

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمي- برج بوعرييرج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI- BORDJ BOU ARRERIDJ

Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Intitulé

**Protection de l'acier par électrodéposition d'alliage à
base de zinc**

Présenté Par :

LOUASSA Abir

Le : 23 / 06 / 2024

Jury de soutenance

Présidente	Bounab Farida	MAA	Université MEBEI-BBA
Encadreur	Tennah Farid	MCB	Université MEBEI-BBA
Examineur	Behloul Hamza	MAB	Université MEBEI-BBA
Examineur	Mekhalif Tahar	MCA	Université MEBEI-BBA

Année Universitaire 2023-2024.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

À ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

À mon père

Qui m'a toujours transmis l'amour du travail et le sens du perfectionnisme et qui m'a toujours encadré avec beaucoup d'amour et d'attention, que dieu lui réserve bonne santé.

À mes très chères sœurs À mes très chers frères.

À toute la famille grande et petite.

À tous mes amies surtout.

À tous ceux qui me sont chères.

À tous ceux qui m'aiment.

À tous ceux que j'aime.

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Analytique- Université de Bordj Bou Arreridj et du Laboratoire de Chimie sous la direction de Monsieur **Tennah Farid**.*

*Tout d'abord, je tiens à adresser mes sincères remerciements du fond du cœur au **Dr Tennah**, directeur de notre mémoire, pour la qualité de son encadrement, pour toutes les informations scientifiques qu'il apporte, ainsi que pour les conseils et l'encouragement pour réaliser ce travail. Ce fut un plaisir de travailler avec lui.*

Je remercie M. Ait Maammar Slimane pour son aide et pour avoir fourni tout le nécessaire pour travailler au laboratoire.

Je tenons à remercier M.F.Bounab d'avoir accepté de présider le jury de soutenance et d'étudier notre mémoire. Je remercie également Mr.H.Behloul et Mr.T.Mekhalif d'avoir accepté de participer au jury et d'examiner notre travail.

Un grand merci à mes camarades de la promotion (2023-2024) Chimie analytique université Mohamed El Bachir El Ibrahimi.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les enseignants du département des Sciences de la Matière, Univ. Mohamed El Bachir El Ibrahimi-Bordj Bou Arreridj.

Merci à vous tous.

Sommaire

Dédicaces

Remerciements

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles

Liste des abréviations

Introduction générale	1
Références Bibliographiques	3
I. CHAPITRE I : Etude bibliographique	4
I.1. PARTIE A : Généralités sur le phénomène de corrosion des métaux et les moyens de protection	5
I.1.1. Introduction	6
I.1.2. Définition	6
I.1.3. Modes de corrosion	7
I.1.3.1. Corrosion chimique	7
I.1.3.2. Corrosion électrochimique	7
I.1.3.3. Corrosion bactérienne	7
I.1.4. Impact économique de la corrosion	8
I.1.5. Aspect morphologique de corrosion	8
I.1.5.1. La corrosion uniforme	9
I.1.5.2. Corrosion localisée	9
I.1.6. Facteurs de corrosion	14
I.1.7. Moyens de lutte contre la corrosion	14
I.1.7.1. Prévention par un choix judicieux des matériaux	15
I.1.7.2. Prévention par la forme adaptée des pièces	15
I.1.7.3. Protection par revêtements (passive)	17
I.1.7.4. Protection électrochimique	20
I.1.7.5. Protection par inhibition	22

I.2. PARTIE B : Généralités sur l'électrodéposition.....	24
I.2.1. Introduction	25
I.2.2. Définition	25
I.2.3. Principe de l'électrodéposition.....	26
I.2.3.1. Relation de Nernst (potentiel de Nernst)	26
I.2.3.2. La loi de Faraday	28
I.2.4. Mécanisme de l'électrodéposition.....	29
I.2.4.1. Le transfert de masse	29
I.2.4.2. Le transfert d'électrons	29
I.2.4.3. L'incorporation des adatoms.....	29
I.2.5. Influence des certains facteurs sur l'électrodéposition	30
I.2.5.1. Métal de base	30
I.2.5.2. Nature du métal à déposer	30
I.2.5.3. pH du bain	31
I.2.5.4. Température du bain	31
I.2.5.5. Densité de courant	31
I.2.5.6. Agitation de l'électrolyte.....	31
I.2.5.7. Composition de l'électrolyte	32
I.2.6. Traitement des surfaces	32
I.2.6.1. Dégraissage.....	33
I.2.6.2. Décapage	33
I.2.6.3. Polissage	33
I.2.6.4. Lavage, rinçage, séchage	34
I.2.7. Électrodéposition des alliages	34
I.2.7.1. Principe de la codéposition.....	34
I.2.7.2. Types de codéposition	34
I.2.8. Electrodeposition du zinc	35
I.2.9. Caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques du zinc	36

I.2.9.1. Caractéristiques physico-chimiques du zinc	36
I.2.9.2. Caractéristiques électrochimiques	37
I.2.10. Electrodeposition de Nickel	38
I.2.11. Caractéristiques physico-chimiques du nickel	38
I.2.11.1. Propriétés physiques	38
I.2.11.2. Propriétés chimiques et électrochimiques	39
Références Bibliographiques	40
II. CHAPITRE II : Dispositifs et techniques experimentaux	44
II.1. Introduction	45
II.2. Dispositifs expérimentaux pour l'élaboration des dépôts	45
II.2.1. Matériels	45
II.2.2. Produits chimiques	46
II.2.3. Cellule électrochimique et électrodes	46
II.2.4. Bains électrolytiques	48
II.2.5. Traitement de surface des substrats	49
II.3. Méthodes Expérimentales	50
II.3.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps	50
II.3.2. Voltammétrie cyclique (VC)	51
II.3.3. Rendement en courant (RC)	53
II.3.4. Chronopotentiométrie (CP)	53
II.3.5. Courbes de polarisation $i = f(E)$	55
II.3.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	56
Références Bibliographiques	61
III. CHAPITRE III : Résultats et discussion	63
III.1. Introduction	64
III.2. Etude électrochimique	64
III.2.1. Voltammétrie du substrat	64
III.2.2. Voltammétrie des ions Zn^{2+}	66

III.2.3. Voltammétrie des ions Ni^{2+}	67
III.2.4. Voltammétrie d'un mélange d'ions Zn^{2+} et Ni^{2+}	68
III.2.5. Effet du pH sur le voltamogramme du mélange d'ions Zn^{2+} et Ni^{2+}	69
III.3. Electrodeposition par chronopotentiométrie du zinc, du nickel et d'alliage Zn-Ni	70
III.4. Tenue à la corrosion.....	72
III.4.1. Courbes du potentiel libre (Eocp).....	72
III.4.2. Courbes de polarisation de Tafel.....	74
III.4.3. Diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	77
III.5. Dissolution anodique	80
Conclusion générale	82
Références Bibliographiques.....	84
Résumé	85

Liste des figures

Figure I.1 : Corrosion uniforme et corrosion localisée d'un métal.	8
Figure I.2 : Corrosion uniforme.....	9
Figure I.3 : Les différentes formes de la corrosion localisée.....	10
Figure I.4 : Corrosion par piqûres de l'aluminium et son mécanisme.	11
Figure I.5 : Corrosion galvanique et son mécanisme.	11
Figure I.6 : Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl.	12
Figure I.7 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.	12
Figure I.8 : Corrosion sélective et son mécanisme.	13
Figure I.9 : Corrosion sous contraintes et son mécanisme.	13
Figure I.10 : Corrosion érosion et son mécanisme.	14
Figure I.11 : Prévention par la forme du récipient. (a) : mauvais. (b) : correct.....	16
Figure I.12 : Protection contre la corrosion galvanique : (a) isolation électrique, (b) pièce sacrificielle.....	16
Figure I.13 : Réduction des contraintes locales dans une tête de vis.....	17
Figure I.14 : Diminution des risques de corrosion-érosion et de corrosion-cavitation.	17
Figure I.15 : Protection par revêtements.	18
Figure I.16 : Revêtement anodique (cas du zinc sur fer).....	19
Figure I.17 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer).....	19
Figure I.18 : Principe de la protection par anodes sacrificielles.....	21
Figure I.19 : Principe de la protection par courant imposé.	21
Figure I.20 : Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{\text{pass}} < E < E_{\text{transp}}$	22
Figure I.21 : Classement des inhibiteurs de corrosion.....	23
Figure I.22 : Schéma de montage d'électrodéposition.	26
Figure I.23 : Courbe intensité –potentiel caractéristique d'une cellule d'électrolyse.	27
Figure I.24 : Stades initiaux intervenant lors de l'électrodéposition.	30
Figure I.25 : Digramme de Pourbaix du système Zn-H ₂ O.	37
Figure I.26 : Diagramme tension - pH du système nickel-H ₂ O à 25°C.	39
Figure II.1 : a) Montage expérimental utilisé dans notre travail, b) Cellule d'électrodéposition.	47
Figure II.2: Electrodes utilisées : électrode de référence (a), électrode auxiliaire (b) et électrode de travail (c).....	48
Figure II.3 : a) Éthanol, b) Acide nitrique (0.1M), c) l'eau distillé.	49
Figure II.4 : Suivi du potentiel-schéma.	50

Figure II.5 : Variation du potentiel entre deux valeurs limites à une certaine vitesse de balayage dans la voltammétrie cyclique.	52
Figure II.6 : Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.	52
Figure II.7 : Voltamogramme $i=f(E)$ convertit en $i=f(t)$	53
Figure II.8 : courbe $I = f(E)$ et composantes anodique et cathodique au voisinage de E_{corr}	55
Figure II.9 : Droites de Tafel.	56
Figure II.10 : Différents processus électrochimiques à l'interface électrode/solution.	57
Figure II.11 : Schéma d'un système électrochimique soumis à une perturbation sinusoïdale.	58
Figure II.12 : Représentation de l'impédance électrochimique de Nyquist (a) et de Bode (b).	59
Figure II.13 : Circuit équivalent de Randles d'un transfert de charge.	60
Figure III.1 : Voltamogramme cyclique du substrat (acier inox) dans un électrolyte contenant 1M Na_2SO_4 et 0.5M H_3BO_3 à $v_b = 25$ mV/s (pH=4.0 et 35 °C).	65
Figure III.2 : Voltamogrammes de l'acier dans un électrolyte contenant 1M Na_2SO_4 et 0.5M H_3BO_3 à différentes valeurs du pH, $v_b = 25$ mV/s ($t = 35$ °C).	66
Figure III.3 : Voltamogramme cyclique de l'acier dans un électrolyte contenant 1M Na_2SO_4 et 0,5M H_3BO_3 avec 0,1M $ZnSO_4$ à $v_b = 25$ mV/s (pH=4.0 et 35 °C).	67
Figure III.4 : Voltamogramme cyclique de l'acier dans un électrolyte contenant 1M Na_2SO_4 et 0,5M H_3BO_3 avec 0,1M $NiSO_4$ à $v_b = 25$ mV/s (pH=4.0 et 35 °C).	68
Figure III.5 : Voltamogramme cyclique de l'acier dans un électrolyte contenant 1M Na_2SO_4 , 0,5M H_3BO_3 , 0,1M $ZnSO_4$ et 0,1M $NiSO_4$ à $v_b = 25$ mV/s (pH=4.0 et 35 °C).	69
Figure III.6 : Voltamogrammes cycliques de l'acier dans un électrolyte contenant 1M Na_2SO_4 , 0,5 H_3BO_3 , 0,1M $ZnSO_4$, 0.1M $NiSO_4$ à différentes valeurs de pH ($v_b = 25$ mV/s et $t = 35$ °C).	70
Figure III.7 : Courbes chronopotentiométriques de l'élaboration des dépôts Zn, Ni et alliage Zn-Ni	71
Figure III.8 : Courbes chronopotentiométriques de l'élaboration des dépôts d'alliage Zn-Ni à différentes densités de courant (-5, -12.5 et -20 mA/cm ²) dans l'électrolyte 0,1M $ZnSO_4$, 0,1M $NiSO_4$, 0.5M H_3BO_3 et 1M Na_2SO_4 pendant $t=10$ min (pH=3.5 et $t=35$ °C).	72
Figure III.9 : Evolution du potentiel E_{ocp} de l'acier et des dépôts de Zn, Ni et alliage Zn-Ni élaborés.	73
Figure III.10 : Evolution du potentiel E_{ocp} des dépôts d'alliage Zn-Ni élaborés à différentes densités de courant (-5, -12.5 et -20 mA/cm ²) en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5%.	74

