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 CHIMIE





MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie physique

Présenté par :

M^{elle}: LEBAZ Dalila

Propriétés physicochimiques, structurales et comportement à la corrosion du revêtement MnZn électrodéposé

Soutenu publiquement le 25/09/2016 devant le jury composé de :

M^{me} BENBRAHIM Nassima M^{me} MELLIL Baya

M^r BOUDINAR Salem

Professeur-U.M.M.T.O MCA-U.M.M.T.O MAB-UMMTO Présidente Rapporteur

Examinateur

Session : Septembre 2016

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

Premièrement, je remercie Dieu de m'avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier **M^rKADRI** Abdelaziz, Professeur à l'**UMMTO**, pour son accueil chaleureux au sein du laboratoire **LPCM**. Je le remercier également pour ses conseils et son aide tout au long de mon stage.

Je n'oubliè pas d'adresser mes remerciements à Madame **BENBRAHIM** Nassima, directrice du laboratoire **LPCM**, Professeur à **l'UMMTO**, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir mis à notre disposition tous les moyens nécessaire pour accomplir ce travail. Je la remercie également pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de mémoire.

Un grand merci sera à mon encadreur Madame **MELLIL** née **BENFEDDA Baya**, Maitre de Conférence-A à l'**U MMTO**, pour m'avoir proposé ce thème et pour le suivi continu qu'elle témoigné tout au long de la réalisation de ce mémoire. Je la remercie également pour ses conseils, pour ses encouragements et pour sa gentillesse.

Je remercie aussi **M^r BOUDINAR Salem**, enseignant au département de physique, pour son aide dans mes manipulations, pour ses réponses à mes questions et pour ses conseils. Je le remercie également d'avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens également à remercier, **M^r MERZOUK Tahar**, Ingénieur du laboratoire, pour ses conseils et ses encouragements sans oublier bien sûr de remercier **M^r AMIROUCHE** Saïfi, Ingénieur du **MEB** pour les différentes mesures au MEB.

Je remercie très chaleureusement toutes mes copines : Sonia, Farida, Monira, Kahina, leurs conseils, leur soutien et leur encouragement m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je ne peux oublier de remercier O.Celia, R.Lydia, M.Fatima, M.Zaina, pour leur conseils.

Pour finir, je tiens à remercier vivement ma famille, surtout mes parents, mes frères et sœurs, pour leur confiance et leur soutien tout au long de mes études.

Table de matières

ntroduction générale2

Chapitre I Etude bibliographique I.1.2 .3 Revêtements métalliques7 I.1.2 .3.1 Revêtements nobles ou cathodiques7 I.2.5 L'alliage MnZn10 I.3 Diagramme de phase de MnZn.....10 I.4 Etat de l'art sur les alliages MnZn.....11 I.5 Méthodes d'élaborations16

a- La migration	17
b- La diffusion	17
c-La convection	17
I.5.4 Transfer de charge	18
I.5.5 Cristallisation (formation de dépôt)	18
I.6 Notions d'électrochimie	19
I.6.1 Introduction	19
I.6.2 Potentiel d'électrode et interface électrode-électrolyte	19
I.6.3 Relation de Nernst	20
I.7 Conclusion	21
Bibliographie	22

Chapitre II Techniques et procédures expérimentales

II.1. Techniques d'élaboration	25
II.1.1.Dispositif expérimental de mesures électrochimiques	25
II.1.1.1 Cellule électrochimique	25
II.1.1.2 Les électrodes	26
a. Electrode de référence :	26
b. Electrode auxiliaire	26
c. Electrode de travail	26
• Carbone vitreux	27
• Substrat en acier	27
• Préparation des électrodes de travail	28
-L'embout en carbone vitreux :	28
-L'acier	28
II.1.2. L'électrolyte	28
II.1.3. Solution pour les tests de corrosion	29

II.2. Méthodes électrochimiques	29
II.2.1. Voltammétrie cyclique	29
II.2.2. Chronompérométrie	30
II.2.3. Potentiomètrie	30
II.2.4. Méthode des droites de Tafel	30
II.3.Techniques de caractérisation	32
II.3.1 Microscopie électronique à balayage	32
II.3.1.1 Principe	32
II.3.2 .Diffraction des rayons X	33
Bibliographie	35

Chapitre III Résultats expérimentaux et discussions

III .1 Etude électrochimique de la cinétique de dépôt du système
III .1.1 Etude thermodynamique du bain d'électrolyse
III.1.1.1 Introduction
III.1.1.2 Formation des complexes. 38
III.1.1.2.1 Etude des complexes de manganèse en milieu chlorure
III.1.1.2.2 Etude des complexes de zinc en milieu chlorure41
III.1.1.3 Calcul de la concentration des différentes espèces présentes à différentes bains après complexation des cations métalliques de Mn^{2+} et Zn^{2+} 42
III.1.1.4 Calcul des potentiels d'équilibres des différentes espèces électroactives de manganèse et de zinc
III.1.1.5 Conclusion
III.1.2 Etude électrochimique de la cinétique de dépôt du système Mn-Zn46
III.1.2.1 Introduction
III.1.2.2 Etude électrochimique de la cinétique du dépôt de zinc
III.1.2.3 Etude électrochimique de la cinétique du dépôt de manganèse48

III.1.2.3.1 Analyse voltammpérométrique de la cinétique du dépôt de manganèse48
III.1.2.3.2 Analyse voltammpérométrique de la cinétique du dépôt de manganèse à
différentes concentrations en Mn ²⁺ 51
III.1.2.4 Electrodéposition du système MnZn
III.1.2.4.1 Etude voltampérométrique à partir d'un bain complet53
III.1.2.4.2 Etude voltampérométrique à partir d'un bain complet à différentes concentrations en ions Mn ²⁺
III.1.2.5 Evolution des rendements des dépôts MnZn57
III.1.2.6 Etude chronoampérométrique de la cinétique du dépôt de MnZn59
III.2 Caractérisations morphologiques et structurales des dépôts MnZn
III.2.1 Introduction
III.2.2 Analyse morphologiques de chaque métal pris séparément
III.2.3 Analyse morphologiques des alliages MnZn64
III.2.4 Analyse structurales des revêtements MnZn
III.3 Comportement à la corrosion des revêtements MnZn72
III.3.1 Introduction
III.3.2 Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps72
II.3.3 Courbes de polarisation de Tafel73
III.3.4 Conclusions77
Bibliographie
Conclusion générale
Annexes
Résumé

Liste des abréviations

ENH	Electrode Normale à Hydrogène
-----	-------------------------------

- CVD Chimique en Phase Vapeur
- EDT Electrode à Disque Tournant
- **ET** Electrode de travail
- **ER** Electrode de référence
- CE Contre électrode
- Cv Carbone vitreux
- ECS Electrode au calomel saturé
- MEB Microscopie Electronique à Balayage
- **DRX** Diffraction des rayons X

Introduction générale

Introduction générale

La dégradation des matériaux engendrées par le phénomène de corrosion constituent un problème majeur au niveau du secteur industriel. Il en résulte alors une modification du matériau et en particulier de ses propriétés fonctionnelles, mécaniques, électriques, optiques, esthétiques ou autres. En général, l'endommagement causé en service peut être atténué voir évité par l'emploi de matériaux plus résistants. Cependant, une telle démarche s'accompagne le plus souvent d'un surcoût important. Pour faire face à la corrosion et maintenir la durabilité des matériaux, plusieurs méthodes de protection ont été mises en œuvre. Parmi ces méthodes, on peut citer, l'application d'un revêtement sur la surface à protéger. Un tel procédé présente un intérêt économique et technique. Ainsi, il permet d'éviter tout contact entre le métal et l'agent corrosif. A ce propos, plusieurs types de revêtements ont suscité beaucoup d'intérêts et font l'objet d'un nombre important de travaux de recherche. Actuellement, une activité de recherche est très accentuée dans ce domaine en vue d'obtenir des revêtements de plus en plus performants vis-à-vis de la tenue à la corrosion.

Depuis plus de soixante ans, la protection des aciers contre la corrosion est assurée par le dépôt d'un métal à faible coût, le zinc, qui lui confère une bonne résistance à la corrosion. En revanche, les dépôts de zinc seul semblent être insuffisants à assurer une protection permanente pour des durées de plus de trois ans. Pour cela, l'ensemble des travaux de recherche se sont orientés vers l'utilisation des systèmes alliés à base de zinc, qui présentent une résistance à la corrosion relativement supérieure aux dépôts de zinc seul. A cet effet, plusieurs systèmes ont été étudiés, notamment, les alliages : ZnFe, ZnCo, ZnNi, MnZn. L'alliage ZnMn s'avère un candidat très intéressant, vu qu'il possède des propriétés mécaniques intéressantes qui lui attribuent une très bonne résistance à la corrosion. De plus, le manganèse présente par rapport au zinc et au fer un intérêt réel sur le plan électrochimique. En effet, son potentiel électrochimique est relativement inferieur à celui du zinc. De ce fait, il permet alors d'assurer une protection cathodique à la fois pour le zinc et l'acier.

Le procédé le plus employé pour élaborer ces divers revêtements consiste en l'électrodéposition. Cette méthode est connue d'être simple d'utilisation et relativement moins couteuse. Ainsi, elle offre la possibilité de déposer de larges surfaces et de pouvoir

contrôler la structure et l'épaisseur des dépôts en faisant modifier les conditions expérimentales.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration électrochimique des revêtements MnZn. Plus précisément, l'objectif visé consiste à mettre en évidence l'influence de certains paramètres expérimentaux, en l'occurrence, le potentiel et la concentration en Mn²⁺ sur la cinétique du dépôt de système MnZn et sur ses propriétés physicochimiques, et structurales ainsi que sur son comportement à la corrosion dans un milieu NaCl à 3%.

Le manuscrit du présent mémoire est composé de trois chapitres, qui sont structurés de la manière suivante :

Le premier chapitre mettra au point une revue de littérature sur le thème de recherche que nous avons mené. En premier lieu, nous donnerons quelques généralités sur les revêtements anti corrosion tout en évoquant d'une manière particulière celles correspondantes au système MnZn. Par la suite, un état de l'art sur le système MnZn sera élucidé. En dernier, on donnera quelques rappels d'électrochimie en insistant sur certaines notions de base appliquées à l'électrodéposition.

Le deuxième chapitre est globalement descriptif, il présente les différentes méthodes et techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail. Il se décline en deux parties essentielles : Dans la première partie, on décrit brièvement les différentes méthodes de la caractérisation électrochimiques utilisées ainsi que le dispositif de mesures électrochimiques mis en œuvre. Quant à la deuxième partie, elle donnera un bref aperçu sur les différentes méthodes de caractérisation physicochimique et structurale (MEB et DRX).

Le dernier chapitre regroupe les principaux résultats obtenus et leur interprétation. Il se scinde en trois parties : la première partie traite la cinétique de dépôt du système MnZn tout en évoquant l'influence de certains paramètres expérimentaux. La deuxième partie décrit les propriétés morphologiques et structurales obtenues sur les différents revêtements MnZn ainsi élaborés. Enfin, la dernière partie aborde en particulier une étude préliminaire sur le comportement à la corrosion des revêtements dans une solution saline de NaCl à 3% en poids.

Ce manuscrit sera parachevé par une conclusion générale qui récapitule l'essentiel des résultats obtenus ainsi que les perspectives envisagées.

Chapitre I Etude bibliographique

Le présent chapitre mettra en évidence une revue bibliographique sur le thème de recherche que nous avons développé. Dans un premier temps, nous donnerons quelques généralités sur les revêtements anti corrosion les plus répandus. Un intérêt particulier a été accordé aux propriétés physicochimiques et structurales de l'alliage MnZn. Par la suite, un état de l'art sur les revêtements MnZn sera évoqué. Enfin ; nous décrivons le principe de la méthode d'électrodéposition qui sera suivie de quelques rappels d'électrochimie et certaines notions de base appliquées aux dépôts métalliques.

I.1 Généralités sur les revêtements anti corrosion

I.1.1 Introduction

La corrosion désigne la dégradation d'un matériau par une réaction chimique ou électrochimique avec son milieu environnant [1]. Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux à l'air ou dans l'eau, notamment, la rouille du fer et de l'acier ou la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton). Cependant, la corrosion est un domaine très vaste qui touche toutes sortes de matériaux (métaux, céramiques, polymères) dans des environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures).

On distingue plusieurs sortes de corrosion : la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion bactérienne. Pour faire face à la corrosion des structures en acier, responsable de surcoûts importants, plusieurs moyens de protection ont été développés afin d'assurer une meilleure durabilité. Parmi ces moyens, on peut citer, la protection par inhibition, la protection cathodique, anodique et encore la protection par application d'un revêtement. Dans le présent mémoire de master, nous nous sommes intéressés à l'élaboration électrochimique d'un revêtement à base de zinc et à l'étude de ses diverses propriétés. Pour mieux assimiler une telle étude, il nous semble alors plausible de faire un bref aperçu sur les différents revêtements anticorrosion les plus utilisés jusqu'à présent.

I.1.2 Protection par revêtement

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en appliquant des revêtements. On distingue en effet, trois grandes familles de revêtements, ils peuvent être métalliques ou non métalliques [2]. On se propose dans les paragraphes suivants de décrire ces différents types.

I.1.2 .1 Revêtements barrières (organique)

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ils se divisent en trois familles [2] :

- les revêtements en bitume des structures enterrées

- les revêtements polymériques (caoutchoucs)

- les revêtements par peintures et vernis.

I.1.2 .2 Revêtements inorganiques

On distingue deux types de revêtements inorganiques non métalliques :

- les couches de conversion : sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi, elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat, on cite par exemple l'anodisation, qui est souvent pratiquée sur l'aluminium. Son principe de base consiste à renforcer le film d'oxyde naturel par une oxydation anodique.

- les couches étrangères au substrat, exemple : revêtement à base de ciment en génie civil

I.1.2 .3 Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques [2].

I.1.2 .3.1 Revêtements nobles ou cathodiques

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. Exemple : revêtement de nickel ou de cuivre sur acier. Cependant, ces types de revêtement doivent être non poreux et exempts de défauts afin d'assurer une bonne protection. De ce fait, la continuité d'un revêtement est donc toujours une condition primordiale à vérifier.

I.1.2 .3.2 Revêtements moins nobles ou sacrificiels

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. Exemple : la galvanisation (revêtement de zinc sur acier ou sur le fer) (figure I.1). En cas de défaut, le revêtement se corrode en protégeant cathodiquement le substrat. La protection reste donc assurée. Dans ce cas, il est important de signaler que les performances et la durée de protection dépendent fortement des propriétés métallurgiques du revêtement en question (morphologie, texture, composition...etc). Depuis plusieurs décennies, les revêtements sacrificiels sont les plus utilisés pour ralentir la vitesse de corrosion des structures d'acier.



Figure I.1: Revêtement anodique (cas d'un dépôt de zinc sur le fer)

Plusieurs techniques d'élaboration ont été mises à profit pour élaborer une large variété de revêtements métalliques, ayant chacun des qualités et des caractéristiques spécifiques. A l'échelle industrielle, l'électrodéposition demeure la voie la plus exploitée, en raison de sa facilité de mise en œuvre, de son faible coût et de la capacité de traiter des pièces de grandes dimensions avec des géométries relativement complexes.

Plusieurs études ont été menées sur l'électrodéposition des revêtements de zinc et des alliages à base de zinc. Parmi ces derniers, on peut citer ZnNi, ZnCo, ZnFe, ZnMn [3-8].Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration électrochimique du revêtement ZnMn et à l'étude de ses propriétés physicochimiques, structurales et son comportement à la corrosion dans un milieu salin. Dans les paragraphes suivants, on se propose de faire tout d'abord une description préliminaire des éléments constituant l'alliage et leurs principales propriétés. Par la suite, un aperçu historique sur les différents travaux de recherche entrepris sur ce système sera présenté.

