potentiel d'abandon de CuZn/graphite, mesuré après 40 min d'immersion dans NaCl à pH 2, est bien supérieur à $E_{éq,Zn}$ et inférieur à $E_{éq,Cu}$; c-à-d, c'est un potentiel mixte qui est observé sur les deux métaux par couplage d'électrode. Le potentiel de corrosion $E_{Cu\text{-}Zn}$ est le résultat de la dissolution du zinc exprimé par :

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad \textbf{(Éq. IV.3)}$$

Et l'évolution de l'hydrogène sur le cuivre selon **:**

$$2\,H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad \textbf{(Éq. IV.4)}$$

Ce couplage peut être expliqué par le schéma de la Fig. **IV.2** suivante **:**

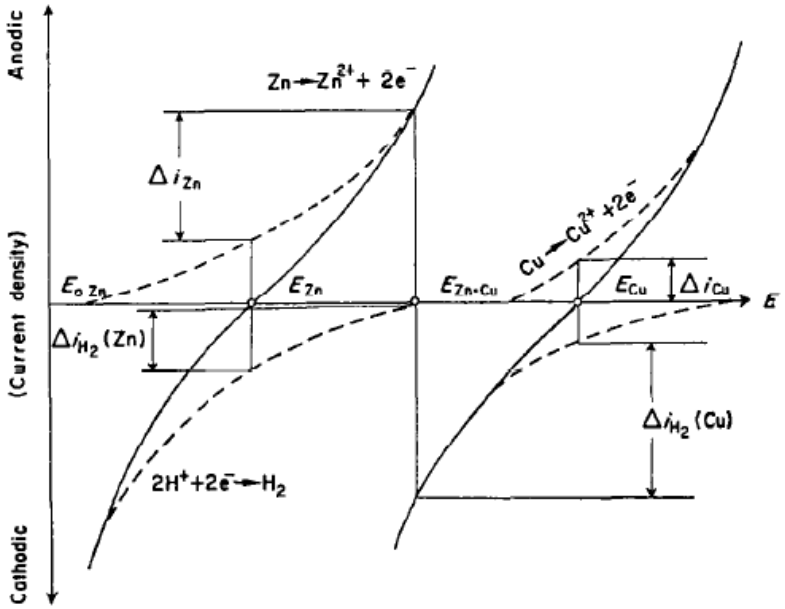


Fig. IV.2 : *Schéma des courbes de polarisation du couplage d'électrode C-Zn* **[Suga67].**

Les images optiques du revêtement CuZn déposé en 20 min sur graphite, après 1 h d'immersion dans NaCl pH 2, présente des zones noires plus riches en cuivre après dézincification et des zones claires dorées qui sont les zones les moins attaquées.

Un autre couplage galvanique, CuZn-acier, explique la valeur du potentiel libre du CuZn/acier, plus noble et plus proche de celle de l'acier nu, en accord avec les résultats de Chanel et coll**. [Chan01].** L'observation au microscope optique de la surface du dépôt CuZn/acier, après 30 min d'immersion dans NaCl pH 2, met en évidence la présence de cristaux de cuivre, qui rendent la surface rouge (Fig. **IV.3**). En plus, cette dissolution met à nu le substrat dans certains endroits donnant des zones en bleu (complexe de cuivre) et en marron (la rouille). Les zones claires sont les moins attaquées.

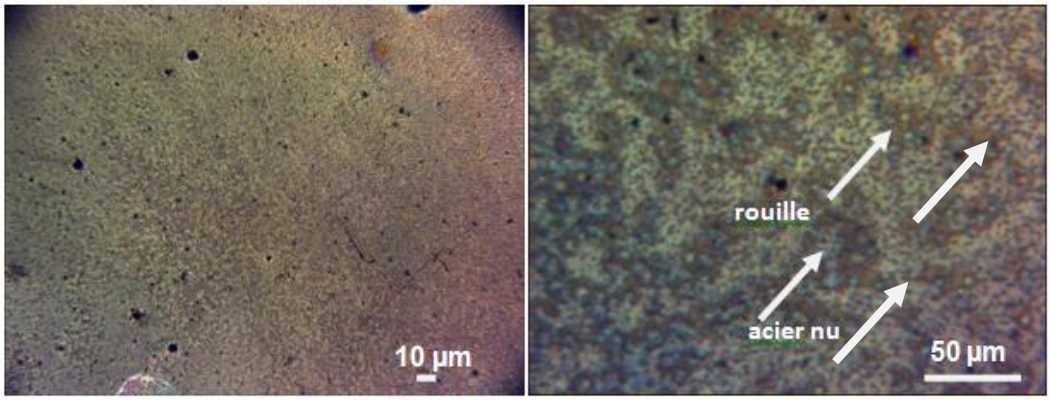


Fig. IV.3 : *Images MO du revêtement CuZn sur acier après 30 min d'immersion dans NaCl pH 2.*

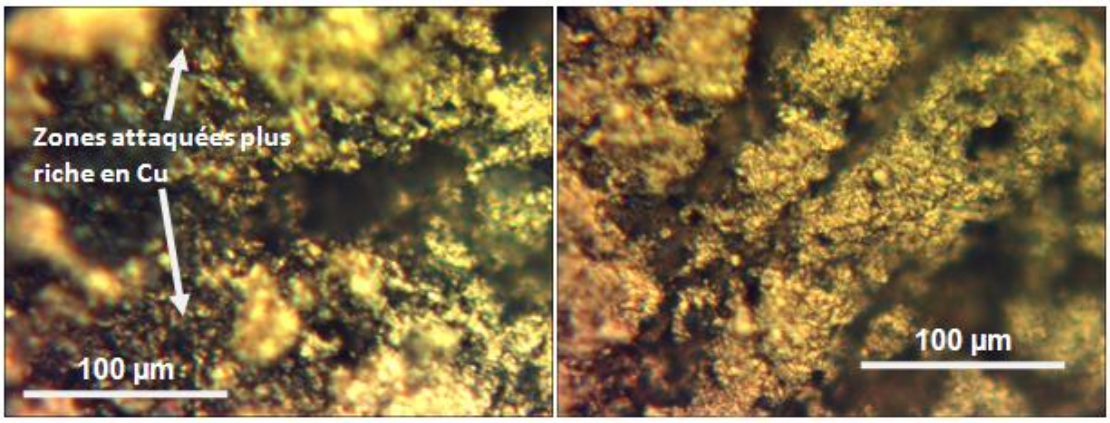


Fig. IV.4 : *Images MO du revêtement CuZn déposé en 20 min sur graphite, après 1 h d'immersion dans NaCl pH 2.*

IV.2. Etude potentiodynamique

La figure **IV.5** illustre les courbes de polarisation des dépôts CuZn/graphite et CuZn/acier ainsi que celles des deux substrats (graphite et acier) nus, en milieu chlorure acidifié à pH 2 à vitesse de balayage de 1 mV/s et après 30 min de maintien préalable au potentiel de corrosion libre**.**

Pour les quatre échantillons, dès le début de la polarisation cathodique la densité de courant décroît en forme exponentielle avec absence de palier de diffusion. Cette allure correspond à la réduction du proton (milieu acide de pH 2 favorable) selon l'équation **IV.4**, qui l'emporte devant celle de l'oxygène. Mais pour des potentiels proches du potentiel de corrosion il est juste de considérer la réduction de l'oxygène dissous uniquement dans des solutions de HCl et NaCl **[Baca73].**

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \qquad \textbf{(Éq.IV.5)}$$

Dans ce domaine la dissolution sélective du zinc n'est pas à exclure du fait que le potentiel du zinc est très négatif (diagramme de Pourbaix cf Fig. **I.12**), alors que le cuivre est à l'état immunisé**.**

A ce pH, la réaction directe du zinc (**éq. IV.3**) dans l'eau acide est possible avec dégagement d'hydrogène, dans ce cas la présence d'oxygène et les ions Cl^- ne peut qu'accélérer le mécanisme.

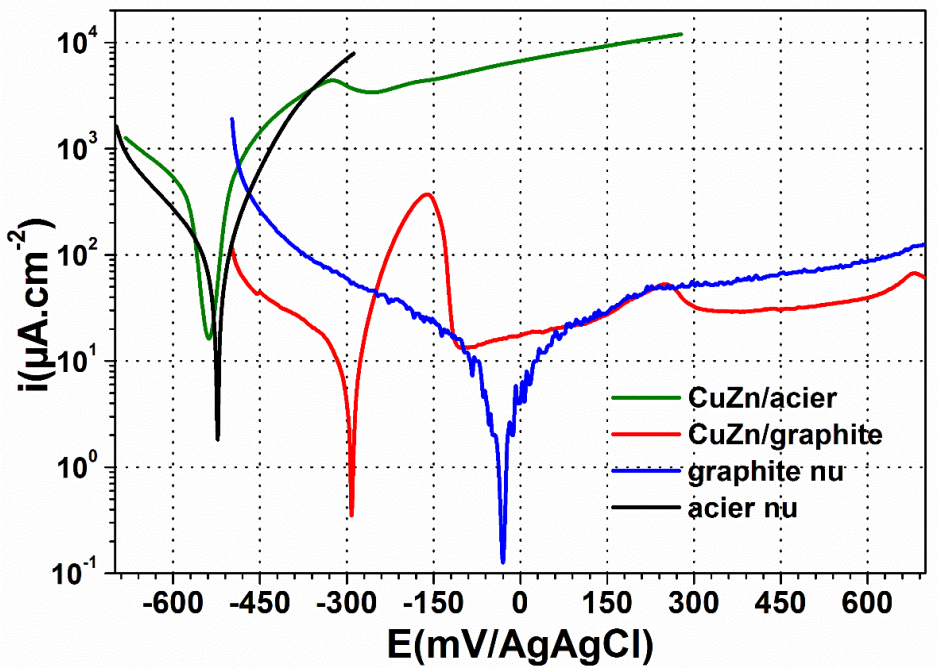


Fig. IV.5 : *Courbe potentiodynamique du dépôt Cu-Zn/graphite dans NaCl à pH 2, t_{im} = 30 min et v_b = 1 mV.s-1.*

Les paramètres électrochimiques extraits des courbes de la Fig.**IV.5** ci-dessus, sont présentées dans le Tableau **IV.1.**

Echantillon	$E_{i=0}$ (mV)	R_p (kΩ.cm²)	i_{pic} (µA.cm⁻²)	i_{pass} (µA.cm⁻²)	i_{corr} (µA.cm⁻²)	b_a (mV/déc)	b_c (mV/déc)
Graphite	−32	7.5	–	–	10.6	380	−350
***CuZn*/graphite**	−290	2.3	390	20	13.2	70	−295
Acier	−524	0.27	–	–	92	88	−160
***CuZn*/Acier**	−537	0.12	4616	–	280	124	−218

Tableau IV.1 : *Paramètres électrocinétiques extraits de la Fig.* ***IV.5.***

La branche anodique de la courbe de polarisation de CuZn/graphite montre une augmentation rapide du courant avec le potentiel donnant lieu à une zone de Tafel avec une pente de 70 mV/déc, indiquant une étape limitante de dissolution de Cu mono-électronique (b_a = 2.303RT/F) **[Baca73].**