Figure III.11 : Courbes de Tafel de l'acier et dépôt de Ni (haut) ; dépôt de Zn et alliage Zn-Ni (bas) élaborés a $i=-12.5 \text{ mA/cm}^2$ après 30 minutes d'immersion dans une solution NaCl 3,5%. 75

Figure III.12 : Courbes de Tafel des dépôts d'alliage Zn-Ni élaborés à différentes densités de courant (-5, -12.5 et -20 mA/cm^2) après 30 minutes d'immersion dans un milieu NaCl 3,5%. 76

Figure III.13 : Courbes de SIE de l'acier et dépôt de Ni (haut) ; dépôts de Zn et d'alliage Zn-Ni (bas) élaborés a $i=-12.5 \text{ mA/cm}^2$ après 30 minutes d'immersion dans une solution NaCl 3,5%. 78

Figure III.14 : Circuits électriques équivalents CEE1 (à gauche) et CEE2 (à droite). 79

Figure III.15 : Courbes de dissolution par volammétrie linéaire à $v_b = 5 \text{ mV/s}$, des dépôts de Zn, Ni et d'alliage Zn-Ni, élaborés à différentes densités de courants (-5, -12.5 et -20 mA/cm^2) pendant 1 minute, dans une solution EDTANa₂ (0,05M) + Na₂SO₄ (0,5M). 80

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les facteurs de corrosion.....	14
Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques du zinc.....	36
Tableau I.3 : Propriétés physicochimiques du Nickel.....	38
Tableau II.1 : Matériels utilisés.....	45
Tableau II.2 : Produits chimiques utilisés dans la partie expérimentale.....	46
Tableau II.3 : Composition chimique de l'acier inox utilisé.....	47
Tableau II.4: Composition des bains.....	49
Tableau III.1 : Rendement en courant moyen (Rc%) calculé à partir des voltammogrammes cycliques de l'acier dans un électrolyte contenant 1M Na ₂ SO ₄ , 0,5M H ₃ BO ₃ , 0,1M ZnSO ₄ et 0.1M NiSO ₄ à différentes valeurs de pH.....	70
Tableau III.2 : Valeurs des paramètres de corrosion dans une solution NaCl 3,5% obtenus à partir des courbes de Tafel de l'acier ainsi que des dépôts de Zn, Ni et alliage Zn-Ni élaborés à $i=-12.5 \text{ mA/cm}^2$	76
Tableau III.3 : Valeurs des paramètres de corrosion dans un milieu NaCl 3,5% obtenus à partir des courbes de Tafel des dépôts d'alliage Zn-Ni élaborés à différentes densités de courant (-5, -12,5 et -20 mA/cm ²).....	77
Tableau III.4 : Valeurs des paramètres de corrosion dans une solution NaCl 3,5% obtenus à partir des courbes de SIE du substrat et du dépôt de Ni élaboré à $i=-12.5 \text{ mA/cm}^2$	79
Tableau III.5 : Valeurs des paramètres de corrosion dans une solution NaCl 3,5% obtenus à partir des courbes de SIE des dépôts de Zn et alliage Zn-Ni élaborés à $i=-12.5 \text{ mA/cm}^2$	79

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
a_M	Activité de métal M dans l'électrolyte	/
$a_{M^{n+}}$	Activité des ions M^{n+} dans l'électrolyte	/
C	Concentration d'espèces métalliques	mol/cm ³
D	Coefficient de diffusion	cm ² /s
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V
E_{pass}	Potentiel passive	V
$E_{\text{rév}}$	Potentiel réversible	V
$E_{\text{éq}}$	Potentiel d'équilibre thermodynamique	V
E^0_{redox}	Potentiel standard du couple redox	V
e^-	Electron	/
e	Epaisseur du revêtement	cm
F	Constante de Faraday (96500)	C/mol
i	Densité du courant	mA/cm ²
i_{corr}	Intensité du courant de corrosion	mA/cm ²
I	Courant	A
I_a	Courant anodique	A
I_c	Courant cathodique	A
M	Masse molaire des ions métalliques	g/mol
Me	Espèce métallique	/
m_{exp}	Masse expérimentale	g
$m_{\text{théo}}$	Masse théorique	g
ne^-	Nombre d'électrons échangés	/
n	Valence du métal	/
Q	Quantité d'électricité délivrée au cours du temps	C
Q_{anod}	Quantité d'électricité anodique	
Q_{cath}	Quantité d'électricité cathodique	
R	Constante des gaz parfaits (8.314) J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	
R_c	Rendements en courant	%
R^*	Résistance d'activation	
R_p	Résistance de polarisation	Ω.cm ²
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	Ω.cm ²
S	Surface du substrat	cm ²

Liste des abréviations

T	Température	K
t	Temps	Sec
v	Vitesse de balayage	mV.s ⁻¹
Z	Impédance	/
Z _i	Impédance imaginaire	/
Z _r	Impédance réelle	/
ΔE	Différence de potentiel	V
ΔE	Amplitude du potentiel dans la SIE	/
ΔI	Courant sinusoïdal	/
ρ	Masse volumique des ions métalliques	g.cm ⁻³
π	Pi (3.141593)	/
η	Surtension	V
η_a	Surtension anodique	V
η_c	Surtension cathodique	V
θ	Position du pic (°)	(°)
φ	Phase	/
ω	Pulsation	/
β_a	Coefficient de TAFEL anodique	V/décade
β_c	Coefficient de TAFEL cathodique	V/décade

Liste des abréviations

CE	Contre électrode
ET	Electrodes de travail
ER	Electrode de référence
ECS	Electrode au calomel saturé
Fe	Fer
g/cm ²	Gramme sur centimètre carré.
H ⁺	Proton
Hg	Mercure
Hg ₂ Cl ₂	Di chlorure de di mercure
H ₂ O	Molécule de l'eau
HCl	Acide chlorhydrique
KCl	Chlorure de potassium
Log	Logarithme décimal
mV/ECS	Millivolt sur électrode de référence au calomel saturé
mV/s	Millivolt sur seconde
NACE	National Association of Corrosion Engainer
Ni	Nickel
OCP	Potentiel à circuit ouvert
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique.
C _{dc}	Capacité de la double couche
C _{fc}	Cubique à face centre
Zn	Zinc

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La corrosion est le changement des propriétés de surface d'un métal sous l'action du milieu environnant. Plus précisément, il s'agit d'un processus d'interaction spontanée de nature chimique ou électrochimique. Ces phénomènes d'altération conduisent à une dégradation rapide des structures métalliques. Les conséquences sont importantes dans divers domaines, en particulier dans la production industrielle où les arrêts, les accidents et les risques de contamination des composants corrodés sont des événements fréquents avec des implications économiques. Les moyens de lutte contre la corrosion sont multiples, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux..., formes adaptées, contraintes en fonction des applications...), sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion, etc...) ou sur la surface du matériau (revêtements, peinture, tout type de traitement de surface...). La manière la plus commune d'empêcher un métal de se corroder ou retarder sa corrosion est d'appliquer un revêtement imperméable sur sa surface ; généralement par voie électrochimique [1].

L'électrodéposition est un processus dans lequel une différence de potentiel est appliquée à une électrode en contact avec un électrolyte aboutissant à un transfert électronique entre l'électrode et une espèce ionique dans électrolyte et la déposition ultérieure des atomes de cette espèce sur l'électrode [1].

Il est bien connu que les revêtements de zinc sur les métaux ont une importance particulière en raison de leurs propriétés anticorrosives par la formation de couches passives au contact de l'air et en solution aqueuse [1]. Les exigences croissantes en matière de propriété des revêtements de zinc ont créé un besoin de développement de procédés d'électrodéposition d'alliages de zinc. Le développement d'alliages de zinc est essentiel, car ces alliages offrent une protection supérieure contre la corrosion par rapport aux films de zinc pur et ont de meilleures propriétés mécaniques. Ils permettent ainsi d'assurer une bonne résistance à la corrosion de l'acier tout en réduisant les coûts et l'épaisseur du revêtement. Ce sont principalement des alliages de zinc avec un faible pourcentage de Ni, Co, Fe ou Mn. De nombreux facteurs influencent le choix de l'alliage pour une application spécifique, notamment la composition du bain, la facilité d'utilisation, le coût et les performances réelles dans un environnement corrosif. Le zinc présente un potentiel d'équilibre plus bas que celui de nombreux métaux du groupe du fer (comme le cobalt, le nickel et le fer par exemple), ce qui en fait un métal relativement peu

noble. La déposition électrochimique de nickel et de zinc pourrait donc entraîner la formation d'un alliage plus riche en nickel qu'en zinc [2].

Compte tenu de la résistance à la corrosion plus élevée par rapport au zinc pur et à d'autres revêtements en alliage, la position des électrodes de l'alliage Zn-Ni a récemment fait l'objet d'une grande attention. Les études menées sur ces revêtements ont débuté au début du 20ème siècle [3].

Ce travail a été consacré à l'étude des conditions de déposition sur le comportement électrochimique de l'alliage Zn-Ni sur un substrat d'acier inoxydable, et à sa tenue à la corrosion dans le milieu NaCl.

Ce manuscrit s'articule sur trois chapitres décrivant les bases théoriques et expérimentales de notre étude.

- Le premier chapitre est constitué d'une partie théorique donnant une présentation générale sur la corrosion et les moyens de protection et d'une autre partie sur les notions de base de l'électrodéposition ainsi que les différents paramètres ayant une influence sur les propriétés des dépôts.
- Le second chapitre est consacré aux conditions expérimentales utilisées et aux différentes techniques mises en œuvre lors de cette étude.
- Dans le troisième chapitre, sont présentés l'ensemble des résultats obtenus sur l'élaboration des dépôts de zinc, de nickel et d'alliage Zn-Ni à partir de leur bain sulfate accompagnés de leurs interprétations.

Finalement, à la lumière des résultats obtenus, une conclusion générale clôt ce travail.

Références Bibliographiques

- [1] A. Gomes. M. I. DA Silvapereira, “Zn electrodeposition in the presence of surfactants : Part I. Voltammetric and structural studies”. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 52, no 3, p. 863-871.
- [2] F. Hayet, “Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Ni”, Université Ferhat Abbas-Sétif 1 (Algérie),2018.
- [3] N. Lotfi, M. Aliofkhazraei, H. Rahmani, “Zinc–nickel alloy electrodeposition: Characterization, properties, multilayers and composites”. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 2018, vol. 54, p. 1102-1140.
- [4] M. G. Hosseini, H. Ashassi-sorkhabi, et H. A. Y. Ghiasvand, “Electrochemical studies of Zn-Ni alloy coatings from non-cyanide alkaline bath containing tartrate as complexing agent”. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, no 13, p. 2897-2904.