I.2 Généralités sur le zinc et le manganèse

I.2.1 Le Zinc

Le zinc pur se présente sous forme d'un métal bleu-gris, il fait parti des métaux de transition. Il est considéré comme étant un métal lourd et malléable à haute température, il est conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il est réputé pour avoir une bonne résistance à la corrosion. Son degré d'oxydation le plus courant est (+II). On peut dire que cet élément est moyennement réactif, Il est capable de se combiner avec l'oxygène. Le zinc est l'un des deux composants permettant le fonctionnement des piles tant salines qu'alcalines. La réaction de cet élément avec les acides dilués engendre le dégagement de l'hydrogène **[9].**

I.2.2 Application

Le zinc c'est le 4^{eme} métal le plus utilisé au monde après le fer, le cuivre et l'aluminium. La production du zinc se fait à partir de minerais (le plus utilisé la sphalérite ZnS ou blende). Sa production peut également se faire par voie de recyclage. A l'heure actuelle, on estime un taux mondial de recyclage de 26 %. Il est connu pour être un excellent revêtement sacrificiel pour les matériaux ferreux **[10]**, dans les bâtiments (les toitures, les gouttières), pour l'automobile, pour l'électroménager et encore pour les équipements industriels. Il est à noter que les alliages à base de zinc tel que ZnNi, ZnCo, ZnFe sont les plus résistants à la corrosion que les revêtements de zinc pur.

I.2.3 Le manganèse

Le manganèse est un métal de transition, de couleur blanc-gris, très voisin du fer par ses propriétés physicochimiques. La connaissance de la magnésie noire (bioxyde de manganèse naturel) remonte à la plus haute antiquité. Il est dur, fragile et il est réputé pour être un élément facilement oxydable. Il possède en effet plusieurs degrés d'oxydation, notamment +II, +III, +VI, +VII. La réduction du manganèse est toujours accompagnée par un fort dégagement d'hydrogène, ce qui rend difficile le processus d'électrodéposition de cet élément [11]. Ce phénomène induit sans aucun doute des rendements de dépôt assez faibles. Le manganèse, à l'état pur, ne présente pas de propriétés physiques ou mécaniques intéressantes et de ce fait n'est pas utilisé à l'état pur. Par contre, il constitue un élément d'addition appréciable dans les alliages (MnCo, MnZn, MnCu....).

Le manganèse cristallise d'une manière complexe sous forme de quatre variétés allotropiques. Chaque phase offre des caractéristiques spécifiques et un domaine de température d'existence propre. Ces diverses phases du manganèse sont : alpha (stable jusqu'à 700°C), bêta (entre 700 et 1079°C), gamma (entre 1079 et 1143°C) et delta (entre 1143°C et la température de fusion.

I.2.4 Application

Prés plus de 90% du manganèse produit dans le monde est utilisé sous forme d'alliage principalement dans la sidérurgie, il est notamment exploité dans la fabrication de piles, de batteries, du verre et de la céramique. On trouve également son utilisation dans le domaine d'agriculture (engrais). L'acier au manganèse possède une résistance à la corrosion relativement élevée.

Symbole	Mn	Zn
Numéro atomique	25	30
Masse atomique	54.093 g/mole	65.409 g/mol
Point de fusion	1249 [°] C	419.53 [°] C
La masse volumique	7.21g/cm ³	7.14 g/cm ³
Configuration électronique	[Ar] 3d⁵ 4s²	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Structure cristalline	Cubique centré (a=8.944 A ⁰)	Hexagonale compacte (a=2.664 A ⁰ ,c=4.947 A ⁰)

Le tableau ci-dessous résume les propriétés physico-chimiques du manganèse et du zinc.

Tableau I.1 Propriétés physicochimiques du zinc et du manganèse

I.2.5 L'alliage MnZn

Le système MnZn est un alliage binaire composé de deux métaux de transition, ayant des potentiels d'équilibres standards très éloignés, $E^{\circ} (Mn^{2+}/Mn) = -1.18V/ENH$ et $E^{\circ} (Zn^{2+}/Zn) = -0.76V/ENH$, rendant ainsi la codéposition de ces deux éléments plus délicate, voir complexe. Ces dernières années, l'électrodéposition de ce type alliage a suscité beaucoup d'intérêts en raison de ses bonnes propriétés protectrices vis-à-vis de la corrosion comparativement à celles du zinc non allié (pur) et à celles des autres alliages [12-15].

I.3 Diagramme de phase de MnZn

Le diagramme de phase illustré sur la figure I.2 ci-dessous révèle que les températures de fusion des deux éléments sont très éloignées (Mn = 1246°C et Zn=419.58°C). Ce diagramme met en évidence plusieurs transformations de phases en fonction de la température et de la composition de l'alliage en question, qui peuvent conduire éventuellement à la formation de composés monophasiques ou polyphasiques. Ce diagramme de phase indique l'apparition de trois domaines, d'abord celui des variétés allotropiques du manganèse, ensuite, le domaine ε -phase qui peut être subdivisée aussi en trois formes différentes (ε , ε_1 , ε_2), et enfin on observe plusieurs phases à basse température (δ_1 , ζ_2 , α' , γ_1 ...). La phase γ de manganèse (variété haute température) qui cristallise en mode tétragonal (phase métastable) avec les paramètres (a = 2.672 et c = 3.550) et la phase α (variété basse température). Il existe également une nouvelle phase ferromagnétique, appelée, la phase β_1 , étendant 50-56% de Mn à des températures inférieures à 180°C, la phase δ_1 MnZn non stœchiométrique peut contenir de 86 à 92 % de Zn, la maille de cette phase est hexagonale et comprend 550 ± 8 atomes. Les phases (ϵ , ϵ_1 et ϵ_2) ont des structures d'un hexagonal compact HCP ($a = 2.77 \text{ A}^\circ$, $c = 4.44 \text{ A}^\circ$) [16]. L'eutectique de ZnMn se situant en dessous de 417°C et au dessus de cette valeur, on observe l'apparition de la phase liquide [17]. A 450°C, on détecté la phase ϵ_2 , ϵ -Zn-Mn. Cette dernière est réputée d'être la phase la plus stable pour ce système.



Figure I.2 : Diagramme de phase du système MnZn [17]

I.4 Etat de l'art sur les alliages MnZn

Ces dernières années, l'alliage zinc-manganèse a suscité un intérêt croissant. La particularité de cet alliage réside dans le fait que le manganèse appartient au couple ayant un potentiel plus négatif (-1,18 V/ENH) que celui du couple associé au zinc. De telles données thermodynamiques rendent la codéposition des deux éléments plus délicate. Afin d'élaborer ce type d'alliage, plusieurs tentatives expérimentales ont été explorées. Ces dernières se basent principalement sur la modification de rapport en concentration zinc/manganèse ainsi que sur l'ajout d'agents complexants et d'additifs organiques dans les bains de synthèse électrolytiques. On se propose dans ce qui suit de faire un bilan sur l'ensemble des travaux évoqués dans la littérature sur ce type de système.

L'étude menée par Gabe **[18]** a indiqué qu'un alliage ZnMn ayant une teneur en manganèse proche de 30 % a révélé un meilleur comportement à la corrosion. Une telle propriété est la conséquence de la formation d'un alliage possédant une structure monophasique.

Les travaux de Boshkov et al [19-21] ont axé à l'étude de l'influence de la composition sur le comportement à la corrosion du revêtement MnZn. Les différents résultats entrepris dans une telle étude ont mis en évidence des caractéristiques de protection optimales assez particulières. En effet, les alliages dont la teneur en Mn proche de 11% possèdent de meilleures propriétés anticorrosion. Ceci est attribué au faite que les revêtements obtenus dans de telles conditions ont une structure cristallographique de type ε -Zn-Mn. Cette dernière semble être la plus intéressante vis à vis de la résistance à la corrosion.

Muller et al [22-23] se sont intéressés à l'effet de la concentration en manganèse (II) sur les propriétés microstructurales et cristallographiques du revêtement MnZn. Mentionnons dans ce cas qu'un bain d'électrolyse à base de citrate-EDTA a été exploité. L'analyse DRX effectuée sur les différents alliages a révèle que les propriétés structurales reflètent une forte dépendance vis-à-vis de la teneur en manganèse. En effet, pour les teneurs en manganèse comprises entre 6 et 25 %, le revêtement est composé de deux phases : ε -ZnMn et γ -ZnMn. Autour d'une teneur en manganèse de 30 %, le revêtement est monophasique, composé essentiellement de la phase ε –ZnMn. Dans le cas où les teneurs en Mn dépassent les 30%, le revêtement est alors biphasique, constitué de la phase ε -ZnMn et celle de γ -Mn₁.

Sylla et al [7] ont utilisé un autre bain d'électrolyse pour synthétiser les alliages MnZn. Il s'agit d'un bain alcalin à base de sulfate en présence de pyrophosphate comme étant additif. Ce dernier joue le rôle d'un agent complexant qui permet à la fois d'éviter le phénomène de précipitation des hydroxydes des deux éléments en question et de stabiliser d'avantage les cations métalliques correspondants par une réaction de complexation. Les résultats issus à travers les différentes caractérisations faites sur les revêtements MnZn ont permis de constater que les dépôts obtenus sont lisses, compactes et possèdent une bonne tenue à la corrosion comparativement aux études évoquées par d'autres auteurs. Des phases de type γ -Mn-Zn et de ϵ -ZnMn ont été mises en évidence. Il est important de signaler qu'un meilleur comportement vis-à-vis de la corrosion est observé principalement sur les alliages monophasiques. Une année plus tard, Savall et al [24] ont fait pratiquement

la même étude que celle réalisée par Muller [22-23] mais avec un bain d'électrolyse différent. Il s'agit d'un milieu chlorure en présence d'un additif commercial. L'analyse MEB appliquée sur les alliages obtenus en présence et en absence d'additif a mis en évidence des morphologies différentes. En effet, les revêtements obtenus en absence d'additif sont noirs et poreux tandis que ceux réalisés en sa présence ont révélé un aspect morphologique intéressant. Dans ce cas, les dépôts sont denses, compactes et relativement épais. Concernant les propriétés structurales, il a été montré que les alliages ayant une teneur en manganèse proche de 20 %, possèdent une structure hexagonale compact associée à la phase ε -MnZn. De telles caractéristiques rendent ces alliages plus résistants à la corrosion.

Chen et al **[25]** ont consacré leur étude à l'élaboration de MnZn en utilisant un liquide ionique de type (trifluorométhane). Il a été constaté que les dépôts obtenus dans ces conditions ont une teneur en manganèse relativement importante, elle est de l'ordre de 99,6%. L'examen morphologique a révélé des revêtements adhérents et plus lisses.

Sulcius et al **[8]** ont élaboré des revêtements MnZn à partir d'un bain sulfate-citrate en présence de selenate d'ammonium(AS) et thiorea(TU). Les résultats obtenus indiquent que l'addition de TU et AS dans le bain a affecté considérablement le processus d'électrodéposition du revêtement MnZn. Ces additifs ont contribué à une diminution notable de la teneur en manganèse.

Tonic et al [26] ont également mené une étude sur l'électrodéposition du revêtement MnZn. Leur objectif consiste à explorer l'effet de la densité de courant sur le rendement du dépôt ainsi que sur sa morphologie et sa tenue à la corrosion. Notons que cette étude a été réalisée dans deux bains différents : un bain sulfate et un bain chlorure, le pH est fixé à 5. Les résultats issus de la caractérisation électrochimique ont révélé que la densité de courant ainsi que la nature de l'électrolyte influent considérablement non seulement le rendement de dépôt mais aussi sa morphologie et son comportement vis-à-vis de la corrosion. Il a été conclu que les revêtements obtenus dans un bain chlorure ont une meilleure résistance à la corrosion comparativement à ceux synthétisés dans un bain sulfate. Ces derniers sont caractérisés par un aspect morphologique rugueux et hétérogène. Leur vitesse de corrosion est relativement élevée.

Dans autre étude menée par Bučko et al [27], l'effet de la densité de courant et de la concentration en Mn (II) sur les propriétés de MnZn a été examiné. Il ressort de leur

résultats expérimentaux que les revêtements MnZn obtenus à travers une solution concentrée en manganèse (1,8 et 2,4 M), en appliquant une forte densité de courant (300 mA), sont caractérisés par un aspect morphologique de bonne qualité. En effet, ces derniers sont très adhérents, brillants, mettant en évidence une structure de type chou-fleur (figure I.3), repartie d'une manière homogène sur la totalité du substrat. De telles propriétés sont très encourageantes pour leur utilisation comme revêtements sacrificiels dans le cas des structures en acier.



Figure I.3 : Image MEB d'un dépôt MnZn synthétisé dans un bain chlorure (2.4M de MnCl₂, 0.4M deZnCl₂) en présence de H₃BO₃, de KCl et d'additif [27]

Une année après, le même auteur **[28]** a étudié l'influence des aldéhydes aromatiques (additifs organiques) sur l'électrodéposition du revêtement MnZn. Pour ce faire, un bain d'électrolyse à base de chlorure contenant deux aldéhydes (0.25gdm⁻³ de HBA (4-hydroxybenzaldéhyde) et 0.5gdm⁻³ de DMBA (3,4-dimethoxy-benzaldéhyde) a été exploité. Le pH est ajusté à 4.5. Il a été constaté que les dépôts obtenus en présence d'additifs ont une morphologie beaucoup plus intéressante comparativement à ceux synthétisés en leur absence. Une telle alternative de bain permet de d'obtenir des alliages MnZn plus résistants à la corrosion.

Très récemment, on trouve un nombre important de papiers consacrés à l'élaboration et à l'étude des propriétés de MnZn. Ganesan et al **[29]** ont réalisé une étude sur l'électrodéposition de MnZn en faisant varier la concentration de Mn(II) dans le bain. Dans ce cas, un milieu chlorure contenant le gluconate de sodium comme étant complexant et additif a été utilisé. Par la suite des dépôts MnZn ont été élaborés à différentes concentrations en manganèse (II). Les différentes caractérisations effectuées sur ces dépôts ont indiqué que la densité de courant ainsi que la composition chimique montrent une forte

dépendance vis-à-vis de la concentration en Mn^{2+} utilisée. En effet, la densité de courant diminue lorsque la concentration en Mn(II) augmente (figure I.4). Parallèlement, la teneur en Mn dans les alliages évolue dans le sens contraire, elle passe de 1% à 37%. De plus, la réaction d'évolution de l'hydrogène a été fortement minimisée. Ce qui a induit par conséquent une augmentation considérable du rendement de dépôt. Un meilleur rendement est obtenu pour une concentration de 2,1 M en Mn(II). Les tests de corrosion effectués sur les revêtements élaborés à différents potentiels ont permis d'affirmer que le revêtement obtenu à -1,7 V possède une meilleure tenue à la corrosion.



Figure I.4 Chronoampérogrammes relatifs à l'électrodéposition du revêtement MnZn obtenus à différentes concentrations en Mn(II) dans le bain d'électrolyse [29]

Dans l'étude menée par Bedir et al [**30**], l'influence du pH sur le comportement électrochimique et les propriétés anti corrosion de l'alliage MnZn a été recherchée via des mesures voltampérommétriques. Pour se faire, un bain chlorure en présence de l'acide borique a été exploité. Les valeurs de pH explorées varient de 3 à 6. Il a été constaté que l'augmentation du pH de l'électrolyte provoque une diminution notable de la taille des grains. Ce qui a engendré une élévation considérable de la teneur en Mn dans les alliages. Il a été également affirmé que la tenue à la corrosion devient plus intéressante lorsque le pH augmente. Un meilleur comportement à la corrosion a été mis en évidence sur les revêtements synthétisés à pH = 5. Ceci a été attribué au faite qu'une augmentation de la quantité de Mn dans le dépôt favorise la formation d'une couche passive qui à son tour améliore et augmente la résistance à la corrosion.