Un maximum de courant 390 $\mu A.cm^{-2}$ (pic de passivation) est atteint suivi d'un palier de courant 20 $\mu A.cm^{-2}$ (palier de passivation) et d'un second pic de 53.5 $\mu A.cm^{-2}$**.** Dans cette gamme de potentiel le zinc et le cuivre se dissous simultanément. Le 1er pic de dissolution anodique apparaissant à $-160\, mV/AgAgCl$ peut-être dû aux ions Cu(I) et le second à

$258mV/AgAgCl$ à la formation des ions Cu(II). La dissolution sélective du zinc a dû se faire pendant le temps d'immersion à circuit ouvert et pendant la polarisation cathodique**.** Suite à l'alcalinisation locale due à la réaction de réduction du proton, les ions Zn^{2+} ou Cu^{+} peuvent donner formation aux films passifs (ZnO, Cu_2O et CuO)**.**

La courbe de CuZn/acier apparait à des densités de courant plus élevées suite à la dissolution de l'acier à travers les pores et les défauts du revêtement**.** Un pic de dissolution du revêtement est cependant obtenu à une densité de courant plus élevée que celle du dépôt sur graphite (Tableau **IV.1**)**.**

L'allure de la courbe de polarisation peut être expliquée par les étapes suivantes, en accord avec Assouli **[Asso02]** et Babouri **[Babo08] :**

i- Dissolution spontanée du zinc, formation d'oxyde de zinc ZnO et formation d'oxyde cuivreux Cu_2O **[Sabe93] :**

$$H_2O + Zn \rightarrow 2H^+ + 2e^- + ZnO \qquad \textbf{(Éq. IV.6)}$$

$$H_2O + 2Cu \rightarrow 2H^+ + 2e^- + Cu_2O \qquad \textbf{(Éq. IV.7)}$$

ii- Quand la surface est recouverte par le ZnO et le Cu_2O, le CuCl est formé ensuite sur la surface selon la réaction **[Ravi04] :**

$$Cl^- + Cu^+ \rightarrow CuCl \qquad \textbf{(Éq.IV.8)}$$

Où $CuCl$ insoluble peut se transformer en $CuCl_2$ selon la réaction suivante **[Baca73.Bada99. Trac01] :**

$$2CuCl \rightarrow Cu^0 + CuCl_2 \qquad \textbf{(Éq.IV.9)}$$

Ou bien se dissoudre avec la formation du complexe $CuCl_2^-$ selon la réaction **[Baca73.Bada99. Trac01] :**

$$CuCl + Cl^- \rightarrow CuCl_2^- \qquad \textbf{(Éq. IV.10)}$$

Selon l'analyse par spectroscopie d'absorption, effectuée par Babouri **[Babo08]**, la dissolution du zinc est plus importante que celle du cuivre au début, et le rapport $[Cu]/[Zn]$ augmente avec le temps d'immersion**.**

La Figure **IV.6** présente des images optiques où l'on voit des zones plus attaquées que d'autres, nous suggérons que ce sont les zones de la phase β (plus anodique puisque plus riche

en Zn). Le dépôt élaboré à $-1.4\ V/AgAgCl$ en 20 min s'est désintégré mettant à nu des zones du substrat acier**.** Ce dépôt étant plus attaqué que celui obtenu après 30 min d'électrodéposition puisque il doit être plus mince**.**

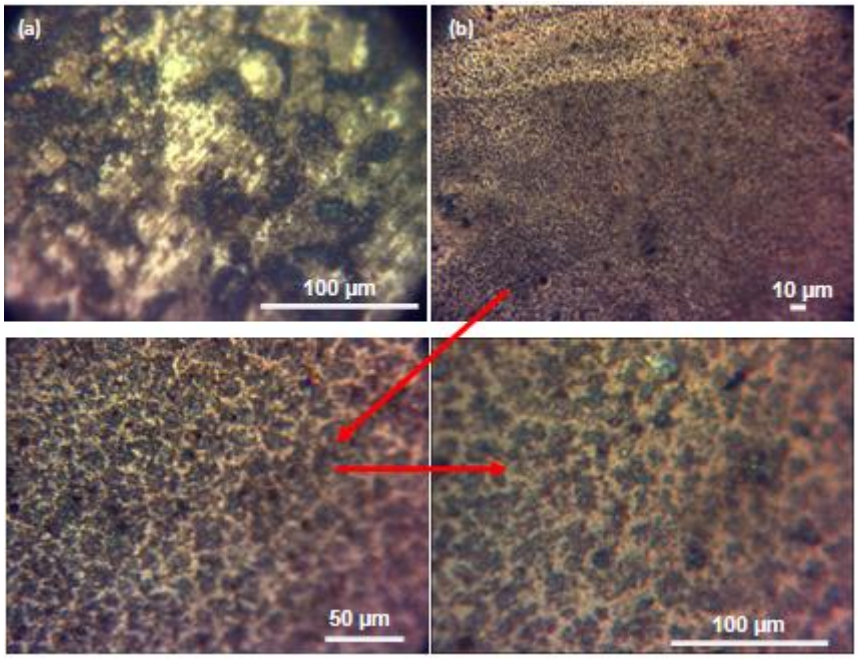


Fig. IV.6 : *Images au microscope optique, après tracé de Tafel, de la surface du CuZn déposé à -1.4 V/AgAgCl sur acier en a) 20 min, b) 30 min.*

IV.3. Etude potentiostatique

L'accélération de la dézincification dans une solution contenant NaCl à 0.1 M + HCl à pH 2, a été effectuée potentiostatiquement sur $Cu_{0.61}Zn_{0.39}$ déposé sur l'acier, à partir du bain citrate-chlorure à -1.4 V et 20 min (**Figs. IV.7**)**.**

Pour avoir la dissolution du zinc seul, un potentiel fixe doit être choisi et selon lequel seul le zinc se dissout sans guère aucune autre réaction secondaire**.**

Pickering et coll**.** **[Pick69]** ont souligné que la dissolution du zinc seul à partir du CuZn, a eu lieu en dessous de $-500\ mV/ESS$ ($115mV/ESH$ ou $-82\ mV/AgAgCl$)**.**

Le diagramme de Pourbaix prévoit à ce pH et pour des potentiels inférieurs à $34\ mV/AgAgCl$ l'immunité de Cu et la dissolution de Zn**.** Cependant, la présence des ions chlorure favorise la dissolution de Zn et Cu, et donc augmente la vitesse de dissolution de l'alliage**.**

Un second point qui conditionne notre choix est la dissolution du fer dont le potentiel de corrosion dans ce milieu est $E_{CorrFe} = -560\ mV/AgAgCl$, d'où le choix de la valeur de potentiel à imposer$-600\ mV/AgAgCl$; une valeur qui permettra la dissolution du zinc pendant que le cuivre et le fer seront à l'état immunisé. Ce potentiel est aussi inférieur au

potentiel stationnaire du laiton et l'unique réaction anodique est l'ionisation du zinc dont la vitesse est égale à la vitesse de réduction des protons**.**

On polarise alors l'échantillon dès l'immersion dans l'électrolyte à$-600\ mV/AgAgCl$ et à différents temps d'imposition. Quatre temps courts ont été sélectionnés, 10 s, 2 min, 7 min et 12 min**.**

La dissolution de Zn s'effectue à partir de CuZn laissant une surface enrichie en cuivre qui est immunisé dans cette région de potentiel**.** Alors chaque différent temps de maintien correspond à un degré différent de l'enrichissement de la surface en cuivre**.**

Le transitoire présenté en Fig**.IV.7** montre une augmentation du courant avec le temps, résultant de la dissolution sélective du zinc et de l'évolution de l'hydrogène**.**

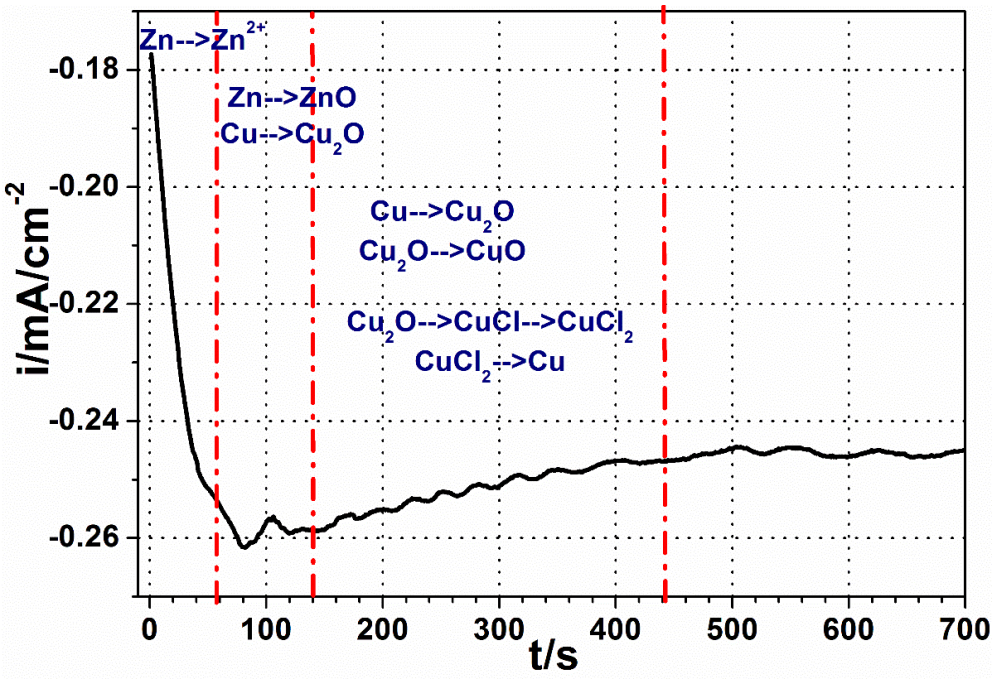


Fig. IV.7 : *Courbe potentiostatique obtenue à -600 mV/Ag-AgCl, du dépôt Cu-Zn/acier dans NaCl à pH 2.*

Après test de corrosion, l'échantillon est retiré de la solution, rincé avec l'eau distillée puis séché à l'air chaud et stocké pour la caractérisation de la surface au microscope. Dans certains cas la dézincification ne peut être observée par microscope optique due au fait que l'épaisseur dézincifiée est excessivement mince, ou encore le temps est très court tel présenté en Fig**. IV.8**, ci-dessous**.**