I. CHAPITRE I :
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. PARTIE A

**Généralités sur le phénomène de corrosion des métaux
et les moyens de protection.**

I.1.1. Introduction

La corrosion est la dégradation des matériaux et leurs propriétés par une réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. L'environnement peut être une phase gazeuse avec ou sans humidité ou un électrolyte aqueux ou non aqueux. La corrosion entraîne d'importants problèmes en provoquant la perte de matière. Un exemple courant de corrosion est la rouille du métal, qui se forme en présence d'oxyde ferrique hydraté à la surface. Parmi les types de corrosion, nous mentionnons la corrosion humide ou la corrosion électrochimique qui se produit lorsque le métal est en contact avec un liquide conducteur. Le processus de corrosion est déterminé de manière décisive par les conditions chimiques et physiques de l'interface [1].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux..., formes adaptées, contraintes en fonction des applications...), sur la surface du matériau (revêtements, peinture, tout type de traitement de surface...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion, revêtements, etc...) [2].

I.1.2. Définition

Le terme "corrosion" provient du mot latin "corroder", qui signifie "ronger". La forme la plus répandue de corrosion est la rouille du fer et de l'acier. Des processus similaires se produisent dans d'autres métaux ainsi que dans des matériaux non métalliques, tels que les plastiques, le béton et la céramique. Selon la définition, le terme « corrosion » signifie pour un processus. Cela se produit via une réaction physico-chimique entre le matériau et son environnement et entraîne des modifications des propriétés du matériau. Il en résulte un effet de corrosion généralement néfaste mais qui peut parfois s'avérer utile [3]. La corrosion se traduit principalement par [4]: une diminution de poids du métal, une altération de la place attaquée et un affaiblissement des propriétés mécaniques.

La corrosion peut être sèche ou humide :

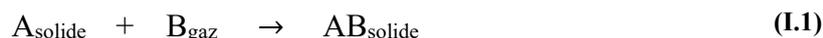
- La corrosion sèche est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz à des températures élevées.
- La corrosion humide est le résultat de l'attaque d'un métal par un électrolyte (solutions aqueuses) [5].

I.1.3. Modes de corrosion

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, on distingue généralement trois modes de corrosion.

I.1.3.1. Corrosion chimique

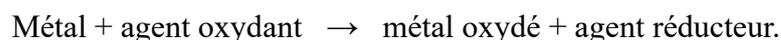
Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse, la réaction qui se produit est de la forme :



Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température. Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques [6].

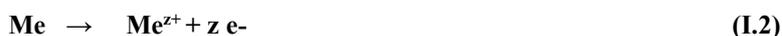
I.1.3.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique (humide) est le type de corrosion le plus crucial et le plus couramment rencontré. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes. La corrosion électrochimique fait appel à un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent oxydant (H_2O , O_2 , H^+ , etc...), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire [5]. La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydoréduction :

- La réaction d'oxydation d'un métal appelée réaction anodique :



- La réaction de réduction d'un agent oxydant appelée réaction cathodique :



Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables [7].

I.1.3.3. Corrosion bactérienne

C'est l'attaque bactérienne des métaux, notamment dans les conduites enterrées. Il peut y avoir alors formation de composés, tels que (CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3) ou des acides organiques

qui détériorent le métal. Le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et identifié par la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal [8].

I.1.4. Impact économique de la corrosion

La corrosion touche tous les domaines de l'économie, ses effets peuvent être résumés dans les points suivants :

- ✚ Pertes directes : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés.
- ✚ Pertes indirectes : couts des réparations et pertes de production (temps).
- ✚ Coût de la protection contre la corrosion : utilisation de matériaux résistants à la corrosion plus coûteux, application de revêtements de surface, systèmes de protection cathodique.
- ✚ Coût de la prévention de la corrosion : inspections, entretiens, etc.

La diversité des coûts rend toute estimation des charges économiques dues à la corrosion difficile et incertaine. Il ne fait cependant aucun doute que les montants des sommes impliquées sont assez élevés. Les dommages dus à la corrosion peuvent nuire au fonctionnement des installations ou des machines et être à l'origine d'accidents graves et de pertes en vies humaines. De plus, la corrosion est un gaspillage de matières premières et, indirectement, d'énergie [9].

I.1.5. Aspect morphologique de corrosion

Les différentes formes de corrosion que l'on rencontre portent souvent un nom qui évoque la manière dont elles se présentent, selon la nature de l'attaque [4]. La corrosion peut présenter des aspects très divers regroupés en deux grandes familles :

- La corrosion uniforme ou généralisée.
- La corrosion localisée.

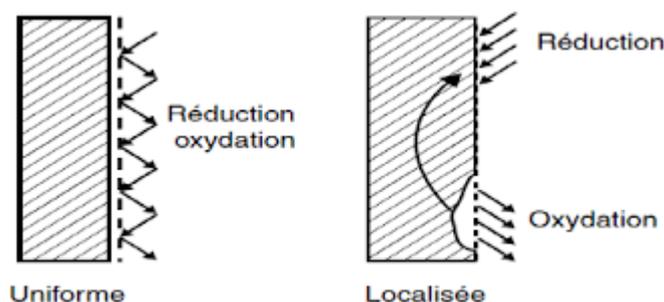


Figure I.1 : Corrosion uniforme et corrosion localisée d'un métal.

I.1.5.1. La corrosion uniforme

Une attaque uniforme ou une corrosion généralisée est la plus répandue. Elle se produit sur toute la surface d'un métal exposé à l'environnement de la manière suivante : si un métal est en contact avec une solution conductrice, certaines zones peuvent devenir des sites anodiques ou cathodiques. Sur l'anode, l'oxydation du métal se produira et les électrons fournis seront captés à la cathode à travers le métal lui-même. De petits courants circuleront alors de l'un à l'autre. Les ions produits à l'anode migreront à travers la solution vers la cathode, où ils formeront un film d'oxyde avec le produit. L'emplacement de l'anode et de la cathode change à tout moment, ce qui provoque la corrosion de toute la surface du métal [10].



Figure I.2 : Corrosion uniforme.

I.1.5.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée est due à une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. On désigne par corrosion localisée toute manifestation agressive de l'environnement en des sites préférentiels d'une surface métallique. Ces sites préférentiels correspondent à des zones anodiques par opposition aux parties non attaquées cathodiques [10].

Il existe différentes formes de corrosion localisée que nous pouvons schématiser dans la **figure I.3** :

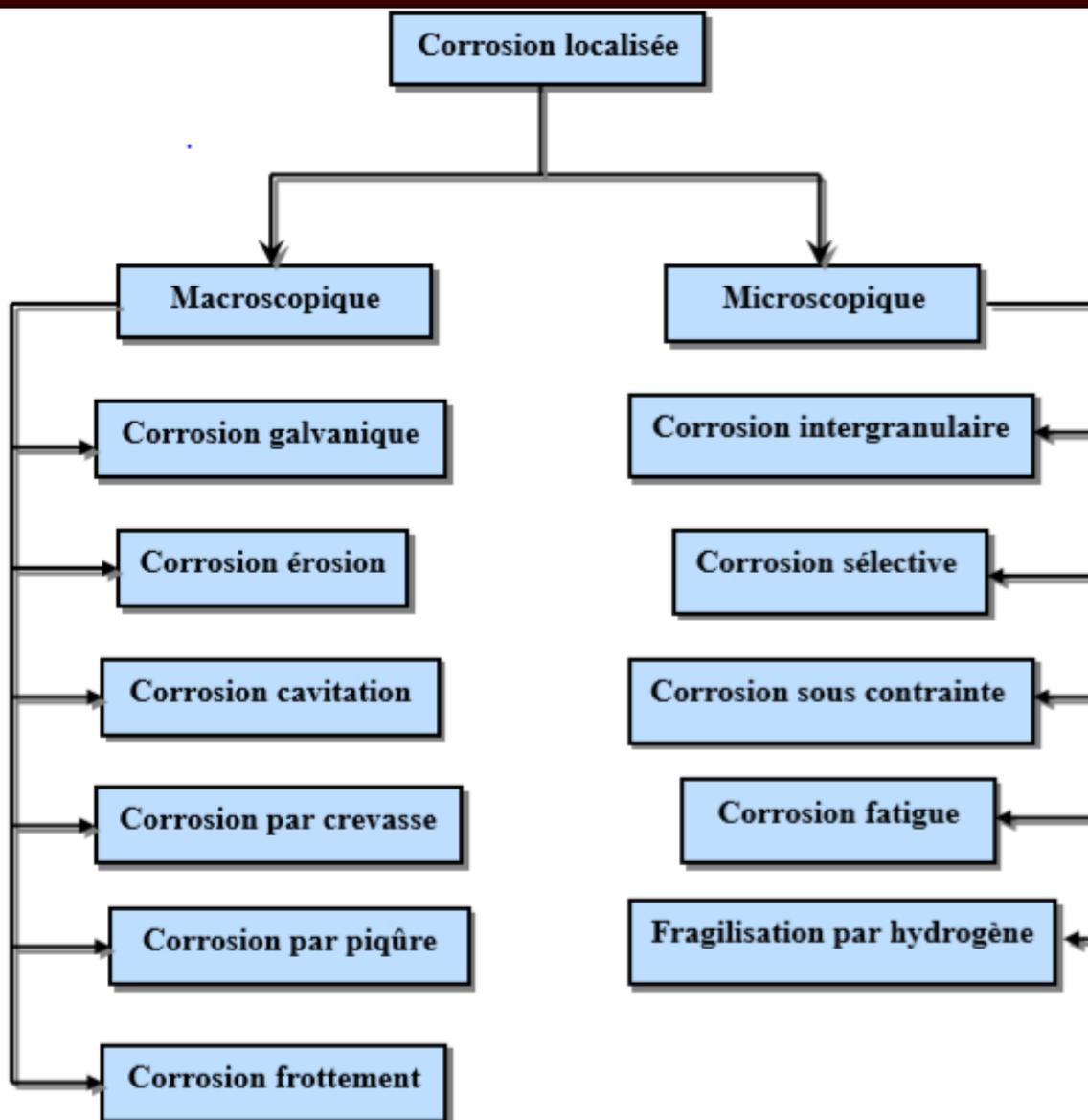


Figure I.3 : Les différentes formes de la corrosion localisée.

I.1.5.2.1. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres (pitting corrosion) est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre [11].

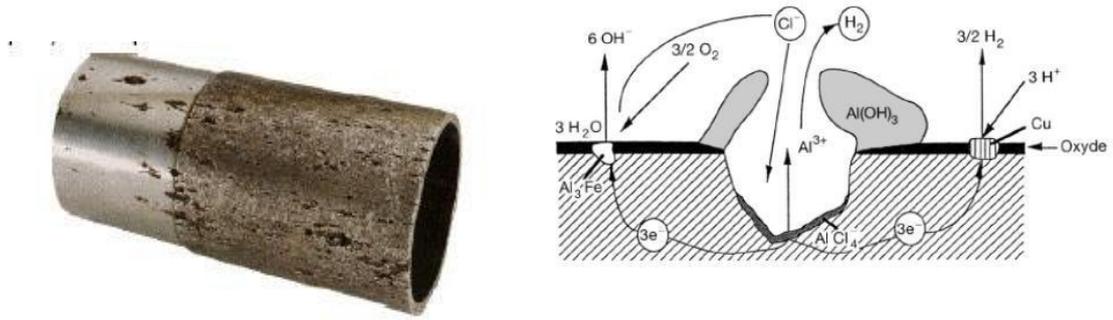


Figure I.4 : Corrosion par piqûres de l'aluminium et son mécanisme.

I.1.5.2.2. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique (galvanic corrosion), appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie [11].