En 2015, Fashu et al [31] ont élaboré des films de MnZn sur des substrats en cuivre à partir d'un liquide ionique aprotique (solvant eutectique) contenant de l'acide borique. L'influence de certains paramètres expérimentaux tels que le potentiel appliqué et la concentration en Mn²⁺ a été mise en évidence. A travers les différentes caractérisations effectuées sur les revêtements, il ressort que la quantité de Mn dans les alliages augmente non seulement avec le potentiel appliqué mais aussi avec l'augmentation de la concentration en Mn²⁺. Paradoxalement, l'aspect morphologique a reflété un changement notable vis-à-vis de ces deux paramètres. En effet, les films deviennent poreux, non adhérents et relativement rugueux pour des valeurs assez élevées en potentiel et également en concentration de manganèse. Par ailleurs, il a été affirmé que la concentration 1M en manganèse (II) et le potentiel -1,8 V sont des conditions favorables pour obtenir des films de MnZn présentant une résistance à la corrosion conséquente. Les alliages synthétisés dans de telles conditions sont caractérisés par une structure monophasique de type (ε -ZnMn), qui se cristallise dans le système hexagonal compact.

I.5 Méthodes d'élaborations

De nombreuses méthodes ont été mises en œuvre pour réaliser les dépôts de métaux ou alliages métalliques. Elles se subdivisent en deux grandes catégories : les méthodes dites physiques telles que la pulvérisation cathodique, l'évaporation sous vide et les méthodes chimiques telle que la croissance chimique en phase vapeur (CVD) et l'électrodéposition. On se propose dans ce qui suit de décrire le principe de l'électrodéposition ainsi que ses différents mécanismes mis en jeu.

I.5.1 Electrodéposition

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique ou bien un potentiel entre deux électrodes plongées dans une solution électrolytique, contenant un sel métallique de l'élément qu'on souhaite déposer. L'étude cinétique d'un tel processus peut se faire en faisant varier plusieurs paramètres expérimentaux, en outre, (nature du bain d'électrolyse, pH, température, présence d'additifs, densité de courant...etc). Cette voie est connue pour être simple, moins couteuse et facile à mettre en œuvre. Cependant, elle possède certains inconvénients, liés principalement à l'incorporation d'impuretés issues de l'électrolyte dans le dépôt. Un tel phénomène affecte sans aucun doute les propriétés recherchées pour un dépôt quelconque. Pour faire face à ces contaminations, il est primordial de travailler constamment sous un flux d'argon (milieu désaéré) et de contrôler d'une manière très rigoureuse l'effet de certains paramètres expérimentaux.

I.5.2 Principe

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat, elle est mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, intentionstatique et ce en mode pulse ou continu. Plusieurs types de milieux peuvent être utilisés (aqueux, organique, sel fondus...). Pour réaliser une électrodéposition, le substrat doit être conducteur. On le positionne à la cathode d'une cellule d'électrolyse , qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer. Dans ce cas, le substrat assure le rôle de l'électrode de travail, sur laquelle se produit la réaction de réduction de l'ion métallique.

$$M^{n+} + n e^{-} \longrightarrow M_{(s)}$$

L'électrodéposition d'un métal est un phénomène complexe caractérisé par une succession d'étapes élémentaires dont la plus lente détermine la vitesse globale du processus. Les paragraphes suivants illustrent une description succincte de chacune de ces étapes.

I.5.3 Transfer de matière

L'apport des espèces du sein de la solution vers le voisinage immédiat de l'électrode, proprement dit « transfert de masse » joue un rôle essentiel au cours d'un processus de dépôt puisque le réactif présent à l'interface métal/électrolyte est continuellement consommé par la réaction de réduction de l'espèce métallique. Ce processus s'effectue selon trois sous-mécanismes différents:

a- La migration: les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.

b- La diffusion: les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive à la cathode

c-La convection: elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation de type mécanique ou thermique.

I.5.4 Transfert de charge

Le transfert de charge est un mécanisme relativement très complexe. Ce processus se déroule essentiellement dans la double couche électrochimique. Les ions se situant dans cette zone subissent des interactions intermédiaires avant qu'ils réagissent ,ces interactions de type du Van Der Waals conduisant à une physisorption ,ou bien des interactions de plus courte portée, menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés. On parle alors d'adions. Plusieurs théories ont été développées pour expliquer un tel processus. La théorie la plus majoritairement retenue est celle de Bockris [32] et [33] 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, les transferts de charge s'effectuent le plus souvent selon plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La détermination de la vitesse globale de décharge est fortement dépendante de toutes les réactions élémentaires **[34]**.

I.5.5 Cristallisation (formation de dépôt)

Les adatomes vont, au cours de cette étape, soit consolider l'édifice cristallin en construction (ad-M cristal), favorisant, les cristaux existants, qui grossissent par addition des nouveaux atomes de métal en respectant la structure cristalline, c'est-à-dire, en prenant place dans des sites définis (croissance), soit donner naissance à de nouvelles cristallites et ce à partir des germes produits spontanément sur la surface. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt sera alors constitué de petits cristaux [35].

La figure(I.5) suivante illustre les différentes étapes relatives au processus d'électrodéposition :



Figure I.5 : Les différentes étapes caractérisant un processus d'électrodéposition [35]

I.6 Notions d'électrochimie

I.6.1 Introduction

L'électrochimie est une discipline mettant en évidence une transformation de la matière à l'échelle atomique par déplacement contrôlable de charge électronique (réaction Redox). Les paramètres électriques qui permettent d'amorcer un processus électrochimique quelconque sont : le courant électrique ou bien le potentiel.

I.6.2 Potentiel d'électrode et interface électrode-électrolyte

Lorsqu'une électrode ou un métal (conducteur électrique) est plongé dans un électrolyte (conducteur ionique), la réparation des charges à l'interface est différente de celle du sein de la solution. Cette zone de séparation de charge constitue la double couche électrochimique. Il apparait alors une différence de potentiel (ddp), appelée tension absolu d'électrode (V_{abs}), qui est égale à la différence des potentiels internes entre les deux phases en contact tel que : $V_{abs} = V_{métal} - V_{sol}$. C'est une grandeur non mesurable mais il est possible de repérer le potentiel relatif d'électrode (E), par rapport à celui d'une autre interface électrochimique, prise comme référence. L'électrode de référence dont la composition reste constante avec un potentiel relativement invariable. Citons, par exemple, l'électrode normale à hydrogène dont le potentiel est fixe à 0 Volt. Il correspond à la différence des tensions absolues des deux électrodes mises en jeu, son expression est donnée par la relation suivant :

$$E_{el/réf} = V_{abs (el)} - V_{abs (réf)} \qquad eq. \ I.1$$



Figure I.6 Schéma représentatif d'une interface métal solution [36]

I.6.3 Relation de Nernst

Lorsque un métal est immergé dans une solution contenant ses ions métalliques, il s'établit un équilibre redox, caractérisé par un potentiel d'équilibre thermodynamique. C'est un paramètre thermodynamique qui ne dépend que du couple redox mis en jeu et de la température. Son expression est donnée par la formule de Nernst. Cette relation relie la valeur du potentiel d'équilibre d'un couple redox E_{eq} et celle de son potentiel standard E° ox/red à l'activité des espèces à oxyder ou à réduire, symbolisée par l'équation I.1 cidessous.

$$E_{\acute{eq}} = E_0 + \frac{R.T}{n.F} \times ln \frac{[Ox]\acute{eq}}{[R\acute{ed}]\acute{eq}} = E_0 + \frac{R.T}{n.F} \times ln \frac{a_{ox}}{a_{r\acute{ed}}} \qquad eq.I.2$$

$$\Rightarrow E_{\acute{eq}} = E_0 + 2.3 \times \frac{R.T}{n.F} \times log \frac{[Ox]\acute{eq}}{[R\acute{ed}]\acute{eq}} \iff E_{\acute{eq}} = E_0 + \frac{0.059}{n} \times log \frac{[Ox]\acute{eq}}{[R\acute{ed}]\acute{eq}}$$

$$Car \grave{a} 25 C: 2.3 \times \frac{R.T}{F} = 0.059 \quad et \quad a_i = c_i \times \gamma_i.$$
Avec :

 E^0 : potentiel standard d'un couple redox, mesuré par rapport à une électrode normale à hydrogène (ENH).

a ox : activité de l'espèce oxydante

a réd : activité de l'espèce réductrice

 $[\mathbf{Ox}]$: concentration de l'espèce oxydante (mole.l⁻¹).

[**Réd**] : concentration de l'espèce réductrice (mole.l⁻¹).

- **n** : nombre d'électron mis en jeu lors de la réaction.
- \mathbf{F} : constante de Faraday (96500 C.mole⁻¹).
- T : température absolue (K).
- **R** : constante des gaz parfaits (8.31 j.mole⁻¹.K⁻¹).

I.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une revue bibliographique sur notre thème de recherche. A travers cet aspect bibliographique, nous avons pu mettre au point quelques généralités sur la corrosion et un bref aperçu sur l'ensemble de méthodes de protection les plus répandues. L'état de l'art que nous avons mené sur les travaux consacrés aux revêtements MnZn va nous permettre sans aucun doute de mieux assimiler les différentes propriétés associées à ce type de matériau. Elle va nous servir également comme support quant à l'argumentation et à l'interprétation de nos résultats expérimentaux. Quelques propriétés de manganèse et de zinc ont été élucidées tout en évoquant quelques unes de leurs applications.

Les notions de base d'électrochimie que nous avons abordées dans ce chapitre vont nous permettre par la suite de mieux comprendre processus d'électrodéposition du système MnZn et sa cinétique de mise en œuvre.

Bibliographie

[1] R. Moussaoui, Mémoire de Master, Université de Tizi-ouzou. (2013).

[2] L. Ghilani, Mémoire de Magister ,Université de Ouargla .(2008) p. 41

[3] G. Roventi , R. Cecchini , A. Fabrizi , T. Bellezze Surface & Coatings Technology 276(2015)1-7.

[4] M. Heydari Gharahcheshmeh, M. Heydarzadeh Sohi, Materials Chemistry and Physics 134 (2012) 1146-1152.

[5] G.A.G. Pedroza, C.A.C. de Souza, M.D. de Jesus, L.R.P. de Andrade Lima, D.V.Ribeiro, Surface & Coatings Technology 258 (2014) 232–239

[6] Soroor Ghaziof, Wei Gao, Applied Surface Science 311 (2014) 635–642.

[7] D. Sylla, C. Savall, M. Gadouleau, C. Rebere, J. Creus, Ph. Refait, Surface & Coatings Technology 200 (2005) 2137–2145

[8] A. Sulcius, E. Griskonis, P. Diaz-Arista & G. Trejo, The International Journal of Surface Engineering and Coatings (2009) 254-258.

[9] B.H.Mahan .Quimica Curso Universitario Fondo Educativo Interamericano S.A.1987.

[10] D.Sylla, C. Savall, M. Gadouleau, C. Rebere, J. Creus, Ph. Refait, Surface & Coatings Technology 200 (2005) 2137–2145.

[11] S.Boudinar, thèse Doctorat en Physique, Université Tizi-Ouzou (2015)

[12] M. Sagiyama, T. Urakawa, T. Adaniya, T. Hara, S.A.E. Technical paper no 860268 (1986) 107.

[13] M. Sagiyama, T. Urakawa, T. Adaniya, T. Hara, Y. Fukuda, Plating. Surface. Finish.11 (1987) 77.

[14] G. Govindarajan, V. Ramakrishnan, S. Ramamurthi, V. Subramanian, N.V. Parthasaradhy, Bull. Electrochem . 5 (1989) 422

[15] M. Eyraud, A. Garnier, F. Mazeron, J. Crousier, Plating. Surface. Finish. 1(1995) 63.

[16] G. Tsurtsumia, N. Koiava, D. Gogoli, I. Kakhniashvili, T. Lejava, N. Jokhadze,

E.Kemoklidze, J. Mechanical and Industrial Engineering 1 (2016) 13-27.

[17] G. Dupont, Thèse Doctorat, Université de Lille, (1993).

[18] D.R. Gabe, Electrochimica Acta 39 (1994) 1115–1121

[19] N. Boshkov, S. Vitkova, K. Petrov, Metal Finishing. 99 (2001) 56.

[20] N. Boshkov, K. Petrov, S. Vitkova, Metal Finishing. 100 (2002) 98.

[21] N. Boshkov, Surface Coatings Technology. 172 (2003) 217.

[22]C. Muller, M. Sarret, T. Andreu, Electrochimica Acta. 48 (2003) 2397.

[23]C. Muller, M. Sarret, T. Andreu, J. Electrochemica. Society, 149 (2002) C600.

[24] C. Savall, C. Rebere, D. Sylla, M. Gadouleau, Ph. Refait, J. Creus, Materials Science and Engineering A 430 (2006) 165–171.

[25]Po-Yu Chen, Charles L. Hussey, Electrochimica Acta 52 (2007) 1857–1864.

[26] M.V.Tomic, M.M.Bucko, M.G.Pavlouic, J.B.Bajat, Contemporary Materia1(2010) 87-93.

[27] M.Bucko, J.Bajat, B. Jokic, S.B.Gacic, International .scientific. conference on defensive technologies (2012)

[28] M.Bucko, U.Lacnjevac, J.Bajat, J. Serb. Chemical. Society. 78 (10) 1569–1581 (2013).

[29] Selvarani Ganesan, Ganesan Prabhu, Branko.N. Popov, Surface & Coatings Technolog 238(2014).143-151.

[**30**] M. Bedir, D. Korkmaz, O. F.Bakkaloglu, M. Oztas, I.H.Karahan, M.Yakup Haciibrahimoglu. Int. J. Electrochemical Science. 10 (**2015**) 4513 - 4522.

[**31**] S. Fashu, C.D. Gu, J.L. Zhang, H. Zheng, X.L. Wang, and J.P. Tu, Journal of Materials Engineering and Performance 24 (1) (**2015**) 435-444.

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

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

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

[35] M.Bouaoud, Thèse de Magister, Université de Sétif 1 (2014).

[36] B.Benfedda, Thèse de Doctorat en Chimie, Université de Tizi-Ouzou (2011).

Chapitre I

Techniques et procédures expérimentales

Ce chapitre est consacré à la description des différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail .Dans un premier temps, nous présenterons le dispositif de mesures électrochimiques utilisé pour élaborer les revêtements MnZn. Dans un second temps, nous donnerons une brève description des différentes procédures expérimentales que nous avons exploitée, à savoir, les méthodes électrochimiques et les méthodes d'analyse physicochimiques et structurales.

II.1. Techniques d'élaboration

II.1.1.Dispositif expérimental de mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un appareil électrique appelé potentiostat-galvanostat de type EG&G (Princeton Applied Research) modèle 273A. Ce dernier est relié à un micro-ordinateur à l'aide d'une interface GPIB(IEEE) .La cellule d'électrochimique est connectée au potentiostat via un électromètre .L'acquisition des données se fait à l'aide d'un logiciel power suite qui permet de contrôler les données expérimentales selon le type de la mesure qu'on souhaite effectuer. Le schéma du dispositif de mesures électrochimiques est donné sur la Figure. II.1



Figurre II.1 Dispositif de mesures électrochimiques

II.1.1.1 Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule classique à trois électrodes, une électrode de travail, une contre électrode et une électrode de référence .Le récipient est en verre pyrex, de volume 150m L, à double paroi. Elle est munie d'un couvercle à cinq orifices dont trois permettant l'insertion des trois électrodes, et les deux autres orifices sont réservés pour l'entrée et la sortie du gaz inerte (azote ou argon), qui permet de travailler en milieu désaéré. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante.

II.1.1.2 Les électrodes

a. Electrode de référence (ER)

C'est une électrode idéalement non polarisable, qui permet de mesurer ou contrôler le potentiel de l'électrode de travail au cours de la réaction à l'électrode. Dans la présente étude, nous avons travaillé avec une électrode au calomel saturé (ECS).Elle est constitue du mercure (Hg) en contact avec du chlorure mercureux, appelé également le calomel $(Hg_2Cl_2(s))$.Ce dernier est en équilibre avec une solution de chlorure de potassium saturée, la réaction mise en jeu est :

 $Hg_2Cl_2 + 2e^- \iff 2Hg + 2Cl^-$

Son potentiel est donné par la relation de Nernst :

$$E = E^{0} + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{(Cl^{-})^{2}} \qquad eq.II.1$$

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

b. Electrode auxiliaire

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

c. Electrode de travail (ET)

L'électrode de travail est l'électrode sur la quelle s'effectue un processus électrochimique. Elle sert de site d'échange entre les électrons et les espèces électroactives. Dans le cas de l'électrodéposition des métaux ou alliages métallique, elle porte couramment le nom de la cathode. Deux types d'électrodes sont utilisés pour la réalisation de ce travail :

•Carbone vitreux : Au cours de cette étude, les mesures électrochimiques effectuées sur l'embout en carbone vitreux ayant une surface de 0.2 cm². Ce dernier est par la suite inséré dans l'électrode à disque tournant de type EDI 101 (figure II.2.b). Ce type d'électrode est utilisé le plus souvent pour explorer la cinétique d'un processus électrochimique quelconque. En ce qui concerne notre travail, nous l'avons utilisée pour étudier la cinétique du dépôt de zinc, de manganèse ainsi que celle du système complet MnZn.