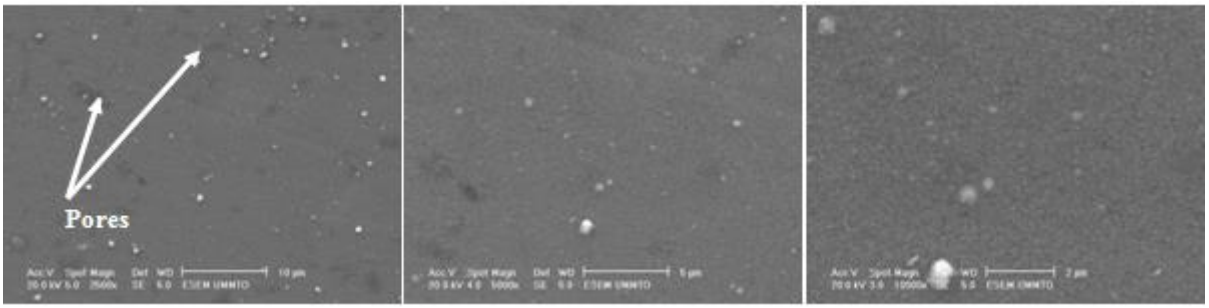
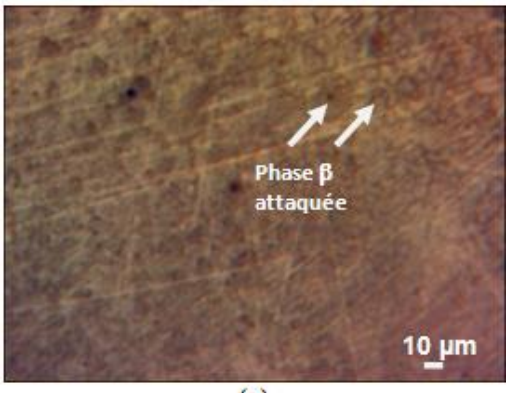


Fig. IV.8 : *Images MEB de la dézincification du CuZn/acier à -600 mV en 10 s.*

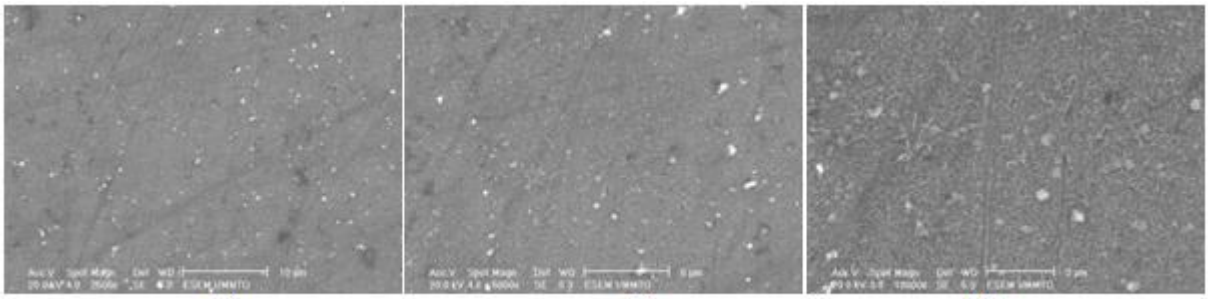
La figure (**IV.7**) montre le comportement de l'alliage pendant un temps d'immersion de 12 minutes. Cette courbe a été déterminée pour les premiers stades de la dezincification de l'alliage Cu-40Zn**.** En effet le courant augmente (en valeur absolue) au fil du temps jusqu'à atteindre un palier stationnaire à partir de 80 secondes, temps à partir duquel la dézincification a dû s'arrêter. Il a été montré, dans la plupart des cas, que le zinc qui est plus actif, quitte la surface du laiton dès les premiers temps de l'exposition de ce dernier dans le milieu agressif et acides donnant la formation des cations Zn^{2+}, qui vont précipiter localement en ZnO **[Ravi05].**

Sur les images au microscope optique de la Fig**. IV.9.a**, obtenues après 2 min de polarisation, on voit des zones plus attaquées que d'autres qui sont probablement les phases β du laiton Cu-40Zn**.** La surface de l'échantillon a développé une coloration rougeâtre et contenait quelques particules fines fragiles (Fig**. IV.9a**)**.** Un tel aspect est typique d'un alliage dézincifié.

Sur les images MEB (Fig**. IV.9.b et 9.c**) on voit les stries du polissage et une fine couche de produits de corrosion, probablement ZnO et certains grains blancs**.**



(a)



(b) (c) (d)

Fig. IV.9 : *Images MO (a) et MEB (b, c et d) de la dézincification du CuZn/acier à -600 mV/Ag-AgCl en 2 min.*

Sur la Fig. **IV.7** toujours et durant 7 min, on remarque que le courant diminue après 80 s à E constant, suite à la dézincification et à l'enrichissement de la surface en cuivre et par conséquent à la formation d'un film passif, selon Sohn **[Sohn02].** Cette diminution du courant pendant la polarisation a été expliquée en termes de la formation soit d'une couche de cuivre redéposée ou films insolubles de produits de corrosion constitués de chlorure cuivreux **[Sohn95.Warr97].**

Quant les ions du cuivre apparaissent en solution, leur réduction en phase indépendante est possible, selon les réactions **:**

$$\mathbf{CuCl_2^- + e^- \rightarrow Cu + 2Cl^-} \qquad \textbf{(Éq. IV.11)}$$

Dinnappa et coll**. [Dinn87]** ont proposé un schéma de redéposition du cuivre **:**

$$\mathbf{4CuCl + O \rightarrow Cu_2O + 2CuCl_2} \qquad \textbf{(Éq. IV.12)}$$

$$\mathbf{CuCl_2 + Cu \rightarrow 2CuCl} \qquad \textbf{(Éq. IV.13)}$$

$$\mathbf{CuCl_2 + Zn \rightarrow ZnCl_2 + Cu} \qquad \textbf{(Éq. IV.14)}$$

Cette hypothèse a pu être vérifiée par l'examen au microscope optique de la surface du dépôt après 7 min de polarisation (Fig**. IV.10.a et b**)**.**ou on observe des formes étoilées de couleur cuivrée (redépôt de Cu) et une surface bleutée probablement du cuivre complexé ($CuCl_2^-$)**.**

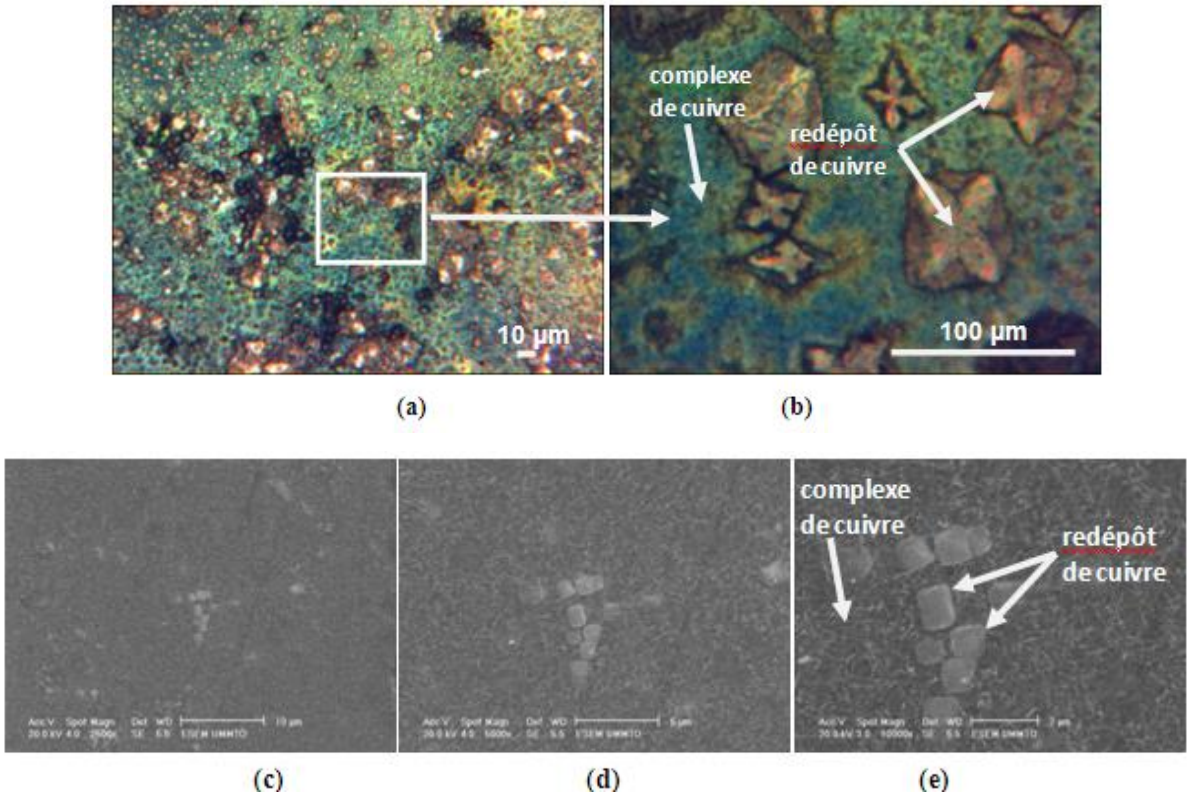


Fig. IV.10 : *Images MEB de dézincification du CuZn/acier à -600 mV/Ag-AgCl en 7 min.*

Pour un temps plus lent (12 min Fig**. IV.7**) le courant se stabilise à une valeur plus faible**.** L'observation de la surface présente une couche fragile et poreuse (Fig**. IV.11).**

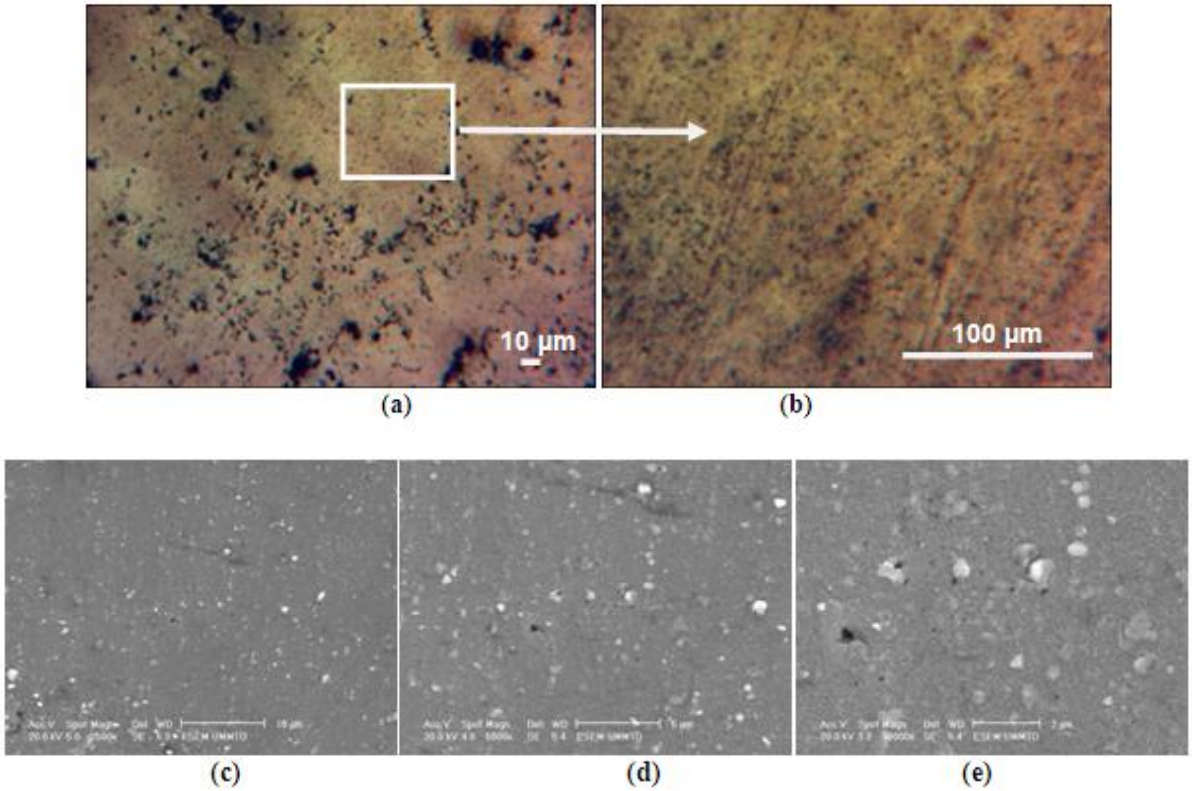


Fig. IV.11 : *Images MO et MEB de dézincification du CuZn/acier à -600 mV/Ag-AgCl en 12 min.*