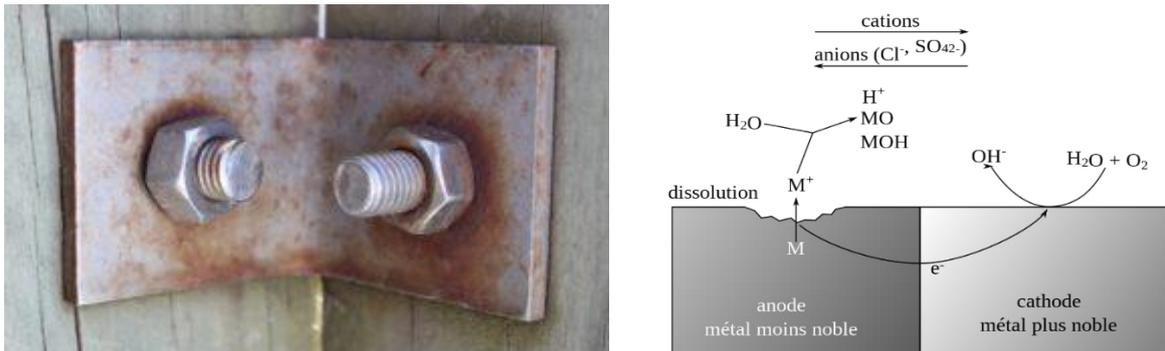


Figure I.5 : Corrosion galvanique et son mécanisme.

I.1.5.2.3. Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique [11].

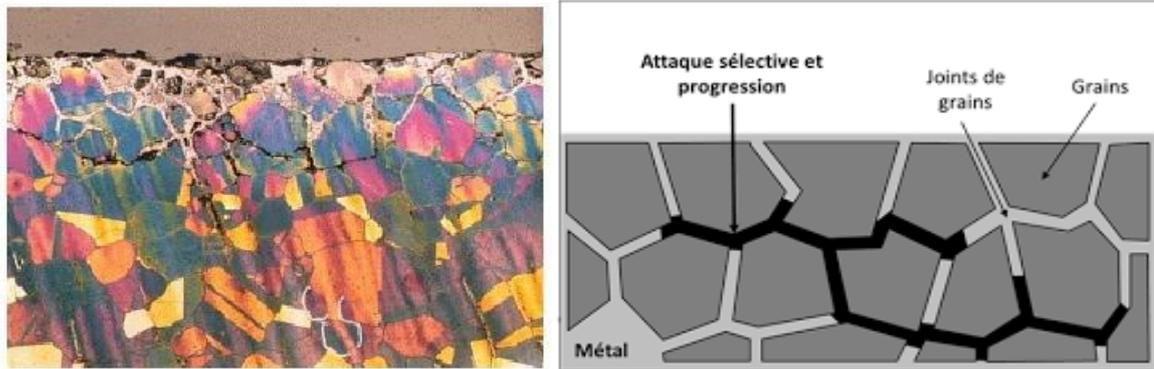


Figure I.6 : Corrosion intergranulaire d'un acier inox par HCl.

I.1.5.2.4. Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse (crevice corrosion) est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène [11].

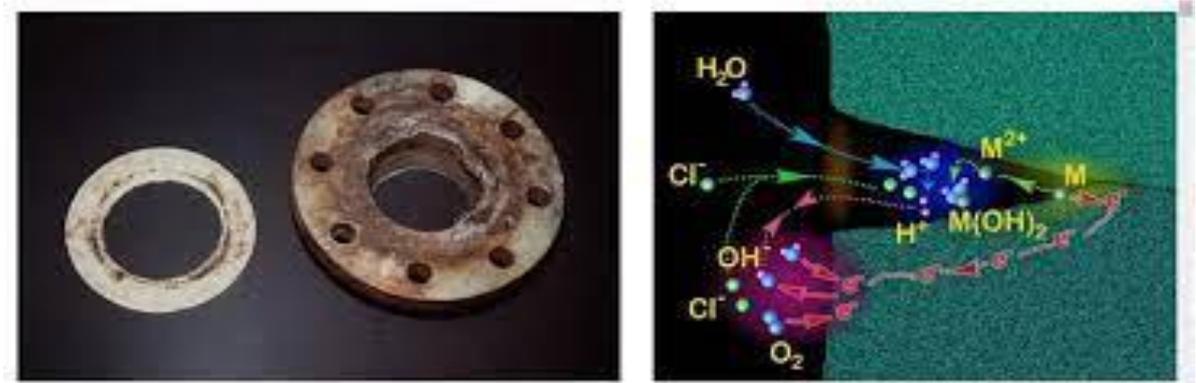


Figure I.7 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.

I.1.5.2.5. Corrosion sélective

La corrosion sélective (selective leaching) est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [11].



Figure I.8 : Corrosion sélective et son mécanisme.

I.1.5.2.6. Corrosion sous tension ou sous contrainte

La corrosion sous tension est l'association de contraintes résiduelles ou appliquées avec une attaque chimique par l'environnement. Cela provoque des petites fissurations se propageant rapidement et pouvant ainsi provoquer la rupture de la structure [12].

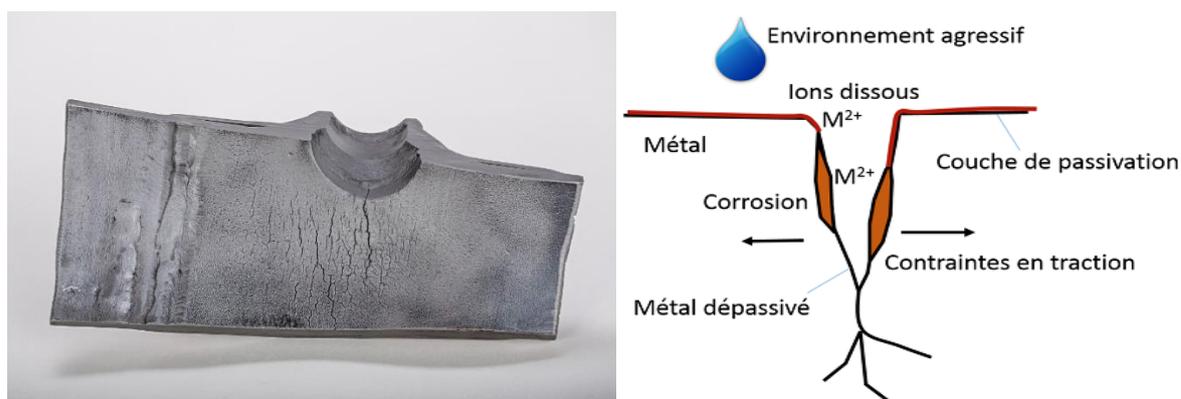


Figure I.9 : Corrosion sous contraintes et son mécanisme.

I.1.5.2.7. Corrosion par érosion et cavitation

Elle résulte de l'action conjuguée d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière souvent produit par le mouvement rapide d'un fluide. Cela peut conduire à la rupture des films passifs et susciter ainsi des vitesses de corrosion élevées sur des matériaux normalement protégés de l'environnement en condition statique [12].

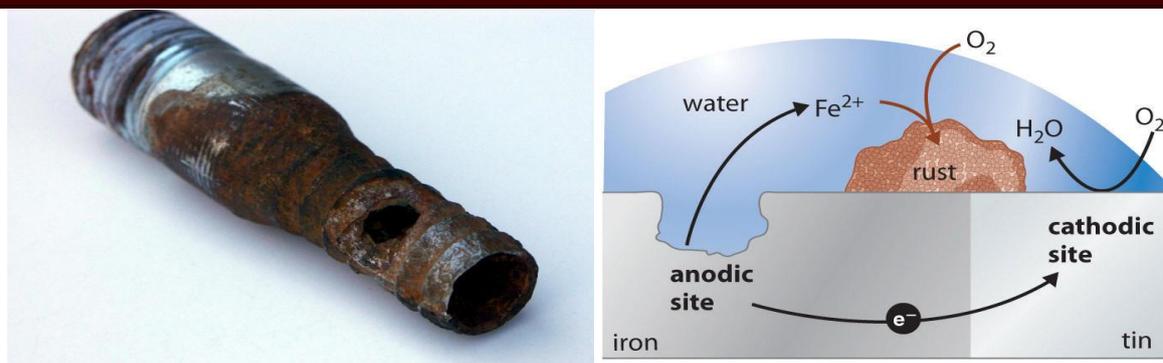


Figure I.10 : Corrosion-érosion et son mécanisme.

I.1.6. Facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en 3 groupes principaux résumés dans le **tableau I.1** [13]:

Tableau I.1 : Les facteurs de corrosion.

Facteur physique	Facteur chimique	Facteur biologique
<ul style="list-style-type: none"> • Température • Forte vélocité • Bulles d'air • Profondeur de pression • Mouillage de surface • Humidité • Conditions atmosphériques • Durée d'exposition • Matières dissoutes totales (TDS) 	<ul style="list-style-type: none"> • pH • Salinité • Oxygène dissous • Dioxyde de carbone • Ions hydroxyde • Ions halogènes • Dioxyde de soufre • Carbonates • Dureté de l'eau • Produit chimique 	<ul style="list-style-type: none"> • Croissance bactérienne • Consommation d'oxygène • Biomasse • Génération d'oxygène • Polluants

I.1.7. Moyens de lutte contre la corrosion

Il est essentiel de débiter la prévention de la corrosion dès la phase de planification, c'est-à-dire qu'il est nécessaire de prendre en compte la corrosion depuis le début d'un projet jusqu'à sa réalisation. Le but est d'assurer une durée de vie spécifique à un objet, à un prix abordable,

incluant à la fois les dépenses d'investissement et d'entretien. De plus, il est essentiel que la solution choisie soit conforme aux directives en matière de préservation de l'environnement naturel et qu'elle puisse être recyclée ou éliminée à la fin de leur utilisation. Dans certaines situations (aviation, centrales nucléaires, réacteurs chimiques, etc.), il est primordial de réduire au minimum les risques d'accidents plutôt que de prendre en compte d'autres aspects [14]. La lutte contre la corrosion comprend différentes techniques telles que :

- Prévention par un choix judicieux des matériaux.
- Prévention par une forme adaptée des pièces.
- Protection par revêtements.
- Protection par inhibiteurs.
- Protection électrochimique.

I.1.7.1. Prévention par un choix judicieux des matériaux

Il sera possible de lutter contre les risques de corrosion en agissant sur le choix judicieux du matériau [15]. Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants :

- Domaine d'utilisation.
- Nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques.
- Traitements sélectionnés.
- Prix et disponibilité des matériaux.

I.1.7.2. Prévention par la forme adaptée des pièces

Il est envisageable de réduire les risques de corrosion en donnant aux objets une forme qui convient aux conditions d'utilisation, ce qui peut avoir un impact significatif sur leur durée de vie. Nous examinerons ci-dessous quelques solutions couramment utilisées pour réduire les risques en fonction du type de corrosion à surveiller [16].

I.1.7.2.1. Corrosion en zone humide

La corrosion atmosphérique, forme de corrosion la plus fréquente, ne se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra donc viser dans ce cas à éviter les zones de rétention d'eau soit en prévoyant un bon drainage, soit en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients.



Figure I.11 : Prévention par la forme du récipient. (a) : mauvais. (b) : correct.

Cet élément revêt une importance capitale dans le domaine du génie civil et de l'architecture, où des éléments métalliques sont périodiquement exposés aux eaux de pluie [16].

I.1.7.2.2. Corrosion galvanique

Si des matériaux différents sont en contact électrique et électrolytique, cela peut entraîner la création d'une pile galvanique qui peut accélérer la corrosion du métal le moins noble. Lorsque des impératifs autres que la résistance à la corrosion empêchent l'utilisation de matériaux adaptés, on peut se prémunir contre ce risque en incluant dans le circuit une "pièce sacrificielle" aisément remplaçable ou en supprimant le contact entre les matériaux au moyen d'un isolant **figure I.12**. Cette dernière solution est adoptée par exemple pour la protection de certains composants électroniques que l'on noie dans un polymère isolant [16].