Figure II.2. (a) L'embout en carbone vitreux(Cv) 0.2cm², (b) Electrode tournant de type EDI 101

• Substrat en acier : après avoir fixé les conditions de dépôt du système MnZn à travers l'analyse voltampérométrique, nous avons utilisé des plaquettes en acier au carbone de type A60 avec une teneur en carbone allant de 0.05 à 1.5% pour élaborer des dépôts MnZn (figure II.3).



Figure II.3. Photographie d'un substrat en acier ayant un aspect miroir

• Préparation des électrodes de travail

-L'embout en carbone vitreux

Avant chaque utilisation, l'embout en carbone vitreux est poli mécaniquement sur un tissu feutré avec une suspension d'alumine de 0.05µm, ensuite décapé dans l'acide nitrique à 30% et dégraissé à l'éthanol sous ultrasons puis rincé à l'eau distillée et séché.

-L'acier

Les plaquettes d'acier, que nous avons exploitées comme substrat de dépôt, ont été polis mécaniquement, en utilisant du papier abrasif à différentes granulométries (180, 1000, 1200, 2000), puis sur un tissu feutré avec différentes suspensions d'alumine (9 µm, 6 µm, 3 µm, 1 µm, 0.05 µm). Par la suite, elles ont subit un lavage à l'eau distillée, suivi d'un nettoyage dans un bain d'éthanol sous ultrasons, pour éliminer toute particules due au polissage. Enfin, elles sont rincées à l'eau distillée et séchées à l'air pour éviter la formation des produits de corrosion. Ces différentes étapes ont permis d'obtenir des surfaces de l'acier ayant un aspect miroir et brillant (voir figure II.5).

II.1.2. L'électrolyte

A la lumière des différents travaux effectués sur l'électrodéposition du système manganèse-zinc, on note que les bains sulfate et bains chlorure sont les plus utilisés. Ces bains sont toujours caractérisés par la présence d'additifs organiques dont le rôle est déterminant. Dans la présente étude, nous avons choisi de travailler avec un bain entièrement chlorure, exempt d'additifs organiques. La composition des bains et les conditions expérimentales associées sont données dans le tableau ci-dessous. Notons que toute les expériences sont réalisées à température ambiante .Le pH de la solution est ajusté à 4 par l'ajout de quelque gouttes d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique.
Chapitre II

Techniques et procédures expérimentales

Nº du	Rapport	Espèces	Espèces Nom Concentration		ntration
bain	$[Mn^{2+}]/[Zn^{2+}]$			(g/L)	(mol/L)
		$ZnCl_2, 7 H_2O$	Chlorure de zinc	104.95	0.4
1	1	MnCl ₂ , 4H ₂ O	Chlorure de manganèse	72.20	0.4
		NH4Cl	Chlorure d'ammonium	160.5	3
		ZnCl ₂ , 7H ₂ O	Chlorure de zinc	104.95	0.4
2	0.57	MnCl ₂ , 4H ₂ O	Chlorure de manganèse	138.6	0.7
		NH4Cl	Chlorure d'ammonium	160.5	3
		$ZnCl_2, 7H_2O$	Chlorure de zinc	104.95	0.4
3	0.40	MnCl ₂ , 4H ₂ O	Chlorure de manganèse	<i>19</i> 8	1
		NH ₄ Cl	Chlorure d'ammonium	160.5	3
		$ZnCl_2$, 7 H_2O	Chlorure de zinc	104.95	0.4
4	0.31	MnCl ₂ , 4H ₂ O	Chlorure de manganèse	257.4	1.3
		NH₄Cl	Chlorure d'ammonium	160.5	3

Tableau II.1.Composition des bains d'électrolyse à base de chlorure exploités pourl'électrodéposition du système MnZn

II.1.3. Solution des tests de corrosion

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

II.2. Méthodes électrochimiques

Dans les paragraphes suivants, nous allons décrire les méthodes électrochimiques que nous avons été amenées à utiliser pour réaliser ce travail.

II.2.1. Voltammétrie cyclique

La Voltammétrie cyclique, est l'une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour la caractérisation des systèmes électrochimiques. Elle permet d'engager un certain nombre d'informations sur la thermodynamique des processus redox et sur la cinétique des systèmes électrochimiques [1], elle permet également de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une zone de potentiel bien définie. La méthode consiste à imposer un balayage linéaire aller-retour en potentiel en fonction du temps E (t), et à mesurer simultanément la réponse en courant [2,3]. La courbe i(E) ainsi obtenue est dite courbe de polarisation, elle porte couramment le nom 'analyse voltammpérométrique' ou carrément un votammogramme.

☑ Lors du balayage aller, pour $E < E_{eq}$, on a apparition d'un courant cathodique qui est dû entre outre au dépôt métallique et au dégagement de l'hydrogène.

I Lors du balayage retour, pour $E > E_{eq}$, on a apparition d'un courant anodique qui est dû à l'oxydation (dissolution) des espèces métalliques réduites durant l'aller.

II.2.2. Chronompérométrie

La chronompérométrie est une technique de mesure électrochimique qui est classée parmi les techniques transitoires, son principe consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps, lorsqu'on impose un échelon de potentiel à l'électrode de travail. Une analyse des courbes i(t) à différents potentiels nous permet d'avoir une connaissance du potentiel le plus approprié pour le dépôt de notre alliage. La courbe i (t) offre également la possibilité d'accéder à la vitesse d'une réaction électrochimique.

II.2.3. Potentiomètrie

La potentiomètrie est une méthode qui consiste à suivre l'évolution du potentiel à l'abandon (ou potentiel de corrosion ou potentiel à circuit ouvert) en fonction du temps. Elle consiste à mesurer la tension d'un métal ou d'un alliage métallique par rapport à une électrode de référence lorsqu' aucun courant ne traverse la cellule électrochimique (i = 0). Les courbes E(t) permettant d'apprécier les modifications de la surface de l'échantillon en fonction du temps d'immersion dans le milieu. Les variations de potentiels de corrosion enregistrées renseignent sur la dégradation, la passivation ou l'immunité d'une surface métallique.

II.2.4. Méthode des droites de Tafel

La méthode de Tafel consiste à polariser fortement des deux côtés anodique ($\eta >100$ mV) et cathodique ($\Box < 100$ mV). Elle exprime une linéarité entre la surtension, η (variation de la différence de potentiel métal-solution due à l'effet d'un courant électrique),

et le logarithme de la densité de courant I [4]. Elle est en effet une méthode basée sur l'extrapolation de la loi de Butler-Volmer [5]:

$$i = i_a + i_c = i_0 (e^{-\frac{\alpha_a n F}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_c n F}{RT}} eq. II.2$$

•Pour des surtensions positives $(\eta > 0)$

$$i = i_a = i_0 \quad e^{\frac{\alpha}{RT}}$$
 eq.II.3

•Pour des surtensions négatives ($\eta < 0$)

$$i = i_c = -i_0 \frac{-\alpha_c nF}{RT} \qquad eq.II.4$$

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

• Pour $\eta > 0$

$$\Box = \frac{2.3 RT}{\alpha_a nF} \log \left| i \right| + \frac{2.3 RT}{\alpha_a nF} \log i_0 \qquad eq.II.5$$

• Pour $\eta < 0$

$$\Box = -\frac{2.3 RT}{\alpha_{c nF}} \log |i| - \frac{2.3 RT}{\alpha_{c nF}} \log i_0 \qquad eq. II.6$$

Les équations (II.3) et (II.4) 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), qui s'obtient à l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion (voir figure II.4) [6] .Le coefficient de transfert peut être déterminé à partir de la valeur de la pente anodique ou cathodique.



Figure II.4 Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système rédox à l'équilibre

II.3 Techniques de caractérisation

Dans cette dernière partie de ce chapitre, on se propose de décrire les techniques de caractérisation que nous avons utilisées pour analyser l'état de surface des revêtements ainsi que leur structure. Il s'agit de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la diffraction des rayons X (DRX).

II.3.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation morphologique couramment utilisée pour analyser tout type de matériaux. Elle permet également d'assurer une analyse chimique qualitative et quantitative par la méthode microanalyse X (EDX).

II.3.1.1 Principe

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à utiliser un faisceau d'électrons très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec la matière crée différentes émissions de particules, qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés: Les électrons secondaires (de faibles énergie), électrons rétrodiffusés (avec une énergie proche de l'énergie du faisceau incident), électrons diffusés, électrons transmis, rayons X émis sont captés de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon **[6]** (figure II.5).



Figure II.5 Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [7]

Selon qu'on détecte des électrons ou des rayons X, on peut avoir des informations sur la morphologie de la surface analysée (électrons secondaires ou électrons rétrodiffuses) et sur la composition du matériau (rayon X).

Les observations au MEB présentées dans le présent travail ont été faites via le MEB 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.3.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation structurale non destructive, elle permet d'identifier non seulement les phases cristallines présentes dans le matériau mais aussi dans le cas de couches minces, leur éventuelle orientation préférentielle par rapport à la surface du substrat. Dans la configuration θ -2 θ , la surface de l'échantillon est éclairée par un faisceau monochromatique de rayons X sous un angle θ variable. Le faisceau incident est diffracté par les plans atomiques d'indices (*h k l*) vérifiant la relation de Bragg.

 $n \square = 2 \square_{hkl} \sin \theta_{hkl}$

eq.II.7

- d : distance entre planes réticulaire.
- $\boldsymbol{\theta}$: angle d'incidence des rayons X.
- n : ordre de la diffraction.
- $\boldsymbol{\lambda}$: longueur d'onde de diffraction.

Bibliographie

[1] H. Mayet, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (1992).

[2] B.L. Gabriel, SEM: A user's Manual for Materials Science, Ohio: American Society for Metals, (1992), 23 p.

[3] Joseph Wang, Analytical electrochemistry, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc; (2006).

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

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

[6] L. Jaubert, Thèse de doctorat, Université de Lyon. (2004).

[7] M. Touiker, Mémoire de Magister, Université de Skikda. (2002).

Chapitre III

Résultats expérimentaux et discussions

Ce chapitre sera consacré aux différents résultats issus de l'étude menée sur l'élaboration et la caractérisation du système MnZn.Dans la première partie, on s'intéressera à l'étude électrochimique de la cinétique de dépôt du système MnZn. Une étude thermodynamique du bain d'électrolyse a été évoquée au préalable afin d'identifier les espèces électroactives mises en jeu lors de l'électrodéposition du revêtement MnZn. La deuxième partie mettra en évidence les différents résultats de caractérisations morphologiques et structurales obtenus sur nos dépôts. Enfin, la troisième partie traitera en particulier quelques essais préliminaires sur le comportement à la corrosion des différents revêtements MnZn ainsi élaborés.

Partie I

Etude électrochimique de la cinétique de dépôt du système MnZn

III .1 Etude électrochimique de la cinétique de dépôt du système

III .1.1 Etude thermodynamique du bain d'électrolyse

III.1.1.1 Introduction

En général, le processus l'électrodéposition des métaux ou alliages métalliques s'effectuent à partir d'un électrolyte contenant les cations métalliques des éléments qu'on souhaite déposer, la stabilité de ces ions dépend de la présence des agentes complexant en solution et également du pH. Ce dernier paramètre influe considérablement sur la qualité du dépôt. De ce fait, il nous semble très judicieux d'étudier au préalable les propriétés chimiques des cations métalliques et leur stabilité en fonction du pH. Plusieurs diagrammes ont été établis pour effectuer une étude thermodynamique quelconque. Parmi ces diagrammes, on peut citer les diagrammes : –log [C]-pH, [espèce]-pL, % espèce-pL...etc. Dans ce travail, l'étude thermodynamique que nous avons menée est basée essentiellement sur le tracé [espèce]-pL. Dans notre cas, le pL c'est le pCl, qui correspond au cologarithme de la concentration en ions Cl⁻ (-log [Cl⁻]).

III.1.1.2 Formation des complexes

Un complexe est un édifice poly-atomique, constitué généralement d'ions métalliques (cation central) auxquels sont fixées des molécules neutres ou anioniques, appelées ligands ou coordinats. La réaction mise en jeu est de type complexométrique mettant en évidence une liaison ion-ligand. Dans la présente étude, nous avons élaboré le système MnZn à partir d'un bain chlorure. Notons que la concentration des ions chlorure est très élevée (NH₄Cl, MnCl₂, ZnCl₂), dans de telles conditions, les ions Mn²⁺ et Zn²⁺ peuvent former des complexes solubles avec l'ion chlorure [**1**]. Les équilibres relatifs aux complexes susceptibles de se former sont caractérisés par les réactions suivantes :

•Les complexes de manganèse (II) avec l'ion chlorure :

$$Mn^{2+} + Cl^{-} \iff MnCl^{+}$$

$$(1) \quad \beta_{1} = 10^{0.6}$$

$$Mn^{2+} + 2Cl^{-} \iff MnCl_{2}$$

$$(2) \quad \beta_{2} = 10^{0.8}$$

$$Mn^{2+} + 3Cl^{-} \iff MnCl_{3}^{-}$$

$$(3) \quad \beta_{3} = 10^{0.4}$$

Les constantes de formation sont données par :

$$\boldsymbol{\beta}_{1} = \frac{[MnCl^{+}]}{[Mn^{2+}][Cl^{-}]} = 10^{0.6} \quad ; \quad \boldsymbol{\beta}_{2} = \frac{[MnCl_{2}]}{[Mn^{2+}][Cl^{-}]^{2}} = 10^{0.8} ; \quad \boldsymbol{\beta}_{3} = \frac{[MnCl_{3}]}{[Mn^{2+}][Cl^{-}]^{3}} = 10^{0.4}.$$

•Les complexes de zinc (II) avec l'ion chlorure

$$Zn^{2+} + Cl \iff ZnCl^{+} \qquad (4) \beta'_{1} = 10^{-0.2}$$

$$Zn^{2+} + 2 Cl \iff ZnCl_{2} \qquad (5) \beta'_{2} = 10^{-0.6}$$

$$Zn^{2+} + 3 Cl \iff ZnCl_{3} \qquad (6) \beta'_{1} = 10^{0.15}$$

D'où les constantes de formation sont exprimées comme suit :

$$\beta'_{1} = \frac{[ZnCl^{+}]}{[Zn^{2+}][Cl^{-}]} = 10^{-0.2} \quad ; \quad \beta_{2} = \frac{[ZnCl_{2}]}{[Zn^{2+}][Cl^{-}]^{2}} = 10^{-0.6} ; \quad \beta_{3} = \frac{[ZnCl_{3}]}{[Zn^{2+}][Cl^{-}]^{3}} = 10^{-0.15}.$$

III.1.1.2.1 Etude des complexes de manganèse en milieu chlorure

En se basant sur les réactions de complexation précédentes (1, 2,3), on peut exprimer la concentration totale en manganèse (II) en fonction de la concentration des espèces complexées et non complexées. L'équation de conservation de masse en manganèse (II) en milieu chlorure s'écrit alors comme suit :

$$[Mn(II)]_{tot} = C = [Mn^{2+}] + [MnCl^{+}] + [MnCl_{2}] + [MnCl_{3}]$$
 eq.III.1

En tenant compte des expressions relatives aux constantes de complexation correspondantes (β_1 , β_2 , β_3), l'équation (III.1) devient :

$$[Mn(II)]_{tot} = C = [Mn^{2+}] + \beta_1 [Mn^{2+}] [C\Gamma] + \beta_2 [Mn^{2+}] [C\Gamma]^2 + \beta_3 [Mn^{2+}] [C\Gamma]^3 \qquad eq.III.2$$

$$[Mn(II)]_{tot} = C = [Mn^{2+}] (1 + \beta_1 [Cl] + \beta_2 [Cl]^2 + \beta_3 [Cl]^3) \qquad eq.III.3$$

A partir de l'équation (III.3), on peut déterminer facilement la concentration de Mn⁺² libre et les concentrations des espèces complexées dans le milieu en question.

$$[Mn^{2+}] = \frac{C}{1+\beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2 + \beta_3 [Cl^-]^3} \qquad eq.III.4$$

$$[Mn^{2+}] = \frac{C}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} \beta_i \ [Cl^-]^i} eq.III.5$$

$$[MnCl^{+}] = \frac{C \beta_{1} [Cl^{-}]}{1 + \sum_{i=1}^{l=3} \beta_{i} [Cl^{-}]^{i}} eq.III.6$$

$$[MnCl_2] = \frac{C \beta_2 [Cl^-]^2}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} \beta_i [Cl^-]^i} eq.III.7$$

$$[MnCl_{3}] = \frac{C \beta_{3} [Cl^{-}]^{3}}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} \beta_{i} [Cl^{-}]^{i}} eq.III.8$$

Chapitre III

Par la suite, on peut tracer le diagramme de répartition des espèces de manganèse (II) dans un milieu chlorure. La courbe considérée consiste à porter la concentration des différentes espèces en fonction de pCl = -log [CI]. La figure (III.1) suivante illustre le diagramme ainsi obtenu [1].