La Fig**. IV.12** présente les images prises avec le microscope optique, du dépôt CuZn/acier obtenu à partir du bain citrate-chlorure à $-1.4\,mV/AgAgCl$ et 400 s, après polarisation à $E_{Corr} + 50\,mV$ ($E_{Corr} = -500\,mV/AgAgCl$) dans NaCl pH 2 et pour trois temps de maintien **:** 10 s, 120 s et 25 min. Après 10 s de polarisation, l'observation d'un changement à la surface du dépôt n'est pas possible, probablement que la couche dézincifié est très mince. Après 120 s on remarque des points clairs bleutés, qui sont probablement des lacunes laissés par le zinc dézincifié et qui sont occupés par le cuivre complexé d'où la couleur bleu. Avec un temps de 25 min (Fig**. IV.12.c**), le complexe de cuivre s'est propagé occupant la plus grande surface. La couleur rouge du cuivre a disparu ; nous suggérons qu'à ce potentiel le cuivre ne s'est pas redéposé, et qu'un couplage galvanique CuZn-acier à travers les pores et les défauts du revêtement est possible**.**

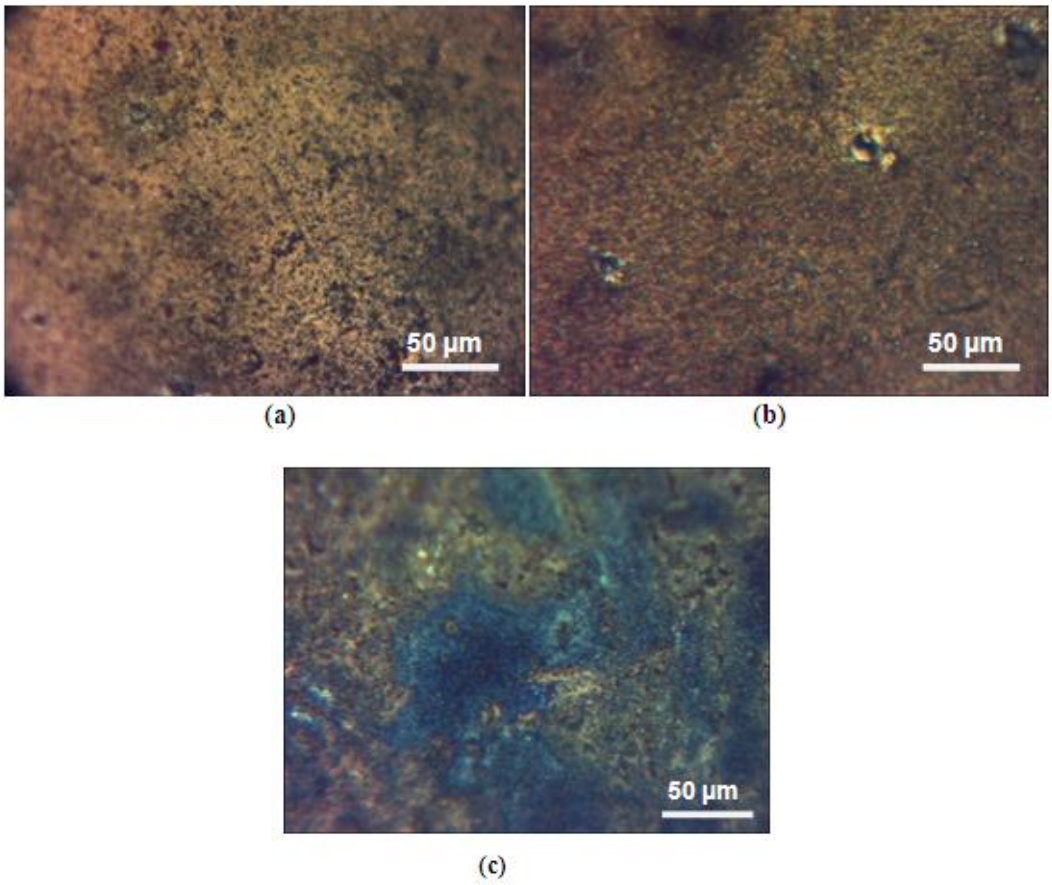


Fig. IV.12 : *Images MO du dépôt CuZn/acier (bain citrate-chlorure à -1.4 V/Ag-AgCl et 400 s) après polarisation à E_{corr} + 50 mV dans NaCl pH 2 et a) 10 s, b) 120 s, c) 25 min.*

La Fig. **IV.13** présente une image optique de CuZn déposé sur graphite à -1.4 V/Ag-AgCl en 200 s, polarisé dans NaCl pH 2 à $E_{Corr} + 50mV$ pendant 17min. On voit que ce dépôt présente des fissures et des décollements. On voit aussi une zone circulaire ou le substrat est

non recouvert de dépôt suite à une bulle d'air qui s'est fixée à la surface du substrat avant l'électrodéposition**.** Après polarisation à $E_{Corr} + 50\,mV$ cette zone n'a pas changé. On en déduit que durant 17 min de dézincification à ce potentiel il n'y a pas eu de redépôt de cuivre**.**

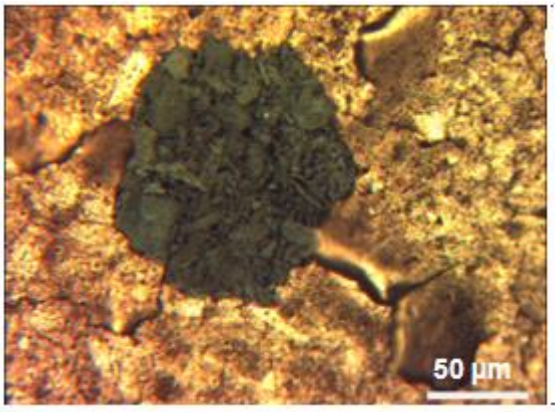


Fig. IV.13 : *CuZn déposé sur graphite à -1.4 V/Ag-AgCl en 200 s et après polarisation dans NaCl pH 2 à E_{corr} + 50 mV et 17.5 min.*

IV.4. Etude galvanostatique

Les branches anodiques de dissolution de l'acier et du revêtement Cu-40Zn dans NaCl à pH 2 et a 1 mV/s, sont regroupées dans la **Fig. IV.14.** Cette présentation permet de choisir un courant de dissolution à imposer au revêtement dans le but de suivre le potentiel de décapage de l'électrode avec le temps, et afin de déterminer le temps de disparition et par la suite l'épaisseur du revêtement. Le courant I_{imp}, est choisi dans la zone d'activation anodique du cuivre-zinc et du fer.

Sur la figure **IV.14** la densité de courant sélectionnée est de 0.6 mA.cm^{-2}, le potentiel du fer résultant est de -330 mV et celui du CuZn est de$-245\,mV$ **.**

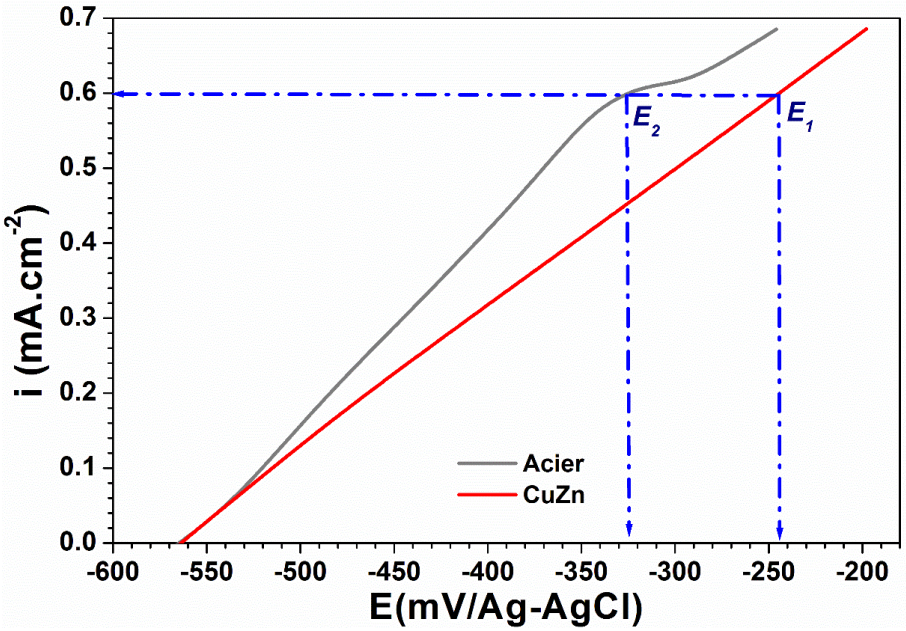


Fig. IV.14 : *Courbes de dissolution de l'acier et du dépôt CuZn/acier dans NaCl, vb =1 mV/s.*

La Fig. **IV.15** présente le transitoire obtenu galvanostatiquement avec le revêtement CuZn/acier polarisé à 0.6 mA.cm^{-2}, dans NaCl pH 2**.** Au cours de la période initiale (< 100 s), c'est le zinc uniquement qui passe en solution du fait que le potentiel de corrosion du laiton est plus négatif que son potentiel de corrosion à l'état stationnaire. Ainsi donc, l'unique processus anodique est l'ionisation du zinc avec une vitesse de réaction égale à celle de réduction de l'hydrogène. Lorsque la vitesse de dissolution sélective du zinc diminue suite à l'apparition de la diffusion limitante dans la phase solide **[Pick67]**, le potentiel se déplace vers les valeurs positives, à laquelles le cuivre peu passer en solution ($Cu \rightarrow Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+}$)**.** Le potentiel de l'échantillon passe brusquement de la valeur$-320mV$ à la valeur$E_1 = -280\ mV$; valeurs voisines du potentiel de corrosion libre à l'état stationnaire du laiton Cu-40Zn**.**

Le temps qui s'écoule entre l'instant où l'on impose le courant *i* et celui où le potentiel varie brusquement est nommé temps de transition et noté $\boldsymbol{\tau_1}$. A cet instant il y a deux types de surface sur le laiton : d'un côté, il y a les nucléons de cuivre pur avec une activité égale à 1, d'un autre coté il y a une surface distinguée de l'alliage initial par le fait que sur elle pratiquement pas de zinc, et l'activité du cuivre restant à la surface dépasse 1 ; ces sections sont dissoutes uniformément **[Pick67].** A un deuxième temps de transition ($\boldsymbol{\tau_2}$ = 170 s), le potentiel chute à $E_2 = -320\ mV$; le substrat est mis à nu et se dissous pour donner des ions Fe(II), stables en milieu acide (pH 2) mais peuvent précipiter pour donner la rouille suite à l'alcalinisation locale due à la réaction de réduction du proton. Cette valeur correspond à la

longueur du palier de décapage du laiton dézincifié et est proportionnelle à la quantité de matière dissoute.