Figure I.12 : Protection contre la corrosion galvanique : (a) isolation électrique, (b) pièce sacrificielle.

I.1.7.2.3. Corrosion sous contrainte

La distribution des contraintes dans une pièce peut dépendre de sa géométrie. On adoptera donc dans la mesure du possible des formes permettant de supprimer ou au moins de réduire les zones de concentration de contraintes. La **figure I.13** montre un exemple d'une telle application à une tête de vis [16].

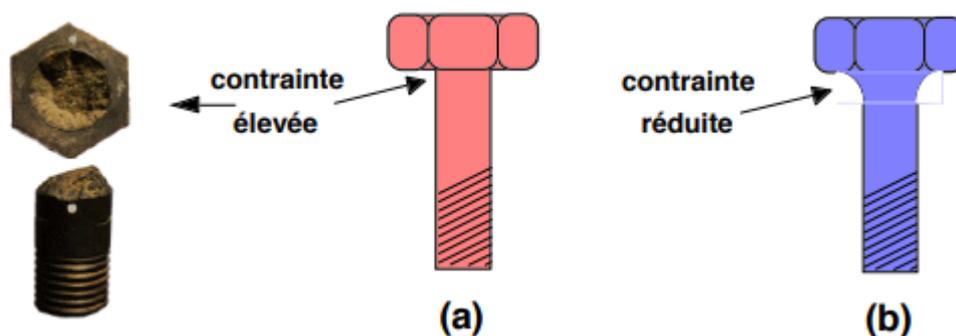


Figure I.13 : Réduction des contraintes locales dans une tête de vis.

I.1.7.2.4. Corrosion-érosion et corrosion-cavitation

Il est possible de réduire le risque d'émergence de ces phénomènes en concevant des canalisations adaptées pour les fluides à grande vitesse. On évitera en particulier les variations brutales de section créant des zones de turbulence ou les changements brusques de direction figure I.14 [16].

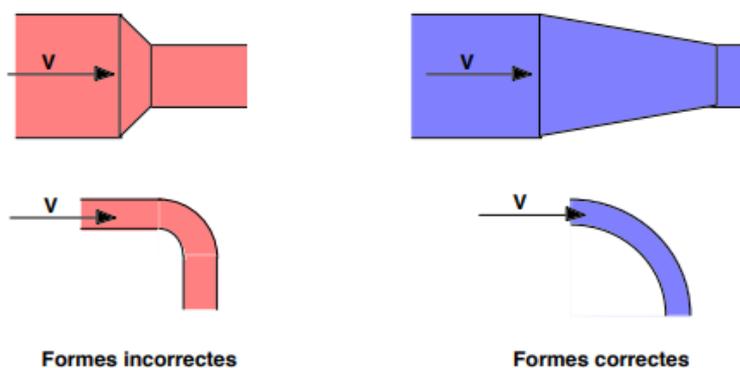


Figure I.14 : Diminution des risques de corrosion-érosion et de corrosion-cavitation.

I.1.7.3. Protection par revêtements (passive)

Les revêtements anticorrosion constituent une approche courante et utile pour prévenir la corrosion des structures en acier. D'après la littérature, il est observé que les revêtements externes apportent une contribution significative à la protection des structures en acier contre la corrosion. Une fine couche de revêtement métallique peut constituer une barrière raisonnable entre l'acier et l'environnement, protégeant ainsi l'acier sous-jacent de la corrosion. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques [13].

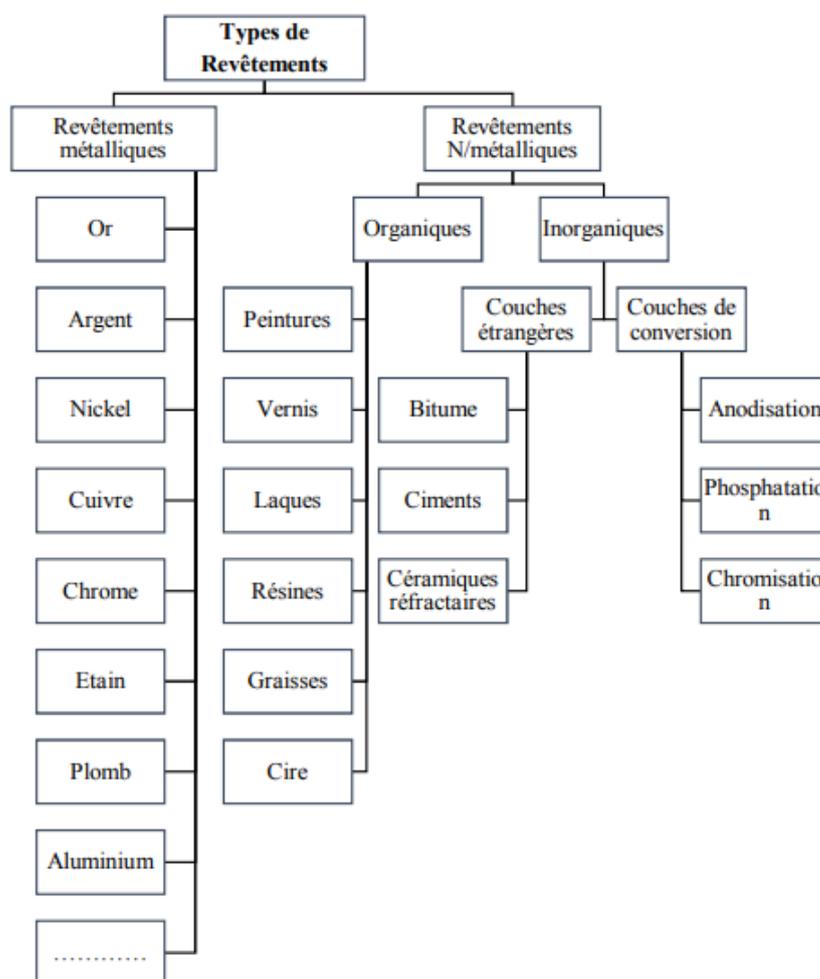


Figure I.15 : Protection par revêtements.

I.1.7.3.1. Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont fréquemment utilisés afin de protéger l'acier, en particulier contre la corrosion causée par l'environnement. En plus de leur capacité à résister à la corrosion, les revêtements métalliques jouent souvent un rôle décoratif. D'après leur réaction à la corrosion envers le substrat, on peut identifier deux catégories de revêtements métalliques [17] :

I.1.7.3.1.a Les revêtements anodiques

Ils sont réalisés en déposant sur le métal à protéger un autre métal moins noble. La protection du métal est donc assurée par le revêtement qui, lors du processus de corrosion, se comportera comme une anode et s'oxydera préférentiellement (revêtement sacrificiel) [17].

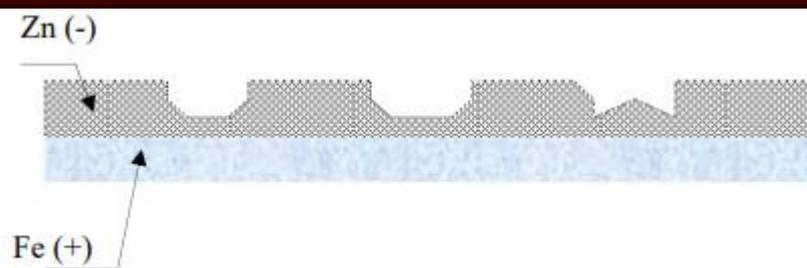


Figure I.16 : Revêtement anodique (cas du zinc sur fer).

I.1.7.3.1.b Les revêtements nobles ou cathodiques

Ces revêtements sont réalisés en déposant sur le substrat à protéger un métal ayant un potentiel d'oxydation plus élevé (métal plus noble que le substrat). La protection est assurée ici uniquement par le revêtement qui doit être inattaquable dans le milieu considéré. La corrosion est alors complètement supprimée et la durée de vie de l'ensemble est théoriquement illimitée. Cependant, le revêtement est rarement exempt de défauts et, s'il existe une fissure, la corrosion du métal sous-jacent (qui se comporte comme une anode) se produit, en général de façon localisée [17].

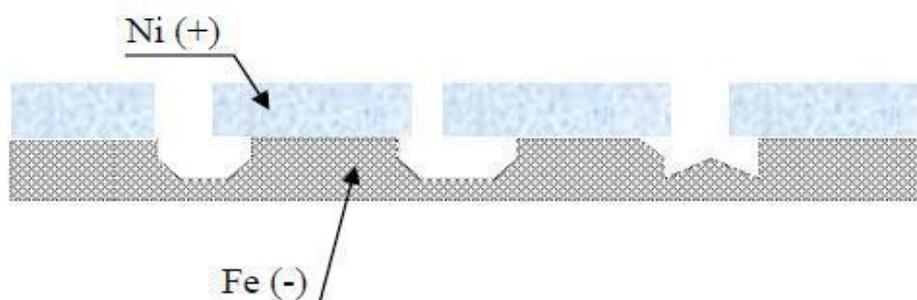


Figure I.17 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer).

I.1.7.3.2. Revêtements non métalliques

I.1.7.3.2.a Revêtements organiques

C'est principalement le domaine des peintures et des matériaux plastiques. Il est nécessaire qu'elles aient plusieurs caractéristiques, comme l'imperméabilité à l'eau et aux gaz, une grande adhérence, une stabilité chimique, une élasticité élevée et une résistance à l'usure adéquate. Ils se divisent en trois familles :

- Les revêtements en bitume (protection des structures enterrées).

- Les revêtements polymériques.
- Les peintures et vernis [5].

I.1.7.3.2.b Revêtements inorganiques

On distingue deux types de revêtements inorganiques non métalliques :

- Couches de conversion : Elles sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi (anodisation, phosphatation, chromatisation, etc.).
- Couches étrangères au substrat : Ce type de couches inclut les revêtements inorganiques non métalliques tels que : les émaux, les dépôts de ciment, céramiques réfractaires, etc...[5].

I.1.7.4. Protection électrochimique

I.1.7.4.1. Protection cathodique

Si un potentiel suffisamment négatif est appliqué à un métal, son taux de corrosion devient négligeable, voir nul. Ceci constitue la base de la protection cathodique, une méthode largement utilisée pour protéger les structures en acier lourdes telles que les plates-formes de forage, les navires, les pipelines et ponts contre la corrosion.

❖ Aspects technologiques de la protection cathodique

Deux méthodes de protection cathodique sont couramment utilisées en pratique [18] :

- par anode sacrificielle
- par courant imposé

I.1.7.4.1.a Protection par anodes sacrificielles

Le principe de protection par anodes sacrificielles est basé sur la connexion d'une anode ou une série d'anodes sacrificielles avec la structure à protéger en présence d'un milieu électrolytique conducteur (sol ou eau) comme le montre le **figure I.18**. La structure se polarise négativement jusqu'à ce qu'elle atteigne un niveau de potentiel suffisant et uniforme qui assure l'immunité de la surface contre l'activité de corrosion. Le courant généré par les anodes sacrificielles du système de protection est la source du processus de polarisation de la structure métallique [19].