Figure III.1.Distribution des complexes de manganèse (II) en milieu chlorure

Il est important de noter sur ce diagramme que la complexation des cations métalliques Mn^{2+} dépend fortement de la concentration en Cl⁻ dans le bain. On remarque en effet, que l'ion Mn^{2+} est complexé sous forme $MnCl_3^-$ et ce pour de faibles valeurs en pCl (milieu suffisamment concentré en chlorure). Dans ce cas, on peut dire que l'espèce $MnCl_3^-$ est considérée comme étant majoritairement présente dans cette gamme de concentration. Par contre, pour des valeurs élevées en pCl (faibles concentrations en chlorure), le manganèse se trouve essentiellement sous forme de cations métalliques libres. Le diagramme met également en évidence quelques complexes minoritaires $MnCl^+$ et $MnCl_2$. Ces derniers se forment essentiellement dans un domaine intermédiaire en pCl, compris entre de -2 et + 2.

III.1.1.2.2 Etude des complexes de zinc (II) en milieu chlorure

De la même manière que précédemment, nous avons également étudiée la formation des complexes de zinc (II) en milieu chlorure. Compte tenu des valeurs de constantes de formation cumulatives β i citées dans les tables, nous constatons que le zinc peut former trois complexes, caractérisés par les réactions (4,5 et 6) écrites précédemment.

La concentration totale en élément zinc (II) dans le bain d'électrolyse est fixée à 0.4 M. L'équation de la conservation de masse correspondante peut s'écrire alors de la manière suivante (équation (III.9).

$$[Zn(II)]_{tot} = C = [Zn^{2+}] + [ZnCl^{+}] + [ZnCl_{2}] + [ZnCl_{3}]$$
 eq.III.9

En tenant compte des expressions relatives aux constantes de complexation $(\beta_1, \beta_2, \beta_3)$, l'équation (III.9) devient alors :

$$[Zn(II)]_{tot} = C = [Zn^{2+}] + \beta_{1}[Zn^{2+}][Cl] + \beta_{2}[Zn^{2+}][Cl]^{2} + \beta_{3}[Zn^{2+}][Cl]^{3} \qquad eq.III.10$$

$$[Zn(II)]_{tot} = C = [Zn^{2+}] (1 + \beta_{1}[CI] + \beta_{2}[CI]^{2} + \beta_{3}[CI]^{3}) \qquad eq.III.11$$

Ce qui donne :

$$[Zn^{2+}] = \frac{C}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} \beta'_i \ [Cl^-]^i} \qquad eq.III.12$$

$$[ZnCl^{+}] = \frac{C \beta_{1} [Cl^{-}]}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} \beta_{i} [Cl^{-}]^{i}} \qquad eq.III.13$$

$$[ZnCl_2] = \frac{C \beta_2 [Cl^-]^2}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} \beta_{i} [Cl^-]^i} eq.III.14$$

$$[ZnCl_3] = \frac{C \beta_3 [Cl^-]^3}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} \beta_{i} [Cl^-]^i} \qquad eq.III.15$$

La figure III.2.présente le diagramme de répartition des complexes de Zn (II) en milieu chlorure.



Figure III.2.Distribution des complexes de zinc (II) en milieu chlorure

Ce diagramme met en évidence la répartition les différentes espèces complexées et non complexées de Zn(II) en solution. On peut remarquer sur ce diagramme, que le zinc existe essentiellement sous forme de cation métallique libre et ce pour des valeurs élevées en pCl, c.à.d. pour de faibles concentrations en ions Cl⁻. Tandis qu'à faibles valeurs en pCl, autrement dit, pour de fortes concentrations en ligand (Cl⁻), la complexation de Zn (II) sous forme de ZnCl₃⁻ est majoritairement prépondérante. De plus, pour des valeurs intermédiaires en pCl [-2.2], on assiste à la formation de certaines espèces minoritaires, notamment, (ZnCl₂ et ZnCl⁺).

III.1.1.3 Calcul de la concentration des différentes espèces présentes à différentes bains après complexation des cations métalliques de Mn²⁺ et Zn²⁺

A partir des équations précédentes, on peut déterminer la concentration des différentes espèces formées dans le bain chlorure.

La concentration totale en Cl⁻, calculée dans chaque bain est donnée dans le tableau suivant.

Les bains [Cl]	Bain 1	Bain 2	Bain 3	Bain 4
[Cl](mol/L)	3.8	4.1	4.4	4.7
pCl	-0.58	-0.61	-0.64	-0.67

Tableau III.1 Concentration totale en Cl⁻ calculée dans chaque bain

La concentration des différentes espèces ou proprement dite « la spéciation » se déduit à partir des diagrammes de répartitions tracés précédemment (Figure .III.1 et Figure .III.2). Notons que les digrammes obtenus pour les autres concentrations en Mn(II) sont portés en annexe. La méthode consiste en faite à extrapoler les courbes aux différentes valeurs de pCl figurées sur le tableau III.1.

• Cas du manganèse

[Espèce]	<i>Mn</i> ²⁺	MnCl ⁺	MnCl ₂	MnCl ₃
(<i>mol/L</i> ⁻)				
Bain 1	1.533*10 ⁻²	5.4*10 ⁻²	0.115	0.216
Bain 2	2.64*10 ⁻²	8.8*10 ⁻²	0.207	0.376
Bain 3	3.63*10 ⁻²	0.118	0.285	0.558
Bain 4	3.87*10 ⁻²	0.159	0.363	0.733

Tableau III.2 Concentration des différentes espèces de Mn(II) présentes dans lesdifférents bains utilisés

• Cas du zinc

[Espèce] (mol/L [*])	Zn^{2+}	$ZnCl^+$	ZnCl ₂	ZnCl ³
Bain 1	5.8*10 ⁻²	<i>3.7*10⁻²</i>	<i>1.9*10⁻²</i>	0.292
Bain 2	5.3*10 ⁻²	3.5*10 ⁻²	1.7*10 ⁻²	0.301
Bain 3	4.8*10 ⁻²	3.2*10 ⁻²	1.60*10 ⁻²	0.305
Bain 4	4.6*10 ⁻²	2.8*10 ⁻²	1.54*10 ⁻²	0.31

Tableau III.3 Concentration des différentes espèces de Zn(II) présentes dans lesdifférents bains utilisés

A la lumière de ces résultats, on peut dire que les complexes $MnCl_3^-$ et $ZnCl_3^-$ sont majoritairement présents dans les différents bains que nous avons exploités. De e fait, ils

seront considérés comme étant des espèces électroactives durant le processus d'électrodéposition des alliages MnZn.

III.1.1.4 Calcul des potentiels d'équilibres des deux couples rédox en question

a) Le système MnCl₃/Mn

$$Mn^{2+} + 2e^{-} \iff Mn_{\downarrow}$$

$$MnCl_{3}^{-} + 2e^{-} \iff 3 Cl^{-} + Mn_{\downarrow}$$

$$(8)$$

Les potentiels d'équilibre associés aux réactions précédentes 7 et 8 s'écrivent respectivement comme suit :

$$E_{Mn}^{2+}/_{Mn} = E_{Mn}^{0}^{2+}/_{Mn} + \frac{0.06}{2} [Mn^{2+}] \qquad eq.III.16$$
Avec : $E^{0} = -1.18 \ V/ENH$

$$E_{MnCl_{3}}/_{Mn} = E_{MnCl_{3}}^{0}/_{Mn} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[MnCl_{3}]}{[Cl_{-}]^{3}} \qquad eq.III.17$$

Comme les réactions 7 et 8 sont équivalentes du point de vue d'échange d'électrons, donc à l'équilibre, on peut écrire :

$$E_{Mn}^{2+}/_{Mn} = E_{MnCl_{3}}/_{Mn}$$

$$E_{Mn}^{0}^{2+}/_{Mn} + \frac{0.06}{2} [Mn^{2+}] = E_{MnCl_{3}}^{0}/_{Mn} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[MnCl_{3}]}{[Cl^{-}]^{3}} \qquad eq.III.18$$

$$E^{\theta}_{MnCl_{3}}/Mn = E^{\theta}_{Mn}{}^{2+}/Mn + \frac{0.06}{2} \log \frac{[Mn^{2+}][Cl^{-}]^{3}}{[MnCl_{3}]} eq.III.19$$

$$E^{0}_{MnCl_{3}}/Mn = E^{0}_{Mn}/Mn + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{\beta_{3}}$$
 eq.III.20

En remplaçant l'équation (20) dans l'équation (17), on aura donc :

$$E^{0}_{MnCl_{3}}/Mn = E^{0}_{Mn}/Mn + \frac{0.06}{2}\log\frac{1}{\beta_{3}} + \frac{0.06}{2}\log\frac{[MnCl_{3}]}{[Cl_{3}]} eq.III.21$$

Vu que nous avons utilisé quatre bains d'électrolyse pour élaborer les alliages MnZn où nous avons fait varier la concentration en élément manganèse, il nous a semblé alors indispensable d'évaluer le potentiel d'équilibre de ce système dans chaque bain. Les différents potentiels ainsi calculés sont portés dans le tableau III.4 ci-dessous.

Bains	[Cl ⁻] (mol/L ⁻)	[MnCl ₃ ⁻](mol/L ⁻)	E MnCl ³ /Mn (V/ECS)
1	3.8	0.216	-1.506
2	4.1	0.376	-1.502
3	4.4	0.558	-1.50
4	4.7	0.753	-1.498

Tableau III.4 Potentiels d'équilibre du système Mn(II)/Mn calculés à différentesconcentrations en manganèse (II)

• Le système ZnCl₃⁻/Zn

Le potentiel d'équilibre du système $ZnCl_3^-/Zn$ est calculé de la même méthode que celle appliquée au couple $MnCl_3^-/Mn$. L'expression du potentiel finale du système en question est donnée par l'équation (III.22) suivante.

$$E_{ZnCl_3}/Z_n = E^0 Z_n^{2+}/Z_n + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{\beta_3} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[ZnCl_3]}{[Cl_3]} eq.III.22$$

Avec $E^0 z_n^{2+}/z_n = -0.76 V/ECS$

Le tableau III.5 regroupes les valeurs du potentiel d'équilibre du système $ZnCl_3^{-}/Zn$ calculées dans les différents bains.

Bains	[ZnCl ₃ ⁻](mol/L ⁻)	$E_{ZnCl3/Zn}$ (V/ECS)
1	0.292	-1.074
2	0.301	-1.076
3	0.305	-1.079
4	0.31	-1.081

Tableau III.5 Potentiels d'équilibre du système Zn(II)/Zn calculés dans les différentsbains utilisés

•Le couple H^+/H_2

Etant donné que le pH du bain d'électrolyse est acide, l'électrodéposition du Mn sera alors fortement accompagnée par la réaction de dégagement de l'hydrogène (la réduction des ions H⁺) selon la réaction suivante :

$$2H^{+} + 2e^{-} \longleftrightarrow H_{2}^{\uparrow}$$
(11)

$$E_{H^{+}/H2} = E^{0}_{H^{+}/H2} + \frac{0.06}{2} \log [H^{+}]$$

$$E_{H^{+}/H2} = -0.06 \ pH \quad , avec \quad E^{0}_{H^{+}/H2} = 0V/ENH$$

$$E_{H^{+}/H2} = -0.24 \ V/ENH = -0.48 \ V/ECS$$

On porte sur l'échelle suivante, les potentiels d'équilibre des différents couples rédox, calculés dans le bain 1.

III.1.1.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons effectué une étude thermodynamique du bain d'électrolyse permettant l'électrodéposition des alliages manganèse-zinc. A travers les deux diagrammes de répartitions ainsi tracés, nous constatons que la complexation des cations métalliques Mn²⁺ et Zn²⁺ est fortement favorisée dans un milieu suffisamment concentré en ligand (Cl⁻). Dans le bain que nous avons utilisé, les complexes susceptibles de se former majoritairement sont de type MnCl₃⁻ et ZnCl₃⁻⁻ Cette complexation a contribué en grande partie à une diminution notable des potentiels d'équilibre des deux couples mis en jeu. Ce qui a permis de rapprocher d'avantage leurs potentiels. A priori, la codéposition simultanée des deux éléments sera alors possible.

III.1.2 Etude électrochimique de la cinétique de dépôt du système Mn-Zn

III.1.2.1 Introduction

Pour mieux cerner les conditions d'électrodéposition du système MnZn, nous avons suivi sa cinétique de dépôt en utilisant certaines mesures électrochimiques notamment la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie. Pour ce faire, nous avons préféré étudier la cinétique de dépôt de chaque élément pris séparément puis celle des deux élément simultanément, autrement dit celle de l'alliage MnZn. Notons que dans cette partie, nous avons fait varier certains paramètres expérimentaux tels que le potentiel et la concentration en Mn^{2+} dans le bain d'électrolyse. On se propose dans les paragraphes suivants de présenter les différents résultats ainsi obtenus.

III.1.2.2 Etude électrochimique de la cinétique du dépôt de zinc

Le zinc est le premier élément constituant l'alliage à déposer. C'est un métal largement étudié vu qu'il possède des propriétés protectrices contre la corrosion relativement intéressantes [2]. L'étude cinétique de dépôt de cet élément est effectuée grâce aux mesures voltammpérométriques via une électrode à disque tournant menue d'un embout en carbone vitreux. Dans ce travail, nous avons choisi de travailler avec un bain entièrement chlorure en présence de chlorure d'ammonium. La concentration de ce composé est fixée à 3M **[1, 3, 4,5].** Le pH de la solution est ajusté à 4. Notons que notre bain est exempt d'additifs organiques comparativement aux différentes études évoquées dans la littérature. La figure III.3 présente les votammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du zinc obtenus sur la surface d'une électrode tournante en carbone vitreux en contact d'un bain chlorure. La vitesse de balayage est fixée à 20 mV/s, la vitesse de rotation de l'électrode tournante est réglée à 250 rpm. Notons que cette série de mesure a été effectuée pour plusieurs potentiels cathodiques.



Figure III.3 : Votammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du Zinc pour différents bornes cathodiques à pH=4, $v_b=20 \text{ mV/s}$, $\omega=250 \text{ rpm}$

En partant du potentiel d'équilibre $E_{eq (i=0)} = 0.15V/ECS$ et en balayant vers des potentiels négatifs (le sens cathodique), on note un courant cathodique qui apparait à partir de -1.16 V/ECS. Cette étape correspond à la réduction des ions Zn^{2+} (début de formation de dépôt). Au fur et à mesure que le potentiel augmente, la densité de courant croit. Ce qui indique une augmentation probable de la vitesse de dépôt de zinc. Dans la partie anodique des votammogrammes, on note la présence d'un pic de dissolution, attestant le dépôt de zinc lors du balayage cathodique. Ce pic apparait à partir d'un potentiel de -1,02 V/ECS (début de processus de dissolution). Il est important de signaler que le pic de dissolution s'élargie et augmente d'intensité lorsque le potentiel imposé augmente. Cette évolution est signe d'une élévation considérable de la vitesse de dépôt. Ce qui peut induire des masses de dépôt assez conséquentes .