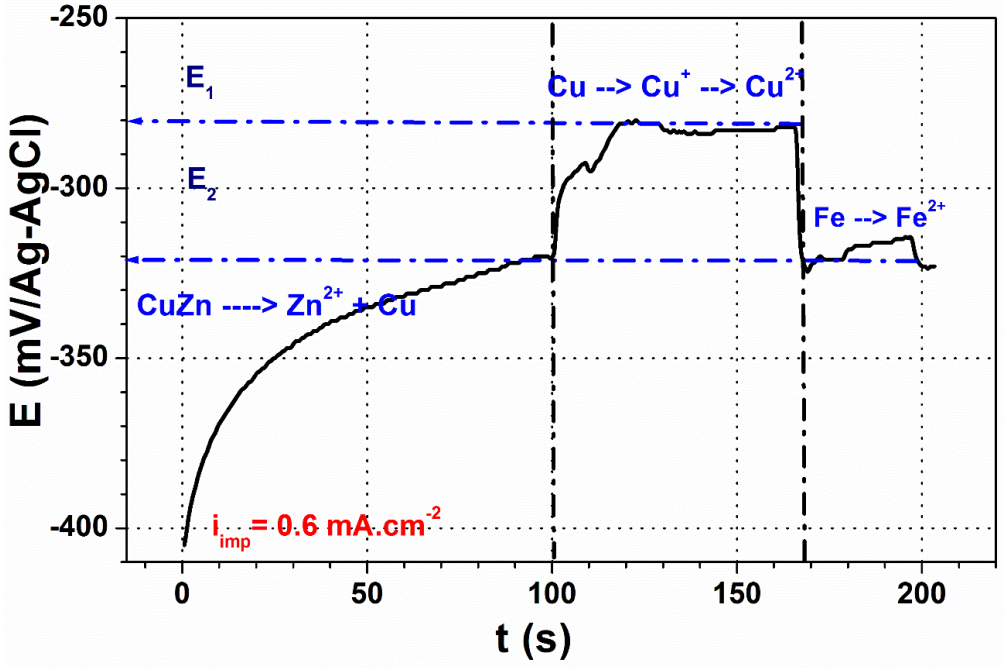


Fig. IV.15 : *Courbe galvanostatique du dépôt CuZn/acier obtenue à 0.6 mA.cm^{-2} dans NaCl de pH 2.*

L'épaisseur de la couche dézincifiée est donnée par la formule suivante **:**

$$e = \frac{I \times \tau_1 \times M}{2 \times \rho \times S \times F} \qquad \textbf{(Éq.IV.15)}$$

avec, I : le courant imposé ou I/S la densité de courant (0.6 10^{-3} A.cm^{-2}), S : la surface du dépôt (cm^2), τ_1 : le temps de transition (s), M : la masse molaire M_{Zn} = 65.37 g/mol ou M_{Cu} = 63.5 g/mol, ρ : la masse volumique ρ_{Zn} = 7.14 g.cm^{-3} ou ρ_{Cu} = 8.9 g.cm^{-3}, et F : la constante de Faraday (96485 C/mol).

Le calcul donne une épaisseur de 2.85 10^{-2} µm de zinc dissous et l'épaisseur de cuivre restant $1.66 * 10^{-2} \mu m$**.**

IV.4. Conclusion :

En guise de conclusion concernant l'étude potentiodynamique et galvanostatique de la dissolution sélective de l'alliage Cu-40Zn nous en permis de conclure les tirets suivants **:**

- L'evolution du potentiel de corrosion avec le temps d'immersion de l'alliage CuZn dans NaCl acidifié, montre une evolution vers des potenteils plus nobles alors que celui du Cu-40Zn est très proche de celui du substrat acier dû au couplage galvanique de ces deux matériaux (acier-CuZn).
- La dézincification se produit dans les premiers instants d'immersion (< 80 s) laissant une surface plus riche en cuivre porreux.
- La dissolution du zinc à -600 mV/Ag-AgCl se fait à des temps de maintient très courts donnant ainsi des films passifs de ZnO, CuO ou Cu_2O en passant par la formation de complexes de cuivre et de dépôt de cuivre.
- L'éxamen de la surface au microscope a permis de vérifier les étapes du mécanisme de dissolution du Cu40Zn.

Conclusion Générale

Ce travail effectué au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (**LPCM**) de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou, entre dans le cadre de l'étude de la dissolution sélective du zinc dans les laitons dont l'intérêt théorique et pratique est actuellement très important, en particulier pour l'élaboration de revêtements protecteurs contre la corrosion**.**

De manière plus précise et dans une première partie, notre travail a été consacré à l'étude des mécanismes et processus de l'électrodéposition d'alliages Cu-Zn dans le but de déterminer les meilleures conditions qui permettent d'obtenir des dépôts plus protecteurs**.**

En utilisant la voltammétrie cyclique nous avons ainsi étudié les divers paramètres qui peuvent intervenir dans l'électrodéposition utilisant trois types de substrat (carbone vitreux, acier et graphite), et deux électrolytes différents (bain citrate au sulfate et bain citrate au chlorure)**.**

Nous avons ainsi considéré le dépôt de cuivre seul et du zinc seul afin d'optimiser les conditions les plus adéquates pour réaliser leur codéposition dans un bain complet. La variation de certains paramètres tels l'étendue cathodique et la vitesse de balayage, nous a aidé à comprendre le mécanisme de déposition des couches minces CuZn. Nous avons ensuite par la méthode transitoire potentiostatique, tenté de mieux comprendre les mécanismes de déposition. L'effet de la borne cathodique sur la cinétique d'électrodéposition de l'alliage CuZn a montré une augmentation de la vitesse de dépôt avec la borne cathodique parallèlement avec la réduction de l'hydrogène. Le calcul des rendements en fonction de la borne cathodique dans les deux bains a montré qu'un meilleur rendement est obtenu en milieu chlorure. En fin une étude comparative des deux bains a été faite, et nous a conduit à conclure que le bain chlorure est plus intéressant pour le dépôt des couches minces CuZn.

Plusieurs dépôts de CuZn ont été préparés sur des substrats en acier et en graphite à différents potentiels pour chaque bain. Les observations aux microscope optique et électronique à balayage des dépôts obtenus ont permis de constater la diversité de leur morphologie.

La caractérisation structurale par diffraction de rayon X (DRX) a relevé la présence des pics caractéristiques de l'alliage $Cu_{0.61}Zn_{0.39}$ dans sa phase Orthorhombique et CuZn (CuZn(110), CuZn(111)) dans sa phase cubique. La phase cubique du cuivre pure (200) est bien présente dans le dépôt.

Dans une deuxième partie de ce travail nous avons étudié le comportement de ces dépôts Cu-Zn en milieu agressif acide (NaCl + HCl). Les mesures de potentiel à circuit ouvert et à et à courant imposés, après des observations au microscope, ont permis de mette en évidence l'importance des conditions d'électrodéposition sur la résistance de cet alliage vis à vis du milieu corrosif. Il nous a été possible de mettre en évidence des comportements différents selon les substrats étudiés (acier ou graphite) mais aussi l'influence du temps du maintien**.**

Les résultats obtenus au cours de ce travail et les conclusions que l'on a pu en tirer sont loin de mettre un point final à cette étude. Il y a encore beaucoup de zones d'ombre qui justifient une poursuite dans ce domaine**.**

Perspectives

Dans ce travail, une grande partie a été consacrée à l'étude des conditions adéquates pour le dépôt du système CuZn, bien que les résultats obtenus sur l'étude de la dézincifation de l'alliage CuZn restent non satisfaisants vu le temps limité attribué à ce stage**.**

Les caractérisations commencées sur la dézincification méritent d'être poursuivies aussi. En effet l'étude comparative des conditions d'électrodéposition de l'alliage CuZn peut servir comme un point de départ pour des prochaines études approfondies de la dézincification pour **:**

- Déterminer un potentiel de transition pour lequel le zinc se dissout sélectivement tandis que le cuivre reste pratiquement à l'abri.
- Etudier l'effet du pH.
- L'effet de la rotation sur la dissolution sélective du laiton.
- Comportement électrochimique de Cu seul et de Zn seul dans le milieu de corrosion.
- Effet de la nature du deuxième élément sur la dézincification de Zn-0.3 à 0.8% Fe, Zn-12 à 15% Ni et Zn-70% Sn.
- Etude de la dézincification par des mesures d'impédance électrochimique à différents temps d'immersion.