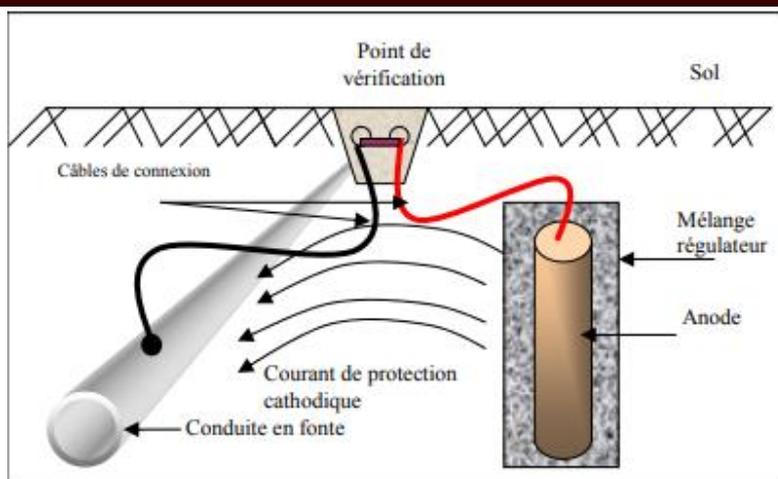


Figure I.18 : Principe de la protection par anodes sacrificielles.

I.1.7.4.1.b Protection par courant imposé

La protection cathodique par courant imposé implique l'utilisation d'un redresseur connecté à une ligne électrique. Contrairement aux anodes sacrificielles, qui fonctionnent à un potentiel fixe, l'utilisation d'un redresseur permet d'ajuster la tension (ou le courant) au cas particulier exigences d'un système de protection. Cela permet non seulement d'optimiser les conditions électrochimiques de protection, mais la méthode est également bien adaptée pour protéger les grandes surfaces. En revanche, la protection par courant imposé nécessite d'avantage d'entretien que l'utilisation d'anodes sacrificielles. Afin de protéger les structures enterrées en courants imposés, on utilise des anodes consommables comme de la ferraille ou, plus souvent, anodes non consommables en alliage fer-silicium, en graphite ou en titane revêtu avec des oxydes de métaux nobles [18].

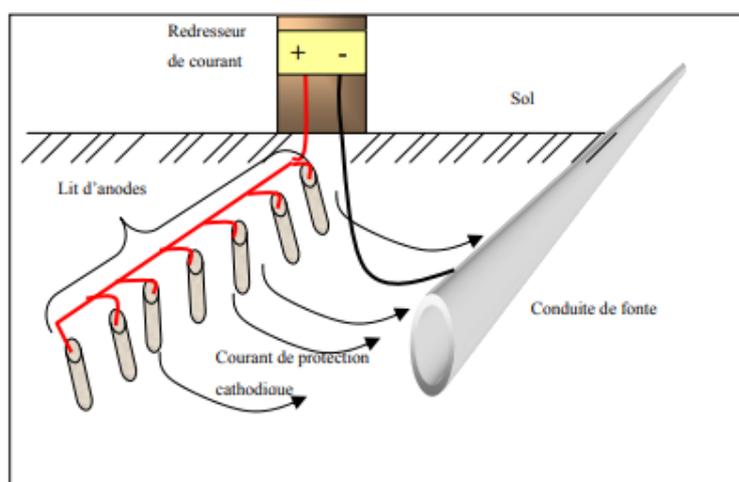


Figure I.19 : Principe de la protection par courant imposé.

I.1.7.4.2. Protection anodique

La protection anodique s'applique aux métaux passivables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{corr} < E_p$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif [20]. Les Conditions nécessaires pour qu'un métal soit passif :

- La courbe courant-potentiel présente un palier de passivité.
- Le film passif est conducteur électronique et son épaisseur est de l'ordre de 10 nm.
- Sa formation ne doit pas nécessiter une quantité d'électricité supérieure à $10^{-2} \text{ C.cm}^{-2}$.
- Il doit être relativement insoluble dans les acides.

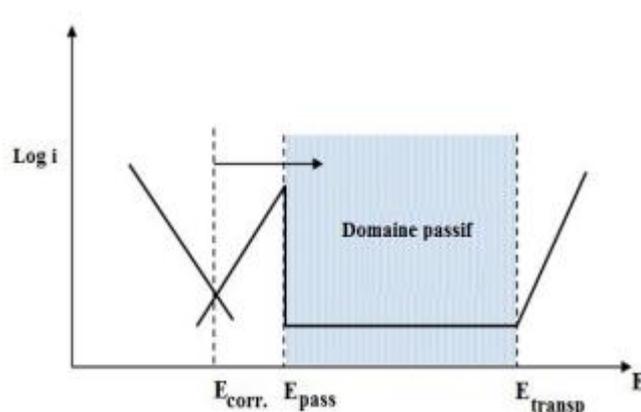


Figure I.20 : Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{pass} < E < E_{transp}$

I.1.7.5. Protection par inhibition

Selon les termes fournis par la National Association of Corrosion Engineers (NACE), elle définit l'inhibiteur de corrosion comme une substance chimique qui, ajoutée en petites quantités ou concentration dans un environnement, diminue efficacement le taux de corrosion [21]. D'une manière générale, une formulation d'inhibiteurs doit [22] :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal.
- Être stable en présence des autres constituants du milieu.
- Être stable aux températures d'utilisation.
- Être efficace à faible concentration.
- Être compatible avec les normes de non-toxicité.
- Être peu onéreux.

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons **figure I.21** [22] :

- Par domaine d'application.
- Par réaction partielle.
- Par mécanisme réactionnel.

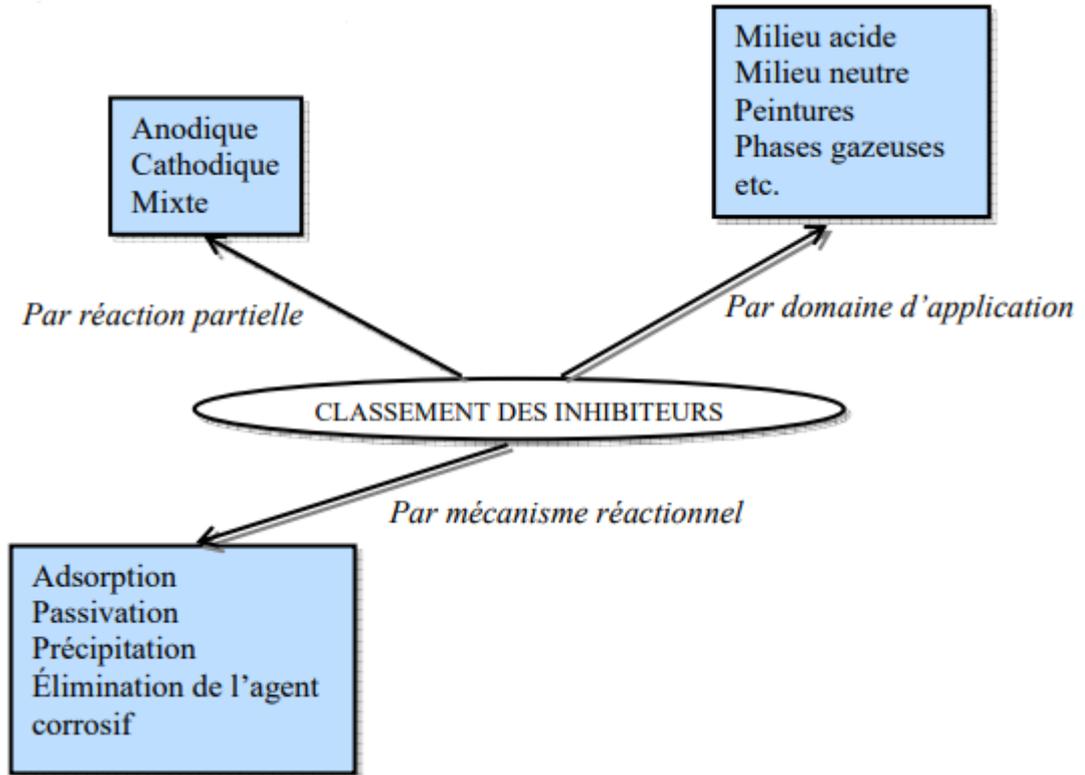


Figure I.21 : Classement des inhibiteurs de corrosion.

I.2. PARTIE B

Généralités sur l'électrodéposition

I.2.1. Introduction

L'acier est largement utilisé dans de nombreuses industries en raison de sa bonne résistance mécanique, mais sa faible résistance à la corrosion constitue la principale limitation. Cependant, les méthodes de protection de l'acier dans des environnements agressifs font l'objet de recherches. Parmi les méthodes de protection, l'électrodéposition offre une surface lisse et dure, une meilleure liaison entre les particules et le substrat métallique, un contrôle aisé de l'épaisseur du revêtement et la possibilité de déposer des alliages métalliques. Au cours de la dernière décennie, le développement et la caractérisation de revêtements dotés de propriétés de protection contre les corrosions améliorées sont devenus souhaitables en raison des exigences industrielles croissantes en matière de durée de vie plus longue [23].

L'électrodéposition est une méthode électrochimique qui permet de développer des revêtements à l'aide d'un équipement relativement simple. Sa particularité réside dans son faible coût économique et sa polyvalence d'utilisation [24].

I.2.2. Définition

Les termes "déposition" et "électrodéposition" sont des termes anglophones. Il serait plus correct d'utiliser "dépôt" ou "électro-dépôt" pour parler de l'objet déposé, mais aussi de l'action de déposer. Ces termes étant malgré tout peu utilisés dans ce dernier sens, même dans la littérature scientifique francophone, nous avons choisi d'utiliser malgré tous les termes anglophones [25].

L'électrodéposition, également connue sous le nom de déposition électrochimique, est une technique qui consiste à forcer un passage de courant électrique (réaction de transfert de charge) à travers une cellule électrochimique contenant les réactifs à déposer tels que des métaux, des oxydes ou d'autres composés minéraux ou organiques. Lorsqu'il s'agit d'électrodéposition de métaux, elle implique la réduction des cations métalliques dissous sous forme d'ions dans la solution en raison d'un courant électrique traversant l'interface de l'électrode /solution [26].

Comme chaque technique d'élaboration, l'électrodéposition présente des avantages et inconvénients [26] :

- ✚ Cette méthode de synthèse est souvent utilisée car elle présente plusieurs avantages : faible coût, facilité et rapidité de mise en œuvre. Les dépôts réalisés présentent un faible taux de porosité, des tailles de grains de 10 nm peuvent être obtenues en présence d'additifs. Il est aussi possible d'obtenir des revêtements présentant une texture plus ou moins marquée.

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

I.2.3. Principe de l'électrodéposition

Le principe de l'électrodéposition exige un substrat conducteur ou semi-conducteur sur lequel doit s'effectuer le dépôt constituant la cathode d'un montage électrolytique, qui baigne dans un électrolyte, ce dernier est une solution contenant des ions métalliques M^{n+} de charges positives. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire vers le substrat. L'ion métallique M^{n+} est neutralisé par les électrons e^- fournis par la cathode, qui se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction globale [27] :

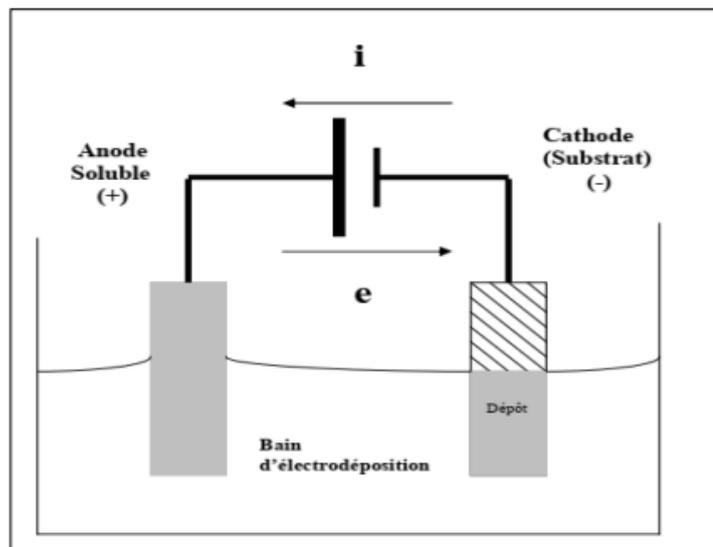


Figure I.22 : Schéma de montage d'électrodéposition.