III.1.2.3 Etude électrochimique de la cinétique du dépôt de manganèse

III.1.2.3.1 Analyse voltammpérométrique de la cinétique du dépôt de manganèse

L'électrodéposition du manganèse à été peu étudiée comparativement au zinc car un dépôt de manganèse pur ne présente aucun intérêt pratique. Ainsi, le manganèse est le métal le moins noble parmi les métaux de transition et que son élaboration par voie électrochimique est relativement délicate voir complexe **[4, 5, 6, 7,8].** L'électrodéposition d'un tel élément repose sur l'utilisation des bains d'électrolyse contenant impérativement des additifs et des agents complexants. Parmi ces additifs, le chlorure d'ammonium constitue un candidat potentiel. En effet, sa présence dans le bain est une condition cruciale pour la cristallisation du manganèse **[3].** L'étude électrochimique de la cinétique de dépôt du manganèse a été effectuée dans les mêmes conditions que celles appliquées pour le zinc. Un suivi voltampérométrique à différents potentiels cathodiques a été mis en évidence via une électrode à disque tournant avec un embout en carbone vitreux. Les votammogrammes ainsi enregistrés sont regroupés sur la figure III.4 suivante.



Figure III.4 Votammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du manganèse (II) à différentes bornes cathodiques, pH=4, $v_b=20 \text{ mV/s}$, $\omega=250 \text{ rpm}$

En partant d'un potentiel d'abandon ($E_{eq} = 0,24V.ECS$) et allant vers des potentiels cathodiques, on enregistre de faibles densités de courant et cela jusqu'au potentiel de -1,4 V.ECS environ. Cette étape est associée à la réaction de réduction des ions H⁺ (évolution de l'hydrogène) comparativement aux résultats publiés dans les travaux de B.Benfedda [1,3]. A partir d'un potentiel de -1,5 V.ECS, la densité de courant augmente rapidement dont la valeur croit significativement avec le potentiel de la borne cathodique. On peut associer cette évolution au processus de réduction des ions Mn²⁺. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de l'étude thermodynamique décrite précédemment.

Le croisement de la courbe observé au balayage aller et retour dans la zone cathodique est lié au processus de cristallisation de manganèse sur une électrode en carbone vitreux. Dans ce cas, une faible surtension cathodique a été enregistrée. Ce qui est attribuée probablement au changement de l'état de surface de l'électrode. Dans la partie anodique des votammogrammes, un pic de dissolution est nettement présent et il est relativement symétrique. L'apparition de ce pic est signe d'un dépôt de manganèse lors du balayage cathodique. On note également que l'intensité de ce pic dépend fortement du potentiel imposé. En effet, le pic augmente d'intensité lorsque le potentiel croit catholiquement. Ceci laisse à suggérer que la vitesse de dépôt de manganèse augmente avec le potentiel et par conséquent la masse déposée sera alors de plus en plus conséquente. A travers ces résultats, on peut dire que le manganèse se dépose à des potentiels très cathodiques comparativement au zinc. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature **[1,3, 9].**

Pour mieux voir le potentiel auquel démarre le dépôt de chaque métal ainsi que le potentiel de dissolution correspondant, nous avons superposé sur la figure III.5 les votammogrammes relatifs aux deux éléments. Ces deux tracés ont été obtenus pour une borne cathodique de -1,7 V/ECS.



Figure III.5 Votammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de zinc et de manganèse obtenus sur une électrode en carbone vitreux, E= -1,7 V/ECS

On peut noter sur la figure III.5 que les deux métaux constituant l'alliage MnZn se déposent à des potentiels relativement différents. En effet, dans la partie cathodique, on souligne que le zinc se dépose en premier par rapport au manganèse. Ce qui est évident, vu que le zinc est compté noble comparativement au manganèse. Dans la partie anodique des votammogrammes, le processus de dissolution suit cette fois-ci un ordre inverse. Autrement dit, le manganèse s'oxyde ou bien se dissout en premier. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de l'étude thermodynamiques évoquée précédemment où les valeurs de potentiels données par la relation de Nernst se concordent parfaitement avec les potentiels donnés par l'analyse voltampérométrique. A la lumière de cette comparaison, on peut dire que la codéposition simultanée des deux éléments semble être possible dans nos conditions expérimentales.

III.1.2.3.2 Analyse voltammpérométrique de la cinétique du dépôt de manganèse à différentes concentrations en Mn²⁺

Etant donné que nous avons fait varier la concentration en Mn^{2+} lors de l'électrodéposition des revêtements MnZn. Il nous semble alors très plausible de mettre en évidence l'effet de la concentration en Mn^{2+} sur le processus d'électrodéposition de manganèse seul. Par la suite, ces résultats vont nous permettre sans aucun doute de mieux comprendre la contribution d'un tel paramètre non seulement sur la cinétique du dépôt des alliages mais également sur leurs propriétés recherchées. Pour ce faire, nous avons effectué une série de mesures voltammpérométriques de la cinétique de dépôt du manganèse sur une électrode en carbone vitreux et cela à différentes concentrations en Mn^{2+} et pour plusieurs bornes cathodiques. Notons que la vitesse de balayage est fixée à 20 mV/s, la vitesse de rotation est réglée à 250 rpm. Le pH du milieu est maintenu à 4. Les différents votammogrammes ainsi enregistrés sont regroupés sur la figure. III.6.



Figure.III.6 Votammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du manganèse sur une électrode en carbone vitreux pour plusieurs concentrations de Mn^{2+} , à différents potentiels cathodiques, PH=4, $v_b=20 \text{ mV/s}$, $\omega=250 \text{ rpm}$

Globalement, les votammogrammes obtenus ont la même allure générale. On note en revanche que la densité de courant enregistrée ainsi que l'intensité du pic de dissolution évoluent en fonction de la concentration en Mn^{2+} . En effet, la densité de courant diminue lorsque la concentration en Mn^{2+} augmente. Parallèlement, l'intensité du pic de dissolution augmente lorsque la concentration en Mn^{2+} croit, sauf pour la concentration de 0,7 M où le pic de dissolution possède une faible intensité. A priori, pour cette concentration la quantité de manganèse déposée sera alors faible. Par ailleurs, l'augmentation de la hauteur du pic de dissolution pour les autres concentrations (1, 1,3 M) peut s'expliquer probablement par une augmentation de la masse de dépôt. Cette évolution est signe d'une élévation de la teneur en Mn dans le dépôt. Un tel résultat a été signalé dans plusieurs travaux consacrés à l'électrodéposition des alliages MnZn **[9,10].**

III.1.2.4 Electrodéposition du système MnZn

Dans les paragraphes précédents, nous avons étudié la cinétique du dépôt de chaque élément pris séparément. A travers cette étude, nous avons pu déterminer le potentiel du dépôt du zinc et celui du manganèse ainsi que leurs potentiels de dissolution respectifs. Dans les paragraphes suivants, nous allons étudier la cinétique du dépôt du système MnZn à partir d'un bain complet (présence simultanée des sels de manganèse et de zinc). Dans ce cas, nous avons utilisé les mêmes conditions que celles appliquées pour le zinc et le manganèse.

III.1.2.4.1 Etude voltampérométrique à partir d'un bain complet

La figure III.7 présente les votammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du système MnZn obtenus sur une électrode en carbone vitreux en contact d'un bain chlorure, contenant les deux sels métalliques (bain 1). Notons que cette série de mesures a été effectuée à différents potentiels cathodiques. La vitesse de balayage est fixée à 20 mV/S tandis que la vitesse de rotation est maintenue à 250 rpm.



Figure III.7 Votammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du système MnZn obtenus sur le carbone vitreux pour plusieurs potentiels cathodiques, pH=4, $v_b=20$ mV/s, $\omega=250$ rpm, bain 1

En partant d'un potentiel d'abandon (Eeq = -0.5V/ECS) et en balayant dans la direction cathodique, on note un courant cathodique qui apparait à partir de -1,09 V/ECS dont la valeur augmente lorsque le potentiel cathodique croit. Cette étape est associée à la réduction des ions Zn²⁺ comparativement à l'étude cinétique de cet élément seule décrite

précédemment. A partir de -1,55 V/ECS, on met en évidence un faible palier cathodique, ce dernier est attribué probablement à la réduction des ions Mn^{2+} . La faible densité de courant obtenue dans ce cas est liée au faite que le manganèse se dépose sur le zinc, cela veut dire que le manganèse se dépose plus facilement sur le carbone vitreux que sur le zinc. Aux potentiels suffisamment cathodiques on fait apparaître des fluctuations sur les courbes, engendrées essentiellement par la réaction de réduction des ions H⁺ (dégagement de l'hydrogène).

Dans la partie anodique des votammogrammes, on fait apparaitre qu'un seul pic de dissolution qui apparait à partir de -1 V/ECS. Ce dernier s'élargie et augmente d'intensité lorsque le potentiel croit. Un tel comportement est signe d'une élévation probable de la vitesse de dépôt. Ce qui suggère augmentation notable de la masse de dépôt. Ce qui peut induire des rendements assez conséquents. L'absence du pic de dissolution de manganèse est dû au faite que la solution est suffisamment concentrée en élément zinc (II) et comme ce dernier est plus noble que le manganèse, son électrodéposition devient majoritaire devant celle du zinc. C'est pour cette raison principal que le pic relatif au manganèse n'apparait pas sur les courbes. On peut également dire que ce pic a été complètement masqué par celui relatif au zinc. De plus, il est important de constater qu'au fur et à mesure que le potentiel augmente, le pic de dissolution se décale d'avantage vers les potentiels anodiques. Un tel résultat est la conséquence probable d'une incorporation progressive du manganèse dans le dépôt de zinc. Ceci a été largement signalé dans certains travaux évoqués dans la littérature **[11].**

III.1.2.4.2 Etude voltampérométrique à partir d'un bain complet à différentes concentrations en ions ${\rm Mn}^{2+}$

Dans cette partie, nous avons également effectué une étude voltammpérométrique de la cinétique du dépôt du système MnZn à différentes concentrations en élément manganèse (bain 2,3 et 4). La même méthodologie que précédemment a été adoptée pour cette série de mesures. Les tracés des courbes i-E obtenus à différents potentiels cathodiques sont regroupés sur la figure III.8.



Figure III.8 Votammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du système MnZn sur une électrode en carbone vitreux dans différents bains, pH=4, $v_b=20 \text{ mV/s}$, $\omega=250$ rpm

D'une manière générale, on constate que les votammogrammes ont pratiquement un comportement similaire et cela pour les différentes concentrations en manganèse (II) utilisées. On note en revanche une différence dans la densité de courant enregistrée ainsi que dans l'intensité du pic de dissolution correspondant. Ce qui atteste que la cinétique de dépôt du système MnZn dépend fortement de la concentration en Mn^{2+} dans le bain d'électrolyse. Ce comportement laisse à suggérer que la composition des dépôts MnZn change vis-à-vis de la concentration en Mn^{2+} .

Pour mieux illustrer l'effet de la concentration de manganèse (II) sur la cinétique du dépôt de système MnZn, nous avons effectué une superposition des votammogrammes enregistrés à différentes concentrations en Mn^{2+} pour un potentiel de -1.8 V/ECS. Notons

que la vitesse de balayage est fixée à 20 mV/s et la vitesse de rotation de l'électrode tournante est réglée à 250 rpm (figure III.9).



Figure III.9 Votammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du système MnZn obtenus sur une électrode en carbone vitreux dans différents bains, pH=4, $v_b=20$ mV/s, $\omega=250$ rpm, E = -1.8 V/ECS

On peut noter sur la figure (III.9) que la forme des votammogrammes change considérablement en fonction de la concentration en Mn^{2+} . En effet, la densité de courant enregistrée diminue fortement lorsque la concentration en Mn (II) augmente. Paradoxalement, l'intensité du pic de dissolution révèle les mêmes tendances. Autrement dit, la hauteur du pic de dissolution diminue avec l'augmentation de la concentration en Mn^{2+} . On peut expliquer un tel phénomène en utilisant la théorie d'adsorption. Etant donné que la concentration des ions Zn^{2+} et celle des ions H⁺ sont maintenues constantes dans les quatre bains utilisés, donc l'augmentation de la concentration en manganèse (II) induit probablement un excès en ions Mn^{2+} au voisinage immédiat de l'électrode. Ce qui engendre par conséquent l'adsorption de cet ion sur la surface de l'électrode (cathode) en bloquant ainsi les sites actifs relatifs à la réduction des ions Zn^{2+} et des ions H^+ . De plus, il

est important de souligner que la vitesse de dépôt du manganèse est relativement faible devant celle de zinc, donc l'augmentation de la concentration en Mn^{2+} provoque une diminution notable de la densité de courant. Nos résultats sont en bon accord avec ceux publiés dans la référence **[10]**.

A travers les résultats expérimentaux précédents, on peut conclure que la codéposition des deux éléments est possible à partir d'un bain chlorure. On affirme également que le manganèse se dépose à des potentiels plus cathodiques comparativement au zinc.

III.1.2.5 Evolution des rendements des dépôts MnZn

Pour compléter l'étude précédente et confirmer les résultats obtenus, nous avons eu recours au calcul du rendement du dépôt de système MnZn .Il s'agit en fait de déterminer la quantité de charge à partir des votammogrammes obtenus à différents concentrations en chlorure de manganèse et pour plusieurs potentiels cathodiques.

Le rendement est donc calculé par le rapport des charges anodique et cathodique.

$$R(\%) = \frac{Q_{anodique}}{Q_{cathodique}} * 100$$

 Q_C : c'est la charge cathodique totale (réactions de réduction des ions Zn^{2+} , Mn^{2+} et H⁺).

 Q_a : c'est la charge anodique (réaction de dissolution du dépôt (charge réel).

La figure (III.10) illustre l'évolution du rendement de MnZn en fonction du potentiel à différents concentration du Mn^{2+} .



Figure III.10 Evolution des rendements de dépôt du système MnZn en fonction du potentiel cathodique dans différents bains (différentes concentrations en Mn^{2+})

La figure III.10 met en évidence une évolution notable du rendement du dépôt MnZn non seulement avec le potentiel cathodique mais aussi avec la concentration en Mn^{2+} (différents bains). On note en effet, que le rendement augmente lorsque le potentiel tend vers des valeurs très négatives et cela pour les différents bains utilisés. Ce qui indique que le dépôt du MnZn s'effectue avec des vitesses importantes lorsque le potentiel croit cathodiquement. Par ailleurs, on peut constater que le rendement révèle une forte dépendance vis-à-vis de la concentration en Mn^{2+} dans le bain. En effet, le rendement diminue sensiblement lorsque la concentration en Mn (II) augmente. Ce qui confirme les résultats de l'étude voltampérométrique de la cinétique de dépôt de MnZn explorée précédemment (figure.III.9) où nous avons constaté une nette diminution de la densité de courant et de l'intensité du pic de dissolution correspondant. Un tel comportement nous l'avons interprété selon la théorie d'adsorption. Dans ce cas, les réactions de réduction des ions Zn^{2+} et H⁺ sont ralenties, autrement dit, leurs sites actifs sont occupés par l'excès d'ions Mn^{2+} , localisant au voisinage de la cathode, dont l'effet est prononcé à fortes

concentrations en Mn²⁺dans le bain d'électrolyse. Il ressort de cette étude qu'un meilleur rendement est obtenu dans le bain 1 (faible concentration en manganèse), sa valeur est estimée à 95,5 %. Ce qui est un rendement relativement encouragent.