-Annexe -

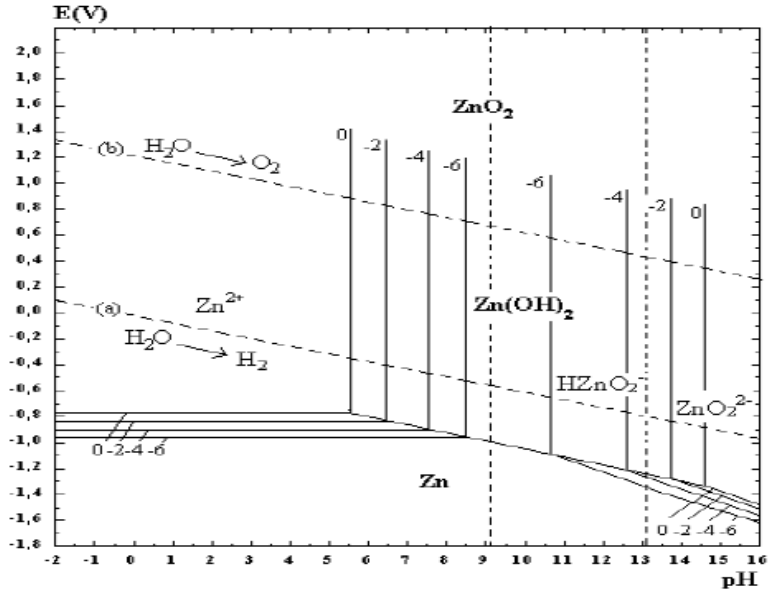


Fig. 1 : *Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système zinc-eau à 25°C* **[Pour63]**

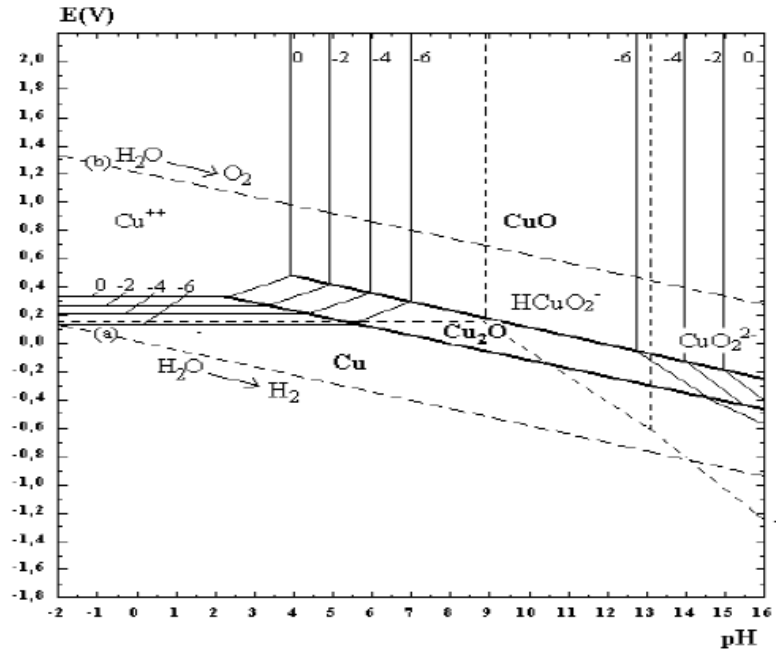


Fig. 2 : *Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système cuivre-eau à 25°C.*

[Pour63].

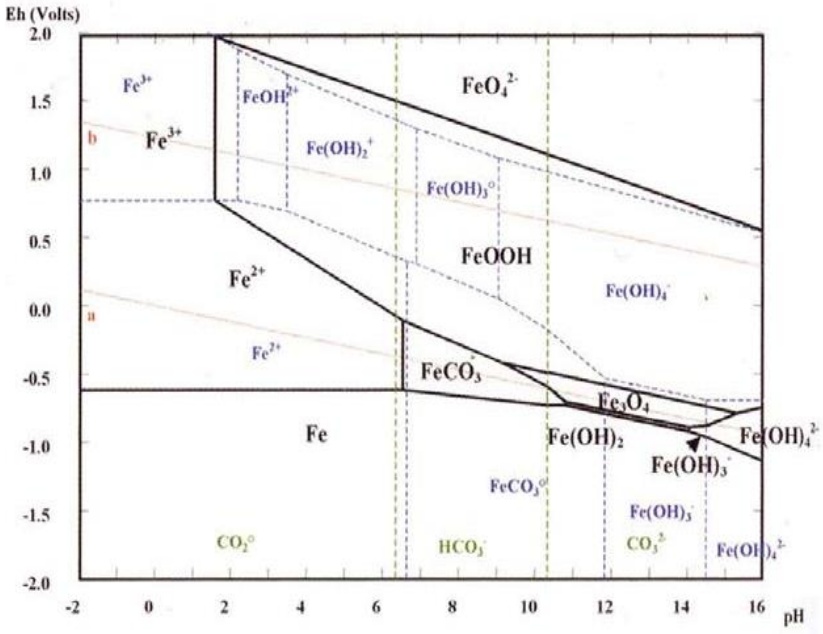


Fig. 3. : *Diagramme d'équilibre E-pH du système Fe-C-H2O pour des concentrations totales de fer dissous de 10^{-5}mol/L et de carbonate de 10^{-2} mol/L* **[Chiv99].**

Réaction d'évolution d'Hydrogène(HER)

L'élément embrouillant dans l'électrodéposition à partir des solutions aqueuses est celui de la réduction de l'eau à des potentiels similaires de plusieurs ions métalliques. Cela engendre l'évolution du gaz d'hydrogène à l'électrode de travail. La réaction d'évolution d'Hydrogène dans le milieu neutre ou alcalin peut s'exprimer selon la réaction ci-dessous **:**

$$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad \textbf{(Éq.1)}$$

Tandis que la réaction (**I.2**) décrit le processus en milieu acide **:**

$$2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2 \qquad \textbf{(Éq.2)}$$

Réduction d'Oxygène

La réduction de l'oxygène en plus de l'évolution d'hydrogène, est la plus importante réaction cathodique qui accélère le processus de corrosion dans la solution acide **[pour63] :**

$$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O \qquad \textbf{(Éq.3)}$$

Résumé

La dissolution sélective du zinc du laiton Cu-40Zn en milieu NaCl acide (contenant NaCl et HCl) a été étudiée à circuit ouvert et par la méthode de polarisation potentiostatique (chronoampérométrie), la technique de caractérisation de surface (**MEB**) et l'analyse par diffraction des rayons X (**DRX**).

L'alliage a été élaboré par voie électrochimique à partir d'un bain citrate contenant les ions Zn(II) et Cu(II). L'étude cinétique a permis de déterminer les conditions les plus favorables à un bon dépôt. Les paramètres cinétiques du bain, l'effet de l'anion du sel (chlorure et sulfate), du potentiel et du temps d'électrodéposition, du substrat, ont été étudiés. Les résultats ont montré un meilleur dépôt Cu-40Zn électrodéposé sur l'acier à un potentiel de -1.4 V/Ag-AgCl et à un temps de 20 min.

La cinétique de dissolution sélective du zinc a été étudiée à circuit ouvert et par la méthode potentiostatique et galvanostatique. Les courants de transitions obtenues au potentiel approprié (-0.6 V /Ag-AgCl) ont indiqué que la dissolution sélective du zinc s'est produite lors de l'étape initiale (< 80 s) avec faibles densités de courant, tandis que le cuivre reste pratiquement à l'abri. Par la suite le cuivre se dissout rapidement avec le zinc et forment ZnO et Cu_2O. Avec le temps, le cuivre se dissout plus rapidement que le zinc et se redépose en Cu dès que les ions Cu^{2+} se forment.

Les images de microscopie optique et électronique à balayage montrent la rugosité de la surface de l'alliage en raison de la dissolution sélective de zinc avec un enrichissement de cuivre à la surface de l'alliage et dans certaines conditions le cuivre dissous se redépose.

Mots clés : Electrodéposition ; codéposition ; cuivre - zinc ; Dézincification du laiton ; Dissolution sélective.

[Agra10] A.Agrawal, K.K. Sahu, Problems prospect and current trends of copper recycling in India: *An overview, Resour. Conserv. Recycl*. 54 (**2010**) 401–416.

[Ahme08] Y.M.Ahmed, H. Abdul Amir, Kadhum, M.S. Takriff, Q.J.M. Slaiman, *EuroJournals Publishing*, 22 (**2008**) 517 – 524.

[Al-kh04] F.M. Al-Kharafi, B.G. Ateya, R.M. Abd Allah, *J. Appli. Electrochem*. 34 (**2004**) 47-53

[Alme11] M.R.H. de Almeida, E.P. Barbano, M.F. de Carvalho, I.A. Carlos, J.L.P. Siqueira, L.L. Barbosa, *Surface & Coatings Technology* 206 (**2011**) 95-102

[Amut04]K.Amutha, K.R.Marikkannu, A.Kannan, T.Vasudevanand, G.ParuthimalKalaignan, *J.International Symposium of Research Students on Materials Science and Engineering*, (**2004**) 2-11.

[Anic13] L.Anicai, A.Petica, S.Costovici, P.Prioteasa, T.Visan**,** *Electrochimica Acta* **114(2013)** 868-877

[Antó02] R. I. Antón, F. Gubieda, M. L. A. Garcí-Arribas, J. Herreros, M. Insausti, *.J. Mat. Sci. Eng*. A, 335 (**2002**) 94.

[Arna85] D.Arnaud, J.Barbery, R.Biais, B.Fargette, P. Naudot, Propriétés du cuivre et de ses alliages, *techniques de l'ingénieur*, (**1985**), m4640.

[Aske10] D. Askeland, P. Fulay, W. Wright, *the Science and Engineering of Materials*, sixth Edition, Publisher: Global Engineering, USA (**2010**).

[Asso02] B. Assouli, Thèse Doctorat, *Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin*, Maroc, (**2002**).

[Asso03] B. Assouli, A. Srhiri, H. idrissi, *NDT E Int*. 36 (**2003**) 117.

[Avra04] Z. Avramovic, *J.Corros. Sci*. 46 (**2004**) 2793-2802.

[Babo08] L. Babouri, *Etude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin*, Mémoire de Magister, Skikda (**2008**).

[Baca73] A.L. Bacarelia, J.C.Jr. Griess, *J. Electrochem. Soc*, (**1973**), vol. 120, n°4, pp. 459-465

[Bacc89] A.M. Beccaria, G. Poggi, G. Capannelli, *Corrosion Prev*. Control (**1989**) 169.

[Bada95] W.A. Badawy, S.S. El Egamy, A.S. El Azab, *J.Corros. Sci*. 37 (**1995**) 1969-1979.

[Bada97] W.A. Badawy, S.S. El Egamy, A.S. El Azab, *J.Corros*. 53, (**1997**) 842-851.

[Bada99] W.A. Badawy, M.AL.Kharafif, *J. Corrosion Scien*, (**1999**), vol. 55, n°3, pp. 268-277

[Ball10] J.C. Ballesteros, E. Chainet, P. Ozil, G. Trejo, Y. Meas, *J. Electroanalytical Chemistry*, 645(**2010**) 94-102.

[Ball11] J.C. Ballesteros, E. Chainet, P. Ozil, G. Trejo, Y. Meas, *J. Electrochimica Acta* 56, (**2011**) 5443-5451.

[Ball14] J.C. Ballesteros, L.M. Torres-Martínez, I. Juárez-Ramírez, G. Trejo , Y. Meas, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 727 (**2014**) 104–112.

[Bano97] L. D. Bonou, Alliages cuivre-nickel électrodéposés : *cinétique d'électrocristallisation comportement à la corrosion*, Thèse Doctorat, Ouaguadougou (**1997**).

[Bara14] A. Baral, C.K. Sarangi, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, T. Subbaiah, *J. Hydrometallurgy*, 146, (**2014**), 8–14.

[Barb14] E.P. Barbano, G.M. de Oliveira,M.F.deCarvalho,I.A.Carlos, *Surface & Coatings Technology* 240 (**2014**) 14–22.

[Bard83] A.J.BARD, *Electrochimie Principes, Méthodes et Applications*, MASSON, Paris (**1983**).