I.2.3.1. Relation de Nernst (potentiel de Nernst)

Le potentiel spécifique auquel l'électrode d'un métal est en équilibre avec ses ions s'appelle le potentiel d'équilibre, ou réversible, ou statique. Ce potentiel peut être calculé selon l'équation de Nernst [28] :

$$E_{rév} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right) \quad (I.5)$$

- E^0 : Potentiel standard ou normal du métal.
- T : Température (K).
- R : Constante des gaz parfaits ($8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).
- n : Nombre d'électrons échangés.
- F : Constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- $\left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M}\right)$: Rapport d'activité des espèces.

Afin de déposer un métal à une vitesse finie, il est nécessaire de déplacer le potentiel de l'électrode dans la direction cathodique (négative) par rapport à sa valeur d'équilibre. Il s'ensuit qu'un décalage de potentiel négatif accélère les processus de réduction tandis qu'un décalage positif accélère les réactions anodiques (oxydation). La valeur de ce décalage est appelée surtension (surtension) de ce processus et est généralement indiquée par la lettre grecque η [29] :

$$\eta = E - E_{eq} \quad (\text{I.6})$$

$$\eta_{\text{mes}} = \eta + IR_s \quad (\text{I.7})$$

Avec

- η_{mes} : Surtension mesurée expérimentalement.
- I : Courant de l'électrolyse.
- R_s : Résistance de la solution.

Par convention, le courant associé à une réaction de réduction est négatif ($I_{ca} < 0$) et celui associé à une réaction d'oxydation est positif ($I_{an} > 0$) (figure I.23).

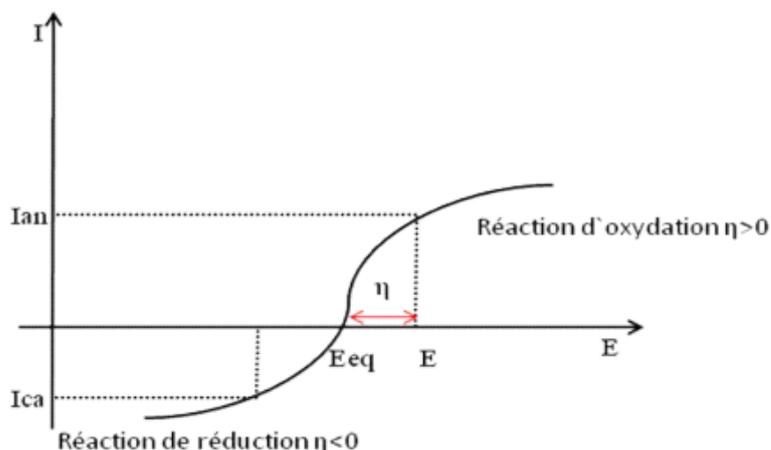


Figure I.23 : Courbe intensité –potentiel caractéristique d'une cellule d'électrolyse.

I.2.3.2. La loi de faraday

La masse du revêtement déposée par électrolyse est donnée par la loi de Faraday :

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot It \quad (\text{I.8})$$

Avec $m = \rho \cdot S \cdot e$ (I.9)

ρ : Masse volumique (g/cm³).

S : Surface du substrat (cm²).

e : Epaisseur du revêtement (cm).

F : Constante de Faraday (96500 C/mol).

n : Valence du métal.

I : Courant d'électrolyse (A).

t : Temps d'électrolyse (s).

M : Masse molaire (mol).

Alors, l'épaisseur (e) du dépôt est donné par la formule suivante :

$$e = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot \frac{I}{S} \cdot t \quad (\text{I.10})$$

M , n , ρ sont des paramètres définis précédemment et qui dépendent du matériau.

On peut utiliser la loi de faraday pour calculer le rendement électrolytique. Ce rendement permet de déterminer l'efficacité du dépôt électrolytique et de déterminer les conditions opératoires permettant d'optimiser le rendement pour avoir un meilleur revêtement métallique.

Le rendement est calculé par :

$$R = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théo}}} \times 100\% \quad (\text{I.11})$$

Avec

m_{exp} : la masse expérimentale du dépôt (g).

R : le rendement (%).

m : la masse théorique du dépôt (g).

I.2.4. Mécanisme de l'électrodéposition

En règle générale, l'électrodéposition des métaux se déroule en trois étapes principales qui sont représentées sur la **figure I.24** :

I.2.4.1. Le transfert de masse

Les ions métalliques hydratés ou complexés dans l'électrolyte migrent vers la cathode [30]. Cette étape est assurée par des phénomènes tels que la migration, la diffusion ou la convection [31].

- Si la force motrice du transport des éléments est le gradient de concentration, alors le processus de transport est la diffusion.
- Si la force motrice du transport des éléments est le gradient d'un champ électrique, alors ce processus est appelé électromigration.
- Si les molécules se déplacent sous l'influence de mouvements environnementaux (agitations mécaniques, thermiques...), ce processus est appelé convection [31].

I.2.4.2. Le transfert d'électrons

A la surface de la cathode, les ions métalliques hydratés entrent dans la couche de diffusion. Les molécules d'eau des ions hydratés sont alignées sous l'action d'un faible champ électrique présent dans cette couche de diffusion. Ensuite, les ions métalliques pénètrent dans la double couche électrochimique dans laquelle, en raison de la présence d'un champ plus élevé, les ions perdent leurs couches hydratées. Les ions individuels sont ensuite réduits et adsorbés à la surface de la cathode (formation des adatoms métalliques).

I.2.4.3. L'incorporation des adatoms

Les adatoms métalliques diffusent en surface de la cathode pour s'incorporer au réseau cristallin [30].

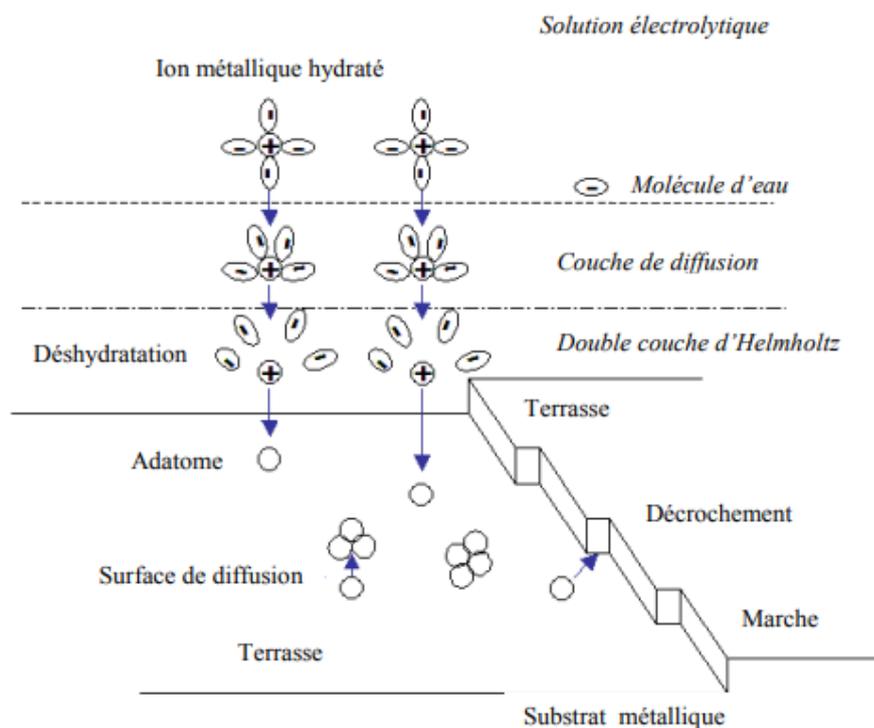


Figure I.24 : Stades initiaux intervenant lors de l'électrodéposition.

I.2.5. Influence des certains facteurs sur l'électrodéposition

Il existe différents paramètres qui peuvent influencer les caractéristiques et les propriétés des dépôts :

I.2.5.1. Métal de base

Le métal de base conditionne en partie le choix du dépôt. Une fois choisi il faut que l'adhérence soit le meilleur possible, et pour cela il est nécessaire d'éviter toute interposition de substance étrangère. Lorsque l'on prépare la surface du métal à recouvrir, il est essentiel de choisir judicieusement les gammes de traitement, la nature des bains et les conditions opératoires [32].

I.2.5.2. Nature du métal à déposer

La structure d'un dépôt dépend du métal et des conditions d'électrolyse. Selon Andropov, les métaux sont classés en trois groupes suivant leur structure, leur attitude à donner des dépôts plus au moins fin [32].

- Les métaux ayant une tendance marquée à donner des dépôts grossiers : Ag, Pb, Sn.
- Les métaux qui conduisent à une structure grossière, mais compacte : Cu, Zn, Cd.

- Les métaux qui donnent des dépôts très fins, lisse et semi brillant : Fe, Co, Ni.

I.2.5.3. pH du bain

Les réactions cathodiques et anodiques qui ont lieu durant l'électrolyse conduisent à des variations de pH, il faut donc contrôler ce paramètre régulièrement. L'augmentation du pH au niveau de la cathode, entraîne la formation d'hydroxydes nuisibles à la qualité du dépôt. De ce fait, il faut utiliser des solutions tampons pour maintenir le pH constant [33].

I.2.5.4. Température du bain

Le rôle de l'augmentation de la température de l'électrolyte est :

- Augmentation la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain.
- Augmentation de la concentration des métaux.
- Modifier le rendement faradique.
- Augmentation de densités de courant [32].

I.2.5.5. Densité de courant

La densité de courant est l'un des paramètres les plus importants lors de l'électrodéposition des alliages car elle peut affecter le coût, la composition chimique et les propriétés des revêtements. Sa réduction permet d'obtenir des dépôts à forte croissance de germe, et les dépôts ainsi formés se présentent sous forme de gros cristaux [34].

À des valeurs de densité de courant élevées, les fluctuations à proximité de la cathode deviennent si sensibles que la concentration d'ions métalliques à la surface de l'électrode s'annule, de nouveaux centres de cristallisation se forment et la structure obtenue à cette valeur est fine, si les valeurs des densités de courant sortent des limites pour lesquelles le dépôt est correct.

I.2.5.6. Agitation de l'électrolyte

Lors de l'électrolyse, la concentration d'électrolyte sur la cathode diminue. Un certain degré d'agitation doit être maintenu pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. De plus, cela facilite la diffusion des ions [34].

I.2.5.7. Composition de l'électrolyte

La structure d'un dépôt varie avec la concentration des espèces électroactives, l'existence de complexes, la nature et la concentration des anions et des cations indifférents [35].

I.2.5.7.1. Espèces électro-actives

Elles interviennent dans la réaction de transfert de charge au niveau de la cathode, d'où sa déposition par voie électrochimique sur la surface du substrat. Pour obtenir une structure fine de dépôt, on est tenu de respecter deux situations apparemment contradictoires.

- Utiliser des bains qui ont des concentrations élevées en ions du métal à déposer, ce qui implique des résultats plus reproductibles et des densités de courant plus élevées et donc des vitesses accrues.
- Une faible concentration augmente la polarisation, donc favorise une structure fine, il peut se produire une mauvaise répartition des lignes de courants et un développement de l'édifice cristallin soumis à des mouvements de convection.