III.1.2.6 Etude chronoampérométrique de la cinétique du dépôt de MnZn

Après avoir fixé les conditions du dépôt de système MnZn à travers l'étude voltammpérométrique décrite précédemment, nous avons par la suite élaboré plusieurs échantillons MnZn à différents potentiels cathodiques dans les quatre bains exploités. L'objectif recherché à travers cette étude consiste à mettre au point l'effet des deux paramètres précédents sur les propriétés morphologiques et structurales des dépôts MnZn. Pour ce faire, nous avons effectué une série de mesures chronoampérométriques à différents bornes cathodiques sur un substrat en acier, le temps de dépôt est fixé à 50s. Les différents chronoampérogrammes ainsi enregistrés sont regroupés sur la figure III.11.





Figure III.11 Chronoampérogrammes relatifs à l'électrodéposition des alliages MnZnobtenus dans différents bains à plusieurs potentiels cathodiques, pH =4, $t_{dépôt}$ =50 s

Les densités de courant enregistrées à travers les différents bains révèlent les mêmes tendances. Autrement dit, la densité de courant du dépôt de MnZn augmente d'avantage lorsque le potentiel tend vers des valeurs plus cathodiques .Cette évolution est signe d'une augmentation de la vitesse de dépôt. Ce qui signifie par conséquent une élévation considérable de la quantité de MnZn déposée. Un tel résultat est en bonne corrélation avec l'analyse voltampérométrique décrite précédemment, où on avait constaté une nette augmentation considérable de l'intensité du pic de dissolution du système MnZn lorsque le potentiel tend vers des valeurs plus cathodiques. Nous pouvons également signaler que la densité de courant change en fonction de la concentration en Mn(II) utilisée. Ce qui peut être attribué au changement de la vitesse de dépôt lorsque la concentration en Mn²⁺ varie. Donc, ces résultats confirment bien nos interprétations faites précédemment.

Partie II

Caractérisations morphologiques et structurales des dépôts MnZn

III.2 Caractérisations morphologiques et structurales des dépôts MnZn

III.2.1 Introduction

Dans ce volet, on discutera les différents résultats issus des caractérisations morphologiques et structurales appliquées sur les différents dépôts MnZn ainsi élaborés. Plus précisément, cette partie consiste à mettre en évidence l'influence de certains paramètres expérimentaux, notamment, le potentiel et la concentration en Mn²⁺, sur les propriétés morphologiques et structurales des dépôts MnZn. Pour se faire, nous avons préparé une série d'échantillons MnZn synthétisés dans les différents bains (différents rapports de concentration Zn/Mn) et pour plusieurs potentiels, sur des substrats en acier. Notons que la durée de dépôt est fixée à 50 s.

Par la suite, des analyses MEB (microscope électronique à balayage) et DRX (diffraction des rayons X) ont été mises en œuvre sur ces échantillons. Les paragraphes suivants décrivent les différents résultats ainsi obtenus.

III.2.2 Analyse morphologiques de chaque métal pris séparément

Etant donné que les mesures EDX ne sont pas accessibles avec le MEB que nous avons utilisé et que peu d'études ont été consacrées au dépôt de manganèse pur. Donc pour mieux distinguer les différentes phases qui peuvent se former lors de l'électrodéposition de l'alliage MnZn et voir l'effet de certains paramètres expérimentaux sur l'évolution de la morphologie en question, nous avons pensé à effectuer au préalable, une analyse morphologique d'un dépôt de chaque métal pris seul. Notons que le dépôt de chaque élément pris séparément est réalisé dans un bain chlorure ayant la même force ionique que le bain complet (bain 1). Le pH est fixé à 4 tandis que le potentiel de dépôt est de -1,75 V/ECS. Ces deux dépôts séparés servent comme référence pour explorer la morphologie de l'alliage MnZn. Les images MEB prises sur ces dépôts sont regroupées sur la figure III.12.



Figure III.12 Images MEB prises sur les dépôts de manganèse et de zinc élaborés dans un bain chlorure, pH = 4, E = -1,75V/ECS, (a) Zn, (b) Mn, (c) Agrandissement de l'image (a)

Les images MEB présentées sur la figure III.12 indiquent que les dépôts sont homogènes et recouvrent pratiquement la surface du substrat avec appariation de quelques cavités. Ces dernières sont très prononcées sur le manganèse que sur le zinc. Cet aspect peut s'expliquer par le dégagement d'hydrogène intense produit pendant la synthèse qui peut empêcher la cristallisation du manganèse sur certains sites. Si on regarde attentivement ces images, on note que la morphologie des deux éléments est relativement différente. En effet, le zinc (figure.III.12.a) est caractérisé par une morphologie feuilletée. Il est constitué des plaquettes hexagonales, disposées d'une manière plus au moins perpendiculaire sur le substrat, faisant apparaitre quelques trous ou vides (figure.III.12.c), qui peuvent affecter fortement la résistance à la corrosion. Par contre, le manganèse (Figure.III.12.b) possède une morphologie granulaire dont les grains sont disposés d'une manière uniforme sur la totalité du substrat. Leurs tailles sont petites comparativement au zinc. Une telle morphologie semble être intéressante lors de l'électrodéposition de l'alliage où le manganèse peut facilement s'incorporer dans le réseau cristallin relatif au zinc. Ce qui permet de former d'éventuelles phases alliées entre les deux éléments.

III.2.3 Analyse morphologiques des alliages MnZn

Dans le but de mettre au point l'effet du potentiel sur l'aspect morphologique de l'alliage MnZn, nous avons élaboré une série d'échantillons MnZn à différents potentiels imposés. Notons que cette série d'essais a été effectuée dans les quatre bains discutés précédemment où nous avons fait varier le rapport en concentration Zn/Mn. L'analyse au MEB en mode électrons secondaires à engager un ensemble d'images illustrées sur la figure (III.13, A, B, C, D).



(A)
(**B**)



(**C**)



(D)



Figure III.13 Images MEB relatives aux dépôts MnZn obtenus à différents potentiels dans les quatre bains (a) -1.65V, (b) -1.70V, (c) -1.75V, (d) -1.80V, bains (A) bain 1 (rapport de concentration Zn/Mn = 1),(B) Zn/Mn = 0.57), (C) Zn/Mn = 0.4), (D) Zn/Mn = 0.31)

L'observation, à l'œil nu, des revêtements élaborés à partir des quatre bains exploités (1, 2,3 et 4) montre des dépôts adhérents ayant tous une couleur grise, caractérisant certes un aspect métallique.

Si on examine maintenant les images MEB portées sur la figure III.13, on constate effectivement que la morphologie de l'alliage MnZn montre une forte dépendance vis-à-vis du potentiel appliqué et du rapport en concentration Zn/Mn dans le bain d'électrolyse. Dans le cas des dépôts élaborés à partir du bain (1) où le rapport de concentration est égal à 1, le dépôt révèle un aspect morphologique homogène et cela pour les différents potentiels imposés. Dans de telles conditions, on souligne que le dépôt est de nature granulaire ayant des grains assez fins, faisant apparaitre une structure sous forme de choufleur, qui est répartie d'une manière uniforme sur totalité du substrat. On peut également affirmer que les dépôts sont compacts et exempts de dendrites de zinc. Un tel phénomène laisse à supposer qu'une phase alliée entre les deux éléments s'est probablement produite. L'apparition de quelques fissures sur ces dépôts est due probablement aux défauts du

substrat ou bien au dégagement d'hydrogène, qui à son tour inhibe certains sites actifs du substrat.

Si on examine à présent les images MEB obtenues sur les dépôts synthétisés dans les autres bains (2,3 et 4), on observe un aspect morphologique complètement différent de celui décrit précédemment. Il s'agit dans ce cas, des dépôts ayant une structure sous forme d'empilements hexagonaux qui sont disposés d'une manière plus au moins perpendiculaire à la surface de l'acier. Une telle architecture est typique d'un dépôt de zinc **[10.11.12].**Sur ces structures, on fait apparaitre quelques agglomérats ayant une forme de chou-fleur. Ce qui peut être attribué à la formation de l'une des phases ε -MnZn. Globalement, les dépôts obtenus dans de telles conditions sont moins compacts et recouvrent moins la surface du substrat. A priori, d'après ces résultats, on peut penser qu'au fur et à mesure que la concentration en Mn²⁺ dans le bain augmente (bains 2, 3 et 4), les revêtements seront de plus en plus riches en élément zinc. Ce qui induit des alliages diphasiques (phase de zinc et la phase ε -MnZn). Ce type de structure est réputé d'être le moins résistant à la corrosion. Un tel résultat a été largement évoqué par d'autres auteurs **[11].**

Pour mieux illustrer l'effet de la concentration en manganèse (II) sur l'aspect morphologique des revêtements MnZn, nous avons représenté sur la figure. III.14 les images MEB obtenues sur les dépôts élaborés à différentes concentrations en Mn^{2+} et pour un potentiel cathodique fixe de -1,8 V/ECS. Notons que la durée d'électrolyse est fixée à 50 s.



Figure III.14 Images MEB relatives aux dépôts MnZn obtenus à différents rapport de concentration Zn/Mn (différentes concentrations en Mn^{2+}), $t_{dép} = 50$ s, E = -1.80V/ECS, pH = 4

Les images MEB présentées sur la figure III.14 mettent bien en évidence l'effet notable de la concentration en Mn²⁺ sur la morphologie des dépôts. On note en effet, que la taille et la forme des cristallites changent selon la concentration en manganèse (II) utilisée. Pour une concentration de 0,4 M (bain 1), le dépôt est plus compact, constitué de grains très fins répartis d'une façon homogène sur la totalité du substrat. Une telle morphologie confère au revêtement un pouvoir couvrant relativement important. Par contre dans le cas des autres bains 2,3 et 4) où le rapport de concentration Zn/Mn diminue ; on observe un changement radical quant à l'aspect morphologique des dépôts. Dans ce cas, la morphologie évolue d'un aspect granulaire vers un aspect feuilleté. Il s'agit en faite d'empilements hexagonaux ou bien de dendrites disposées perpendiculairement à la surface de l'acier, faisant apparaître des cavités entre elles. De plus, on constate que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la concentration en Mn(II) et également avec le potentiel. De plus, il est important de souligner qu'au fur et à mesure que la concentration en Mn²⁺ augmente, le dépôt recouvre moins le substrat. Ce comportement induit de lacunes importantes mettant en évidence des zones exemptes de dépôt. Ce qui provoque une répartition inhomogène de dépôt sur le substrat. Ce comportement est lié probablement

à la diminution de la vitesse de dépôt en faisant augmenter la concentration en Mn^{2+} dans le bain d'électrodéposition. Ces résultats sont en accord avec l'étude électrochimique abordée précédemment où nous avons constaté une nette diminution de la densité de courant ainsi que la hauteur du pic de dissolution du système MnZn lorsque la concentration en Mn(II) croit.

III.2.4 Analyse structurales des revêtements MnZn

Sur la figure III.15, nous présentons les profils de diffraction des rayons X obtenus sur les revêtements MnZn synthétisés à différents rapports de concentration (Zn^{2+}/Mn^{2+}) , le potentiel de dépôt est fixé à -1.80V/ECS et la durée d'électrolyse est maintenue à 50 s.



Figure III.15 Profils de diffraction des rayons X obtenus sur les revêtements MnZn élaborés dans différents bains (différents rapports de concentration Zn/Mn), E dépôt = -1.8V/ECS, t =50s

Les diffractogrammes schématisés sur la figure III.15 révèlent de nombreux pics qui peuvent être facilement identifiés via le logiciel High Score. Aux angles 44,8°, 65°, 82°,

on fait apparaître une série de pics, de faibles intensité. Cette dernière série de pics, correspond au spectre de l'acier nu, utilisé comme substrat (cathode).

Concernant le dépôt, on fait apparaitre les raies caractéristiques du zinc, notamment les raies (101) et (002). De plus, sur les différents spectres enregistrés, on constate l'absence des raies caractéristiques du manganèse. Un tel effet peut s'expliquer certainement par l'incorporation de cet élément dans le réseau cristallin de zinc. Par ailleurs, Certaines raies minoritaires, de très faibles intensités, ont été enregistrées. Ces dernières sont plus visibles sur les dépôts synthétisés dans les bains 1 et 2. Ces raies caractérisent probablement l'une des phases ϵ -MnZn, qui se cristallise dans le système hexagonal compact. Une légère évolution de l'intensité des pics avec la concentration en Mn²⁺ a été observée. Ceci est dû au faite que la vitesse de dépôt change lorsque la concentration en Mn(II) varie.

Partie III

Comportement à la corrosion des revêtements MnZn

III Comportement à la corrosion des revêtements MnZn

III.1 Introduction

Dans cette dernière partie de ce chapitre, nous allons étudier le comportement à la corrosion des revêtements MnZn synthétisés à travers les quatre bains explorés précédemment. Pour réaliser cette étude, nous avons choisi d'exploiter deux principales méthodes de mesures électrochimiques. Il s'agit de la méthode de potentiel à circuit ouvert (potentiel libre ou potentiel de corrosion) et celle mettant en évidence les droites de Tafel. Rappelons que les différents tests ont été réalisés dans un milieu NaCl à 3% en poids.

III. 2 Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps

La figure III.16 illustre l'évolution du potentiel à circuit ouvert (E_{corr}) relatif aux revêtements MnZn élaborés dans les différents bains au potentiel d'électrodéposition de - 1.70V/ECS. Les tests de corrosion ont été réalisés dans une solution saline à 3% en NaCl après une heure d'immersion.



Figure III.16 Evolution du potentiel libre de l'acier nu et des différents revêtements MnZn dans solution NaCl à 3% en poids

Nous pouvons remarquer sur la figure III.16 que les courbes tracées ont pratiquement la même allure générale. Dés les premières instants d'immersions, les différents potentiels ainsi enregistrés sont stables. Cette stabilité est maintenue tout au long de la durée d'immersion. On note en revanche que le potentiel libre dépend fortement de la concentration en Mn(II) utilisée (différents bains). Autrement dit, le potentiel Ecorr devient plus cathodique lorsque la concentration en Mn²⁺ augmente. Une telle évolution est en accord avec les résultats de l'analyse morphologique précédente où nous avons constaté que le dépôt devient majoritairement riche en élément zinc lorsqu'on augmente la concentration en Mn²⁺ dans le bain d'électrolyse. Il est à noter que les potentiels Ecorr de tous les dépôts sont plus négatifs que celui du substrat (acier), ce qui indique, qu'en plus de barrières protectrices, ces revêtements anodiques offrent une protection cathodique de l'acier en jouant le rôle d'anode sacrificielle en cas de formation de piqures ou de fissures sur ces revêtements (chapitre I).

III. 3 Courbes de polarisation de Tafel

Pour déterminer les paramètres électrochimiques caractérisant le comportement des différents revêtements à la corrosion, notamment, la résistance de polarisation (R_P), la densité de courant de corrosion ($i_{corr.}$)), nous avons tracé les courbes de polarisation (log i en fonction de E). Ces courbes de polarisation ont été obtenues en effectuant des balayages de potentiel de ± 0,25 *V* autour du potentiel libre (E_{corr}) avec une vitesse de balayage de 1 mV/s, en balayant du domaine cathodique vers le domaine anodique.

La figure III.17 présente les courbes de polarisation des dépôts MnZn élaborés dans les différents bains ainsi que la courbe de l'acier nu obtenues après 1 heure d'immersion dans une solution de chlorure de sodium à 3% en poids.



Figure III.17 Courbes de polarisation des dépôts MnZn et de l'acier nu obtenues à 1 m V/s après 1 heure d'immersion dans NaCl 3% en poids

Les courbes de polarisation sont composées de deux domaines : un domaine anodique $(E > E_{corr}, i_a)$ et un domaine cathodique $(E < E_{corr}, i_c)$

• Domaine anodique

Dans le domaine anodique, on observe une augmentation rapide de la densité de courant à partir du potentiel de corrosion vers des potentiels plus positifs qui tend vers un palier de passivation surtout pour les dépôts à partir des bains 1 et 4. Une telle évolution est liée à l'ensemble de phénomènes, en outre, la dissolution de l'alliage MnZn, la formation de composés insolubles de manganèse et d'oxydes de zinc (ZnO). Un tel résultat a été signalé dans la littérature **[8,9].** A priori, d'après ces résultats, on peut dire que les alliages Zn-Mn possèdent un comportement passif en milieu NaCl **[10].**

• Domaine cathodique :

Les pentes des branches cathodiques sont parallèles et indiquent un même mécanisme réactionnel de réduction de l'oxygène formant des ions hydroxydes (OH⁻) **[11,12]** selon :

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH \qquad (eq III.14)$$

avec un palier de diffusion de l'oxygène plus ou moins défini suivi de la réduction de l'eau.