[Bard01] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods, Fundamentals and applications*, second edition, John Wiley & Sons (**2001**)**.**

[Bena10]M. Benaicha Thèse doctorat «*Elaboration de couches minces ternaires par voie électrochimique. Caractérisation physicochimique et électrique* », UFAS-Sétif **(2010).**

[Beng24] G. D. Bengough, R. May, *J. Instrum. Met*. 32 (1924) 81.

[Bern09] E. Bernardi, C. Chiavari, B. Lenza, C. Martini, L. Morselli, F. Ospitali, L. Robbiola, *Corros. Sci*. 51 (**2009**) 159-170.

[Bess84] J. Besson, *Précis de thermodynamique et cinétique électrochimique*, Ed. Ellipses, (1984).

[Bock61] B.E. Conway, J. O'M Bockris, *J, Electrochimica Acta*, 3(**1961**) 340.

[Bock67] J. Bockris, G.A. Razumney, *Fundamental aspects of electrocrystallization*, Plenum press, New-York (**1967**).

[Bono97] L. D. Bonou «*Alliages cuivre-nickel électrodéposés : cinétique d'électrocristallisation comportement à la corrosion*» Thèse Doctorat, Ouaguadougou **(1997)**

[Bouc87] I. Bouche, V. Ferreri, G. Giardetti, Wire *J. Int*. 20 (**1987**) 191-200.

[Bowe78] J.E. Bowers, P.W.R. Oseland, G.C. Davies, *Br. Corrosion J*. 13 (**1978**) 177.

[Bren63] A. Brenner, Electrodeposition of alloys, Principles and Practice, vol I, *Academic Press*, New York, (**1963**).

[Burz96] L. Burzynska, A. Maraszewska, Z. Zembura, *J.Corros. Sci*. 38 (**1996**) 337-347

[Burz01] L. Burzynska, *J. Corros. Sci*. 43 (**2001**) 1053-1069. D

[Camp96] X.Campaignolle, *Etude des facteurs de risques de la corrosion bactérienne des aciers au carbone induites par les bactéries anaérobies sulfurogénes*, thèse de ENSCT, ToulouseP.327, **(1996).**

[Carl04]I. A. Carlos, M. R. H. de Almeida, *J. Electroanalytical Chemistry* 562 (**2004**) 153–159

[Cepr01]G. Cepria, C. Aranda, J. Pe´rez-Arantegui, F. Lacueva, J.R. Castillo, *J. Electroanal.Chem*. 513 (**2001**) 52–58.

[Chais86] E.Chassaing, K.Vu Quang, R. Wiart, *J. Appl.Electrochem*, 16 (**1986**) 59.

[Chan01] S.Chanel, N.Pébère, *J.Corrosion Science* 43 (**2001**) 413-427.

[Chaw01] S.K. Chawla, B.I. Rickett, N. Sankarraman, J.H. Payer, *J.Corroion. Sci*. 33 (**1992**) 1617-1631.

[Chiv99] J.Chivot, *Les diagrammes E-pH révisés du système Fer-HO en fonction de la température*, (**1999**), CEA/SCECF.

[Dahm02] Y. Dahmane «*Multicouches magnétiques Co/Cu élaborées par voie électrochimique*», Université de Tizi-Ouzou, Thèse de Magister **(2002).**

[Dinn87] R. K. Dinnappa, S. M. Mayanna, *Corrosion. Sci*. 27 (**1987**) 349-61.

[Desp92] A.R. Despic, V. Marinovic, V.D. Jovic, J. Electroanal. Chem. 339 (**1992**) 473.

[Domi08] C. Dominguez-Rios, M.V. Moreno, R. Torres-Sánchez, W. Antúnez, A. Aguilar-Elguézabal, J. González-Hernández, *Surf. Coat. Techn*. 202 (**2008**) 4848-54.

[Elis12] C. Élisabeth, Alliages électrode-posés, *techniques de l'ingénieur*, M1 620(**2012**).

[Erle01] J. Erlebacher, M.J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, K. Sieradzki, *Nature* 410 (**2001**) 45 0–453

[Erle03] J. Erlebacher, K. Sieradzki, *J.Scr. Mate*r. 49 (**2003**) 991–996

[Eudi76] M.EUDIER, livre, *les alliages métalliques*, avril (**1976**).

[Feki13] Z. Fekih, Thèse Doctorat, Université de Tlemcen, **(2013).**

[Ferr07] F. B. A. Ferreira, F. L. G. Silva, A. S. Luna, D. C. B. Lago, L. F. Senna, *J. Appl. Electrochem*.37 (**2007**)473-481.

[Fiau87] C. Fiaud, S. Bensarsa, I. Demesy, M. Tzinmann, *Br. Corrosion J*. 22 (**1987**) 109.

[Garc13] J. R.Garcia, D.C.B.do Lago, F.L.G.Silva, E.D'Elia, A.S.Luna, L.F.Senna, *J. Metals Research*, 16 (**2013**)392-403.
[Garc14] J. R. Garcia, D. C.B. Lago, L.F. Senna, *J. Materials Research*. xxx, (**2014**), xxx-xxx.
[Geef85] R. Geef, Instrumental *Methods in Electrochemistry* (vol. 2). New York: John Wiley& Sons, **(1985).**
[Gira01] H.H.Girault, *Electrochimie Physique et Analytique*, P.P.U.R**(2001).**
[Gera04] H.Gerard, Cuivre : *origines, usages et différentes formes*, Avignon, (**2004**).
[Gern42] D.C. Gernes, G. H. Meniillon, *Trans. Electrochem. Soc*., 81 (**1942**) 231.
[Giri92] J. Giridhar, W. J. Van Ooij, *Surf. Coatings Technol*. 53 (**1992**) 243-255.
[Glad90] H. Gladen, H. Kaiser, H. Kaesche, *J.Corros. Sci*. 30 (**1990**) 737-41.
[Good00] P.J.Goodhew, J.Humphres and R.Beanland,*Electron Microscopy and Analysis*,third Edition, Taylor & Francis Pub, **(2000).**
[Gonz02] C.H.Gonzalez, *Etude des comportements électro-thermomécaniques et de la stabilisation martensitique d'alliage monocristallins à mémoire de forme base cuivre*, Thèse de doctorat, Univ. Lyon- France (**2002**).
[Guo02] XJ Guo, KW.Gao, LJ. Qiao, WY Chu, *Corros. Sci*. 44 (**2002**) 2367-78.
[Guau05] E. Guaus, J. Torrent-Burgués, *J. electroanal. Chem*. 575 (**2005**) 301-309.
[Guan11] Y. Guan, X. Peng, J.Applied Surface Sci.258 (**2011**)822-826.
[Guse77] V.N. Gusev, A.L. Bezzubov, É.D. Kochman, *J. Sov. Electroch*, 13 (**1977**) 111.
[Guye14]T.T.NGuyen, P.Jieun, L.Junggoo, G.Jihye, L.Dongyun, *Corrosion Science* 80 (**2014**) 7–11
[Hack91] H. P. Hack, H. W. Pickering, J. Electrochem. Soc. 138 (**1991**) 690.
[Hamm13] O. Hammami, Dhouibi, P. Berc¸ ot, M. Rezrazi, E. Trikki, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 91 (**2013**) 19.
[Hand87] American Society for Metals, Metals Handbook 9th Edition, vol.13, Corrosion, P.30-33. **(1987).**
[Hans58] M. Hansen, K. Anderko, in: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Edition, (**1958**), 650.
[Heid70] R. Heidersbach, *Corrosion* 24 (**1968**) 38. R. M. Horton, *Corrosion* 26 (**1970**) 160.
[Henr79] N.C.Henri, L. Daniel, L'état métallique-Propriétés atomiques, *Techniques de l'ingénieur*, M35, (**1979**).
[Heus97] K.E. Heusler, Fundamental aspects of the corrosion of alloys, *Corros. Sci*. 39 (**1997**) 1177-1191.
[Ho01] C.E. Ho, W.T. Chen, C.R. Kao. *J. Electron. Mater*. 30 (**2001**) 379.
[Ishi85] Y. Ishikawa, S. Kawakami, Rubber *Chem. Technol.* 59 (**1985**) 1-15.
[Jago00] Y. Jagodzinski, P. Aaltonen, S. Smuk, O. Taraseenko, H. Hânninen, J. *Alloy Compd*. 310 (**2000**) 256.
[Jaub04] L. JAUBERT, Thèse de doctorat, *Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques*, Uni. Lyon–France **(2004).**
[Joha00] K. Johannsen, D. Page, S. Roy, *Electro che. Acta* 45 (**2000**) 3691-3702.
[Jone92] D.A. Jones, *Principales and prevention of corrosion*, Macmillan publishing, New York, (**1992**) 325-330.
[Jone96] D.A. Jones, Principles and prevention of corrosion, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ 2nd edn (**1996**) 20.
[Jose00] W. Joseph, *analytical electrochemistry*, Second Edition. Wiley-VCH ;**(2000).**
[Jusk07]R.Juskenas, V.Karpaviciene, V.Pakstas, A.Selskis, V.Kapoccius, *J. Electronanlytical Chemistry*, 602 (**2007**) 237-244.

[Kaba02] M. Kabasakaloglu, T. Kiyak, O. Sendil, A. Asan, *Appli. Surf. Sci*. 193 (**2002**) 167-174.
[Kim95] B.S. Kim, T. Piao, S. N. Hoier, S.M. Park, *J.Corros. Sci.* 37 (**1995**) 557-570.
[Kim03] D. Kim, D-Y. Park, B.Y. Yoo, P.T.A. Sumodjo, N.V. Myung, *Electrochim. Acta* 48 **(2003)** 819-830.
[Ko94] Y. C. Ko, B. H. Park, H.J. Kim, Q. Won Choi, J. Ree, K.H. Chung, Bull. *Korean Chem. Soc*. 15 (**1994**) 122-126.
[Kris96] R.M.Krishnan, V.S.Muralidharan, S.R.Natarajan, *J.Bull.Electrochem*, 12, (**1996**) 274.
[Kuma07] S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, A. Manimaran, M. Suresh Kumar, *Materials Chem. Phys.* 106 (**2007**) 134-141.
[Lain70] V.I.Lainer, *Israel Program of Scientific Translation* Ltd., Jerusalem (**1970**).
[Land93] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surface des métaux*, Lausanne : Presses polytechniques et universitaires Romandes, (**1993**), 552.
[Liu00] Z. Liu, L. Lin, J. Xu, Y. Zhao, Chin. J. Mater. Res. (China) 14 (**2000**) 145.
[Lowe74] F.A. Lowenheim, *Modern Electroplating*, third ed. John Wiley & Sons, New York, (**1974)**, Chap 1.
[Lu98] H. Lu, K. Gao, W. Chu, *J.Corros. Sci.* 40 (**1998**) 1663-70.
[Luco07]D. Lucot, *Thèse de doctorat*, *Propriétés de transport électronique de nanofils supraconducteurs électrodéposés*, Université de Reims Champagne-Ardenne, France (**2007**).
[Madj91] A. Medjahed, Thèse Aix-Marseille I, (**1991**).
[Mama05] S. Mamas, T. Kiyak, M. Kabasakaloglu, A. *Koç, Materials Chem. Phys*. 93 (**2005**) 41-47.
[Mard00] A.R. Marder, The metallurgy of zinc coated steel, *Prog. J.Mater. Sci*. 45 (**2000**) 191-271.
[Mart00] H. Martin, P. Carro, A. Hernandez Creus, J. Morales, G. Fernandez, P. Esparza, S. Gonzalez, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, J. Phys. Chem. 104B (**2000**) 8229-8237.
[Matt13] L.Mattarozzi, S.Cattarin, N.Comisso, P.Guerrier, M.Musiani,L. Võzquez-Gúmez, E.Verlato,*ElectrochimicaActa*89 (**2013**) 488–496
[Mazi94] H. Mazille, F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, *Corrosion localisée*, Paris : Editions de Physique, (**1994**), p380.
[Mend08] H.J.Mendy, *Etudes expérimentales et simulations des processus de corrosion aux interfaces matériaux métalliques-environnement*, Thèse Doctorat, université d'Evry val d'Essonne, (**2008**).
[Mend09] LH.Mendoza-Huizar, .J.*Mex.Chem.Soc*. **(2009)**, 53(4), 243-247.
[Mora95] J. Morales, G.T. Fernandez, P. Esparza, S. Gonzalez, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *J. Electrochemical data, Corros. Sci*. 37 (**1995**) 211-229.
[Nata75] R. Natarajan, P. C. Angels, N. T. George, R. V. Tamhankar, *Corrosion* 31 (**1975**) 302-303.
[Oliv11] E.M. de Oliveira, I.A. Carlos, *Surface & Coatings Technology* 206 (**2011**) 250–256.
[Onic91] L.Oniciu, L. Muresan, *J. Appl. Electrochem*. 21 (**1991**) 565-574.
[Özde14] R. Özdemir, I.H. Karahan, *J.Applied Surface Science*, xxx (**2014**), xxx-xxx.
[Paun98] Paunovic. M, Schlesinger. M. *Fundamentals of Electrochemical deposition, Wiley-Interscience*, New York, (**1998**).
[Pick67a] H.W.Pickering and C.Wagner, *J.Electrochemical Soc*.114 (7) (**1967**) pp.698-706.
[Pick67b] H.W.Pickering, *J.Electrochemical Soc*.117 (7) (**1967**) pp.08-15.
[Pick68] H.W.Pickering *J.Electrochemical Soc*.115 (2) (**1968**) pp.143-147.
[Pick69] H.W. Pickering, P. J. Byrne, J. Electrochemical. Soc. 116 (1969) 1492.

[Pick69] H. W. Pickering and P. T. Byrne, *J. Elecrrochem. Soc*. 116, (**1969**) 1492.
[Pick69] H.W.Pickering, Proc. Of .Conf. on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, R.W.Staehle, et.al., ed., *National Association of Corrosion Engineers*, Houston, TX (**1969**) p.159.
[Pick71] H.W.Pickering and P.J.Byrne, *J.Electrochemical Soc*.118 (2) (**1971**) pp.209-215.
[Pick73] H.W.Pickering and P.J.Byrne, *Corrosion* 29, (**1973**) p.325.
[Pick73] H.W.Pickering and P.J.Byrne, *Corrosion Preprint* No.121, (**1973**), Anaheim, California,pp.121/1-121/5.
[Pick83] H.W. Pickering, Characteristic features of alloy polarization curves, Corrosion. Sci. 23 (1983) 1107-1120.
[Poko94] J. Pokorny, A. Pokorny, *Essais métallographiques des métaux et alliages*, Techniques de l'ingénieur, m90, **(1994).**
[Pola87] N.W. Polan, in: Corrosion, 9th Edition, *Metals Handbook*, V.13, ASM International, Metals Park, Ohio, (**1987**), 614.
[Polu82] A.V. Polunin, A.P. Pchelnikov, V.V. Losev, I.K. Marshakov, *J.Electrochim. Acta* 27 (1982) 467-475.
[Pour63] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques* a 25°C. Ed. Gauthier-Villars & Cie (Paris) (**1963**).
[Pove99] V.V.Povetkin,M.S.Zakharov, R.R.Muslimov, *Russ.J.Appl.Chem.*72 (**1999**) 1367
[PoYu09]C.Po-Yu, D.Ming-Jay, Z.Ding-Xuan, *J.Electrochemica Acta*.54 (**2009**) pp.6935-6940.
[Quen97] P.B. Queneau, R.W. Gruber, J. Met, (**1997**), pp. 34–49.
[Rahm01] K. Rahmouni,H. Takenouti, N. Hajjaji, A. Srhiri, L. Robbiola, Electrochimica Acta 54 (**2009**) 5206–5215.
[Raid01] Al-Garawi, Raid. *Electrodeposition of Copper, Iron and Their Binary Alloy*. KFUPM, Chemistry Department.
[Ravi05] R. Ravichandran, N. Rajendran, *Appl. Surf. Sci*. 239 (**2005**) 182-192.
[Ravi07] V. Ravindran, V.S. Muralidharan, *Portugaliae Electrochimica Acta* 25 (**2007**) 391.
[Ray55] K. Ray, H. V. K. Uduppa, B.B. Dey, *J. Sci. Ind. Res. (Inrlia)*, 143 (**1955**) 652.
[Reba89] R.B. Rebak, J.R. Galvele, *Corros. Sci*. 29 (**1989**) 1003.
[Sabe93] T.M.H. Saber & A.A. El Warraky, *Elsevier Science Publishers B.V*, 93 (**1993**) 473-486.
[Satt09] S. Sattayasamitsathit et al, *Electroanal act* 21 (**2009**) 2371–2377
[Sava06] C. Savall, C. Rebere, D. Sylla, M. Gadouleau, Ph. Refait, *J. Creus, Materials Science and Engineering* A 430 (**2006**) 165–171.
[Sawy95] D.T.Sawyer, A.Sobkowiak and J.L.Roberts, *Electrochemistry for chemists*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York **(1995).**
[Schu14] K. Schutte, H.Meyer, C.Gemel, J.Barthel, RA. Fischer &C.Janiak, J.*The Royal Society of Chemistry*, 6 (**2014**) 3116–3126.
[Senn91] LF.Senna, Estudo de parâmetros para eletrodeposição de ligas cobre/ zinco em eletrólitos de pirofosfato. *[M.Sc. Thesis]*. Rio de Janeiro: Federal University of Rio de Janeiro, Brazil, (**1991**).
[Senn03] L.F.Senna, S.L.Diaz, L.Sathler, *J. Appl. Electrochem*. 33 (**2003**) 1155-1161.
[Silv10]F.L.G. Silva, D.C.B. do lago, E. D'Elia, L.F. Senna, *J. Appl. Electrochem.* 40 (**2010**) 2013-2022.
[Slob52] A. l Slobraovskii, Z.A. Fiz Khim, 26 (**1952**) 949; *Chem. Abstr*. 47 (**1952**) 3718.
[Sohn95] S. Sohn, J. Morales, P. Esparza, G.T. Fernandez, S. Gonzales, J.E. Garcia, J. Caceres, R.C. Salvarezza, A.*J. Arivia, Corros. Sci.* 37 (**1995**) 231.

[Sohn02] S. Sohn, T. Kang, *J. Allo. Compo*. 335 (**2002**) 281-289.
[Soto98] F. Soto, *Electrocristallisation de revêtements Zinc-Manganèse -Comportement à la corrosion*, Thèse Doctorat (**1998**).
[Stab52]A. I. Stabrovski, *J. Appl. Chem*. U.S .S .R. 25 (**1952**) 1031.
[Sree54]V. Sree, T. L. Rama Char, *Electro-pig Metal Finish*, 10 (**1954**) 385.
[Sukh34] V. A. Sukhodskii, V.L. Kheifetz, I. N. Chapurskii, *Central Inst Metals, (Leningrad),* 177 (1934) 209; Chem.Abstr, 29 (**1934**) 5357.
[Suga67] H. Sugawara, H. Ebiko, Dezincification of brass,Corros. Sci. 7 (**1967**) 513-523.
[Surv10] A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, V. Jasulaitienė, R. Juškėnas, *Journal of electroanalytical chemistry*,647 (**2010)** 123.
[Surv11] A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaite, J. Pileckiene˙, G. Stalnionis, *Russian Journal of Electrochemistry* 47 (**2011**) 129.
[Surv13] A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaite, G. Stalnionis, *J.Electrochemica Acta* 94(**2013**)307-313.
[Surv13] A. Survila, Z. Mockus, S.Kanapeckaitė, G. Stalnionis, R. Juškėnas&V. Jasulaitienė, *J. Electrochem. Soc*. 160 (**2013**) D428-D433.
[Trac01] B. Trachilit, Etudes de la corrosion du cuivre en milieu NaCl 0,5M et sa protection par des inhibiteurs organiques et des films polymères obtenus par électropolymérisation. Thèse. Paris VI, (**2001**).
[Tagu08] A.S. Taguchi, F. R. Bento & L. H. Mascaro, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 19, No. 4, **(2008)**, 727-733.
[Then31] N. Then, J. pinilla, *J. Chim. Phys*. 28 (**1931**) 651.
[Tisc95] P. Tiscione, L. Fedrizzi, F. Deflorian, Proc. Wires and Cables, *International Conference*, Florence, (**1995**).
[Toiv85] R.O. Toivanen, J. Hirvonen, V. K. Lindroos, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res*. B7 (**1985**) 200.
[Tsai00] H.Y. Tsai, S.C. Sun, S.J. Wang. *J. Electrochem. Soc*. 147(**2000**) 2766.
[Vagr79]T. Vagramyan, J. S. L.Leach and J. R. Moon, *J.Electrochemica Acta*, 24 (**1979**) 231-236.
[Vres13] P. De Vresse, A. Skoczylas, E. Matthijs, J. Fransaer, K. Binnemans, *J. Electrochemica Acta*, 108 (**2013**) 788-794.
[Vu12] T.N. Vu, *Dissolution sélective à partir des alliages Zn-Al sur l'acier*, Thèse de Doctorat, Paris, (**2012**).
[Warr97] A.A. El Warraky, *Br. Corros. J*. 32 (**1997**) 57.
[Web01] http://nptel.ac.in/courses/113106032/9%20-%20Phase%20diagrams.pdf
[Web02] Electrochimie et applications-Dépôts électrolytique des métaux, https://moodle.umons.ac.be/pluginfile.php/5919/mod_resource/content/1/Depots electrolytiques.pdf
[Web03] http://faculty.kfupm.edu.sa/CHEM/abetar/Electroplating.htm
[Zou97] J.Y. Zou, D.H. Wang, W.C. Qiu, *Electrochim. Acta* 42 (**1997**) 1733-1737.
[Zucc98] F. Zucchi, G. Trabanelli, M. Fonsati, A. Giusti, *Materi. Corros*. 49 (**1998**) 864-869.