La fig. III.18 illustre la méthode suivie pour déterminer les paramètres électrochimiques, notamment, la densité de courant de corrosion (i_{corr}) et la résistance de polarisation (Rp).



Figure III.18 Courbe de polarisation de l'acier nu dans une solution de NaCl à 3%, mettant en évidence les deux droites de Tafel

Le Tableau III.2 ci-dessous, regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées graphiquement à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues : E_{corr} , i_{corr} , R_p , b_a et b_c .

	E_{corr} (V/ECS)	b _a (mV/dec)	b _c (mV/dec)	i _{corr} (mA/cm ²)	$R_p(\Omega.cm^2)$
Acier nu	-0.538	130	-488	0,059	750
MnZn 1	-1.014	84	-196	0,507	50
MnZn 2	-1.05	61	-368	0,157	141,8
MnZn 3	-1,014	87	-210	0,59	44,66
MnZn 4	-1.04	69.6	-227	0,151	152,4

Tableau III.6 Valeurs des paramètres électrocinétiques déterminés à partir des courbesde polarisation

Nous pouvons remarquer sur le tableau précédent que le potentiel de corrosion des revêtements MnZn élaborés à différentes concentrations en manganèse (II) (différents bains) est plus négatif que celui de l'acier non revêtu ce qui confère aux revêtements le rôle d'anodes en cas de piquration ou de fissuration de ces revêtements. En plus, la densité de courant de corrosion de l'acier est très inférieure à celles des revêtements, inversement à la résistante de polarisation (calculée avec la loi de Stern-Geary), ce qui confirme donc que ce sont des revêtements sacrificiels (moins résistant que l'acier à protéger).

De plus, la densité de courant de corrosion varie avec la concentration en Mn(II). Cela signifie qu'un tel paramètre dépend fortement de la teneur en manganèse dans les revêtements élaborés. On note en effet, que la densité de courant diminue lorsque la concentration en Mn(II) augmente dans le bain d'électrolyse, à l'exception, de celle enregistrée sur le revêtement élaboré dans le bain 3. Parallèlement, la résistance de polarisation varie inversement à i_{corr}. Autrement dit, la résistance augmente lorsque la concentration en Mn(II) croit. Une telle évolution est signe d'une élévation considérable de la tenue à la corrosion des revêtements synthétisés dans les bains 1,2 et 4, ce qui pourrait impliquer une augmentation de la durée de vie et de l'efficacité de protection de ces revêtements sur l'acier.

Les pentes de Tafel sont entachées d'erreurs suite à la contribution de la diffusion de l'oxygène (pour bc) et à la formation de produit de passivation (pour ba). Ce qui suggère une correction de diffusion ou des mesures d'impédance. Cette dernière méthode permet de déterminer les paramètres des régimes cinétiques transfert de charge et diffusion séparément.

III.3.5 Conclusions

Les différents résultats obtenus dans ce chapitre nous ont permis de titrer un ensemble de conclusions et qui sont énumérées comme suit :

• L'étude thermodynamique du bain d'électrolyse nous a permis de déterminer les espèces électroactives de manganèse (II) et de zinc (II) lors de l'électrodéposition du système MnZn. A travers cette étude, nous avons également calculé les potentiels d'équilibres réels des deux systèmes en question.

• L'étude voltampérométrique de la cinétique du dépôt de chaque élément pris séparément nous a permis de remonter au potentiel de dépôt de chaque élément ainsi qu'aux potentiels de leurs dissolution respectives. L'analyse voltammpérométrique de la cinétique de dépôt du système MnZn à partir du bain complet a été explorée. Il ressort des résultats obtenus que la codéposition des deux éléments en question est possible à partir du bain que nous avons exploité où une gamme de potentiel mettant en évidence le dépôt du système MnZn a été cernée.

• L'étude de la cinétique de dépôts du système MnZn dans différents bains (différentes concentrations en Mn(II)) a été également abordée. Les résultats obtenus ont révélé que la cinétique de dépôt montre une forte dépendance vis-à-vis de la concentration en Mn^{2+} utilisée. Un meilleur rendement de dépôt a été obtenu dans le bain ayant une faible concentration en Mn^{2+} .

• Les revêtements MnZn synthétisées dans les différents bains utilisés (1, 2,3 et 4) ont été caractérisés via le microscope électronique à balayage en mode d'électrons secondaires. La morphologie obtenue a révélé une forte dépendance vis-à-vis non seulement du potentiel mais aussi de la concentration en Mn^{2+} utilisée. En effet, à faible concentration en Mn(II), les dépôts sont compacts et homogène mettant en évidence une structure granulaire assez fine. Par contre, dans le cas où la concentration en Mn^{2+} augmente (bains 2,3 et 4), les dépôts ont un aspect morphologique complètement différent de celui observé dans le bain 1. Dans ce cas, il s'agit d'un empilement de plaquettes hexagonales, disposées d'une manière plus au moins perpendiculaire à la surface de substrat, sur lesquelles on fait apparaître une structure de type chou-fleur. Cette dernière est typique de l'une des phases de ϵ -MnZn.

• L'analyse structurale des dépôts synthétisés dans différents bains a révélé les raies caractéristiques de substrat, de zinc et de l'alliage ε-MnZn. Ce dernier cristallise dans le système hexagonal compact.

• Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons effectué quelques essais préliminaires sur le comportement à la corrosion des revêtements MnZn en milieu corrosif NaCl à 3% en poids. Les résultats obtenus ont permis d'affirmer que les revêtements MnZn élaborés dans nos conditions expérimentales ont un potentiel de corrosion plus cathodique que celui de l'acier. Les propriétés protectrices associées à ces revêtements dépendent fortement de la concentration en manganèse (II) utilisée.

Bibliographie

[1] B. Benfedda, thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, (2011)3.

[2] M.Bouaoud, Thèse de Magister, Université de Sétif 1 (2014).

[3] B. Benfedda, N. Benbrahim, A. Kadri, E. Chainet, F. Charlot, S. Coindeau, Electrochimica Acta.56(2011)1275-1282.

[4]P.Diaz-Arista, G.Trejo, Surface Coating Technology 201(2006)3359

[5]C.Saval.C.Rebere,D.Sylla,M.Gadouleau,PH.Refait,J.Greus,Master Science Engineering A430 (2006) 165.

[6] J.Gong, G.Zangari, Jounnal.Electrochemisyry.Society.149 (4) (2002) C209.

[7] P.Diaz-Arista, R.Antano-Lopez, Y.Meas, R.Ortega, E. Chainet, P.Ozil, G.Trejo Electrochimica Acta, 51 (2006) 4393.

[8] D.Sylla, C.Rebere, M. Gadouleau, C. Savall, J. Creus, Ph. Refait, Journal of Applied Electrochemistry.35 (2005) 1133.

[9] S. Fashu, C.D. Gu, J.L. Zhang, H. Zheng, X.L. Wang, and J.P. Tu, Journal of Materials Engineering and Performance 24 (1) **2015** 435-444.

[10] M. Bucko, J.Bajat, B. Jokic, S.B.Gacic, International scientific conference on defensive technologies. (2012).

[11] Selvarani Ganesan, Ganesan Prabhu, Branko.N. Popov, Surface & Coatings Technology.238(2014).143-151.

[12]P.S.da Silva ,E. P. S. Schmitz, A Spinelli , J.R.Garcia, Journal of Power Sources.210(2012)116-121.

[13] N. Boshkov, K. Petrov, S. Vitkova, G. Raichevsky, Surface Coating Technology. 194(2005)276–282.

[14] B.Bozzini, E.Griskonis, A.Fanigliulo, A.Sulcuin, Surface Goating Technology.154 (2002)294-303.

[15] N.Boshkov, K.Petrov, D.Kovacheva, S.Vitkova, S.Nemska, Electrochimic Acta 51(2005) 77-84.

[16] M.Bucho, J.Rogan, S.I.Stevanovic, M.Peric-Grujic, J.B.Bajat, Corros.Sci.53(2011)2861-2871.

Conclusion générale

Le travail entrepris dans le cadre de ce mémoire est consacré à l'électrodéposition des revêtements MnZn et à l'étude de leurs propriétés morphologiques et structurales ainsi que leur comportement à la corrosion. L'objectif principal assigné à ce travail était de mettre en évidence l'effet de certains paramètres expérimentaux, notamment, le potentiel et la concentration en Mn²⁺ sur la cinétique du dépôt du système MnZn et sur ses diverses propriétés. Pour ce faire, nous avons utilisé un bain entièrement chlorure en absence d'additifs organiques. Les différents résultats obtenus nous ont permis d'engager un ensemble de conclusions :

- L'étude thermodynamique du bain d'électrolyse nous a permis d'identifier les espèces électro-actives ainsi que leurs concentrations. A travers cette étude, nous avons pu déterminer les potentiels d'équilibre réels des deux systèmes en question.
- L'étude voltammpérométrique de la cinétique de dépôt de chaque élément pris séparément nous a permis de cerner le potentiel auquel démarre le dépôt de chaque métal ainsi que leur potentiel de dissolution respectif. De plus, cette étude nous a permis de constater que le dépôt de manganèse s'effectue à des potentiels plus cathodiques comparativement au zinc.
- L'étude de la cinétique de dépôt du système MnZn à partir d'un bain complet via des mesures voltampérométriques a montré que la codéposition des deux éléments est possible. A travers cette étude, il a été constaté que la vitesse de dépôt de ce système augmente lorsque le potentiel tend vers des valeurs plus cathodiques.
- L'étude voltampérométrique de la cinétique de dépôt du système MnZn dans les différents bains (différentes concentrations en Mn(II)) a été mise en œuvre. Il ressort des résultats obtenus que la cinétique de dépôt montre une forte dépendance vis-à-vis de la concentration en Mn²⁺ utilisée. En effet, il a été observé que la densité de courant ainsi que l'intensité du pic de dissolution diminue fortement lorsque la concentration en Mn(II) augmente dans le bain d'électrolyse. Un tel comportement est attribué au blocage des sites actifs du substrat engendré par l'excès d'ions Mn²⁺ au voisinage immédiat de l'électrode (cathode) dont l'effet est très prononcé à forte concentration en manganèse (II).

- Les revêtements MnZn synthétisées dans les différents bains utilisés (1, 2,3 et 4) ont été caractérisés via le microscope électronique à balayage en mode d'électrons secondaires. La morphologie obtenue a révélé une forte dépendance vis-à-vis non seulement du potentiel mais aussi de la concentration en Mn^{2+} utilisée. En effet, à faible concentration en Mn(II), les dépôts sont compacts et homogènes mettant en évidence une structure granulaire assez fine. Par contre, dans le cas où la concentration en Mn^{2+} augmente (bains 2,3 et 4), les dépôts ont un aspect morphologique complètement différent de celui observé dans le bain 1. Dans ce cas, il s'agit d'un empilement de plaquettes hexagonales, disposées d'une manière plus au moins perpendiculaire à la surface de substrat, sur lesquelles on fait apparaître une structure de type chou-fleur. Cette dernière est typique de l'une des phases de ϵ -MnZn.
- L'analyse structurale des dépôts synthétisés dans les différents bains a révélé les raies caractéristiques de substrat, de zinc et de l'alliage ε-MnZn. Ce dernier cristallise dans le système hexagonal compact.
- Quelques essais préliminaires sur le comportement à la corrosion des revêtements MnZn en milieu corrosif NaCl à 3% en poids ont été effectués. Notons que ces revêtements ont été élaborés à différentes concentrations en Mn²⁺
- Les résultats obtenus ont permis d'affirmer que les revêtements MnZn élaborés dans nos conditions expérimentales ont un potentiel de corrosion plus cathodique que celui de l'acier. De plus, ces revêtements ont une résistance à la corrosion inferieure à celle de l'acier. De telles propriétés confèrent aux revêtements un caractère protecteur en tant qu'anodes sacrificielles en cas de piqûration ou de fissuration de ces revêtements. Les tests de corrosion ont également indiqué que propriétés protectrices associées aux revêtements MnZn dépendent fortement de la concentration en manganèse (II) utilisée. Une meilleure tenue à la corrosion a été observée sur le revêtement obtenu à forte concentration en Mn(II).

A la lumière des résultats obtenus dans ce travail, il serait très judicieux de compléter cette étude préliminaire sur le revêtement MnZn afin d'améliorer ses performances. Pour cela, nous suggérons quelques perspectives :

 Evaluer les paramètres électrochimiques des revêtements MnZn par spectroscopie d'impédance électrochimique.

- ✓ Refaire la même étude en introduisant dans le bain d'électrolyse des additifs organiques. En effet, leur présence dans le bain semble être indispensable pour obtenir des dépôts de bonne qualité.
- ✓ Utiliser d'autres bains à base de sulfate et de citrates. En effet, les citrates possèdent un pouvoir complexant important comparativement aux ions chlorures. Un tel effet induira une forte complexation des ions métalliques Mn²⁺ et Zn²⁺, ce qui permettra de rapprocher fortement les potentiels d'équilibre des deux couples correspondant
- ✓ Utiliser un bain à base de liquide ionique pour élaborer le système MnZn. Dans ce genre de bain, la réaction de dégagement de l'hydrogène est pratiquement éliminée.

Les diagrammes de répartition des complexes de Mn (II) en milieu chlorure à différentes bains

Bain 2



Bain 3



Bain 4



Résumé :

Le travail entrepris dans le cadre de ce mémoire est consacré essentiellement à l'électrodéposition du revêtement MnZn. Plus précisément, l'objectif assigné à cette étude consiste à mettre en évidence l'influence de certains paramètres expérimentaux, notamment, le potentiel et la concentration en ions Mn²⁺ sur la cinétique de dépôt de ce système, sur ses propriétés morphologiques et structurales ainsi que sur son comportement à la corrosion dans une solution de NaCl à 3% en poids. Pour se faire, une étude expérimentale détaillée a été développée dans ce contexte. L'analyse voltampérométrique de la cinétique de dépôt du système MnZn à partir d'un bain chlorure a révélé que la codéposition des deux éléments est possible dans nos conditions expérimentales. En revanche, la cinétique de dépôt montre une forte dépendance vis-à-vis du potentiel et de la concentration en Mn^{2+} utilisée. Ainsi, les caractéristiques morphologiques et les propriétés cristallines du revêtement en question évoluent considérablement en fonction de la concentration en Mn(II). Les tests de corrosion menés sur nos revêtements nous ont permis de constaté que leur potentiel de corrosion est relativement plus cathodique que celui de l'acier nu, ce qui confèrent aux revêtements un caractère protecteur en tant qu'anode sacrificielles en cas de présence de piqures ou de fissures sur les films d'autant plus que l'acier s'est révélé le plus résistant. Ainsi, la résistance de polarisation des revêtements MnZn dépend fortement de la concentration en Mn²⁺ présente dans le bain d'électrolyse.

Mots clés : Electrodéposition, corrosion, revêtement MnZn, MEB, DRX

Abstract:

The work presented in the frame of this memory is essentially based on the MnZn electrodepositing coating. Specifically, the aim of this study is to highlight the effect of some parameters, namely, deposition potential and manganese ions concentration on the MnZn deposition kinetics and its morphological and structural properties. The corrosion behavior of MnZn in NaCl 3% was also investigated. A detailed experimental study was performed in this context. The voltammetric analysis of the kinetics process of MnZn deposition from chloride bath reveals that the co-deposition of the two elements is possible under our experimental conditions. However, the deposition rate shows a strong dependence of the potential and the concentration of Mn (II). The surface morphology and the crystalline properties are also affected by the deposition potential and concentration of Mn^{2+} content in the solution. Corrosion measurments show that all the MnZn samples have a corrosion potential anode. Thus, the polarization resistance of MnZn coatings strongly depends on the Mn²⁺ concentration used in the electrolysis bath

Keywords: Electrodeposition, corrosion, MnZn coating, SEM, XRD.