L'idéal serait d'avoir peu d'ions électro-actifs libres en solution et de disposer en même temps de beaucoup de molécules non dissociées, servant de réservoirs d'ions métalliques à déposer [35].

I.2.5.7.2. Espèces non électroactives

On distingue les anions (associés) aux cations électro-réductibles, qui définissent le type de bain, et les anions que nous appellerons (étrangers) qui sont incorporés avec les sels conducteurs, tampons, etc...[35].

I.2.6. Traitement des surfaces

La surface des matériaux peut posséder un ensemble de caractéristiques physiques (dureté, pouvoir réfléchissant, etc...), chimiques ou électriques (résistivité, potentiel, etc...). Les traitements de surface ont pour but de modifier, transformer la surface du métal afin de lui conférer de nouvelles propriétés telles que, par exemples, résistance à la corrosion et l'usure, la conductibilité électrique, frottement...) et aussi d'améliorer l'aspect externe dans un but décoratif (couleur, brillance...). C'est donc une industrie en plein essor et fortement implantée en Algérie [36]. Les principales techniques de mise en œuvre pour la préparation d'une surface sont :

I.2.6.1. Dégraissage

Cette technique est employée pour débarrasser les surfaces des corps gras, graisses animales et végétales ou minérales ainsi que leurs produits de dégradation et toutes les souillures qu'elles retiennent [37]. Il existe différents types de dégraissage [38]:

- ✚ Dégraissage au solvant (solvant organique) :
 - Chloré (ou plus généralement : halogéné).
 - Non chloré.
- ✚ Dégraissage alcalin : Il peut être chimique ou électrolytique.
- ✚ Autres : dégraissage en émulsion aqueuse de solvants ou de tensio-actifs, non valable en préparation de surface avant traitement.

I.2.6.2. Décapage

Le processus de décapage implique l'élimination des oxydes présents à la surface du métal, sans l'attaquer. Il peut s'agir d'un décapage avant traitement ou avant revêtement métallique ou organique (peinture, plastique). Ce décapage devra être de qualité supérieure. Il peut s'agir aussi d'un décapage interopération dans la production d'un demi-produit (fil, tôle, profilé, etc...) [38].

Les principaux procédés de décapage sont :

- ✚ Décapage mécanique : il est réalisé par projection d'abrasif (grenailage), sablage, ou par brosseuse ou encore par projection d'eau.
- ✚ Décapage thermo-chimique : il consiste à faire passer les pièces dans un gaz réducteur à haute température.
- ✚ Décapage électrochimique : en bain électrolytique, il vise également une attaque du métal. Il est surtout utilisé pour activer ou dépassiver une surface avant dépôt (avant nickelage, chromage électrolytique par exemple).
- ✚ Décapage chimique : L'objectif est d'éliminer, à l'aide d'acides (acide sulfurique, acide chlorhydrique, acide nitrique, etc.), les couches d'oxydes qui s'accrochent à la surface de la pièce à traiter. L'opération peut être réalisée à froid, mais elle est accélérée lorsque la température du bain augmente [38].

I.2.6.3. Polissage

Utilisé afin d'améliorer l'aspect globale des surfaces, avec l'amélioration de l'homogénéité superficielle permet une meilleure résistance à la corrosion. Le polissage préalable permet d'obtenir des dépôts réguliers de faible épaisseur et d'améliorer l'apparence des dépôts obtenus [39].

I.2.6.4. Lavage, rinçage, séchage

Lavage et rinçage sont opérations essentielles pour éliminer les contaminants adhérents, et sont particulièrement importantes pour dépôts et traitements par voie humide. Entre chaque étape, le lavage et le rinçage devront être effectués avec soin afin d'éviter le transport de matière entre chaque bain, les quantités de sels ou molécules organiques piégées par capillarité pouvant nuire à la durabilité du bain suivant et ainsi à la qualité du traitement [40].

I.2.7. Électrodéposition des alliages

Les alliages électrodéposés trouvent une large gamme d'applications dans l'industrie de l'électronique, des métaux et de la finition de surface. La composition des alliages électrolytiques est régie par la cinétique des réactions des électrodes partielles et peut être modélisée en termes de théorie des potentiels mixtes couramment utilisée en science de la corrosion. Les propriétés fonctionnelles des alliages électrodéposés dépendent de leur composition chimique et de leur structure aux échelles micro et nano [41].

I.2.7.1. Principe de la codéposition

L'électrodéposition d'un alliage se produit lorsque des éléments sont réduits simultanément pour former l'alliage. L'activité de l'espèce réduite dans la loi de Nernst est inférieure à 1 et la valeur E_{eq} est supérieure à la valeur calculée pour l'ion en solution, en présence du métal correspondant. Si les éléments déposés forment une solution solide et/ou un composé intermétallique, la réduction d'un métal peut dépolariser la réduction de l'autre. Cette dépolarisation n'est pas calculable et ne peut être prédite à partir du dépôt de chaque espèce à l'état élémentaire. Il est impossible de contrôler la composition d'un alliage déposé électrolytiquement qu'en déposant tous les éléments en régime de courant limite [35].

I.2.7.2. Types de codéposition

Les données sur les effets des variables sur la composition des alliages électrodéposés constituent une multitude de détails. L'organisation, la présentation et la discussion théorique de ces données sont grandement simplifiées en divisant tous les processus de déposition d'alliages en cinq types [42]:

I.2.7.2.1. Codéposition régulière

La codéposition régulière est un processus dans lequel le dépôt est contrôlé par diffusion, et il est possible de déterminer la composition de l'alliage en utilisant des modèles diffusionnels [42].

I.2.7.2.2. Codéposition irrégulière

Elle est aussi caractérisée par un dépôt contrôlé par la diffusion et est symptomatique des systèmes où les potentiels thermodynamiques des éléments de l'alliage sont très rapprochés et où les métaux forment des composés intermétalliques ou des solutions solides. Dans ce cas, les facteurs cinétiques et surtout les facteurs thermodynamiques jouent un rôle dans la détermination de la composition de l'alliage [43].

I.2.7.2.3. Codéposition à l'équilibre

Ce type de codéposition est réalisable pour des faibles surtensions, les systèmes électrochimiques considérés se trouvent légèrement éloignés de leurs états d'équilibre (potentiels thermodynamiques d'équilibre) [43].

I.2.7.2.4. Codéposition anormale

Une codéposition anormale signifie que les métaux les moins nobles se déposent préférentiellement, comme cela est généralement observé lors de la codéposition des métaux du groupe du fer Fe, Ni et Co entre eux ou avec Zn [41].

I.2.7.2.5. Codéposition induite

La codéposition induite indique qu'un métal qui ne peut pas être déposé sous forme pure peut être codéposé sous forme d'alliage, des exemples bien connus étant la codéposition de molybdène ou de tungstène avec des métaux du groupe du fer. Cette classification étant basée essentiellement sur des concepts thermodynamiques [41].

I.2.8. Electrodeposition du zinc

Les revêtements de zinc sont largement utilisés pour la protection contre la corrosion de l'acier, car ils ont une résistance mécanique suffisamment élevée et fournissent également une protection électrochimique cathodique. Le coût inférieur et substantiel ses réserves de zinc par rapport aux autres métaux, ainsi que sa non-toxicité et sa recyclabilité, en font le revêtement métallique protecteur le plus largement utilisé [44].

I.2.9. Caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques du zinc

I.2.9.1. Caractéristiques physico-chimiques du zinc

Le zinc est un métal de couleur blanche avec reflet gris bleu et la surface de sa cassure fraîche présente un vif éclat. C'est un conducteur relativement pauvre d'électricité et de chaleur. Il cristallise dans le système hexagonal compact. Les principales caractéristiques physico-chimiques du zinc sont reportées dans le **tableau I.2** [45] :

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques du zinc.

Symbole	Zn
Numéro atomique	30
Masse atomique	65.40 (u)
Potentiel standard	-0.76 V
Densité : Solide,20°C Solide,419.5°C Liquide,419.5°C	7.14 g/cm ³ 6.83 g/cm ³ 6.62 g/cm ³
Point de fusion	419.5°C
Point d'ébullition	907°C
Conductivité thermique : Solide,18°C Solide,419.5°C Liquide,419.5°C	113 W. m ⁻¹ .K ⁻¹ 96 W. m ⁻¹ .K ⁻¹ 61 W. m ⁻¹ .K ⁻¹
Conductivité électrique	16,6×10 ⁶ S.m ⁻¹
Enthalpie de fusion	7.322 kJ mol ⁻¹
Dureté	2.5 Mohs
Résistivité Solide,20°C Liquide,419.5°C	5.96 μΩ.cm 37.4 μΩ.cm

I.2.9.2. Caractéristiques électrochimiques

Sur le plan électrochimique, le zinc présente une réduction par rapport à la plupart des métaux, à l'exception de l'aluminium et du magnésium. Par rapport au fer ($E^0_{Fe} = - 0,44 \text{ V}$), il présente un potentiel normal inférieur ($E_{Zn} = - 0.76\text{V}$) par rapport à l'électrode normal à hydrogène, d'où ses emplois pour la protection des métaux ferreux contre la corrosion.

Les divers processus électrochimiques ont un impact significatif sur la production et l'utilisation du zinc et de ses alliages. À partir des données thermodynamiques, Pourbaix a démontré que le comportement d'un métal dans un système simplifié comme l'eau à 25°C peut être anticipé en utilisant le tracé des diagrammes potentiel-pH. Dans le cas du zinc, la figure présente le diagramme potentiel-pH du système zinc-H₂O à 25°C [46].

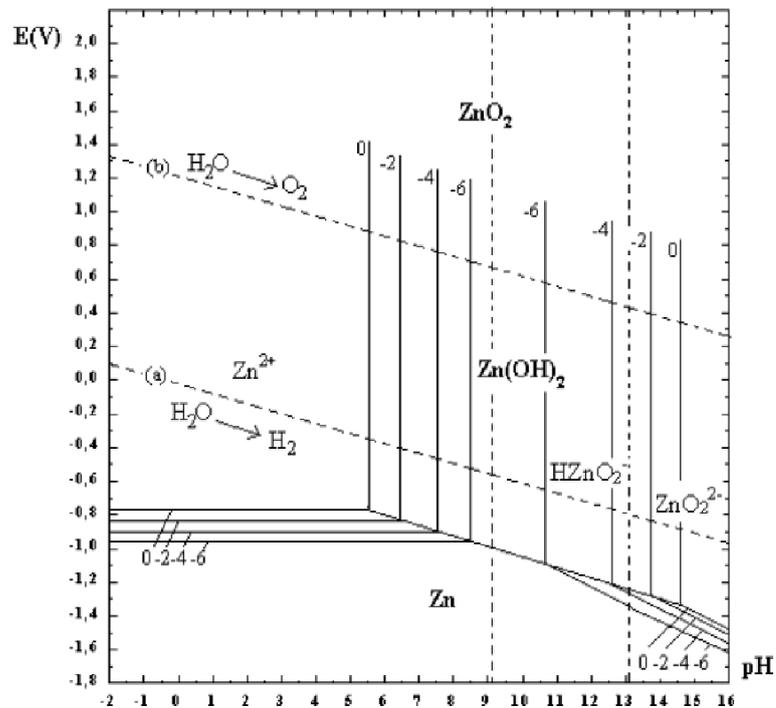


Figure I.25 : Diagramme de Pourbaix du système Zn-H₂O.

Selon ce diagramme le zinc est un métal non noble, car il n'a aucun domaine de stabilité commun avec celui de l'eau, Il est thermodynamiquement instable en présence d'eau et de solutions aqueuses, et a tend à se dissoudre avec dégagement d'hydrogène dans les solutions acides, neutres ou très alcalines [47] [48].

I.2.10. Electrodéposition de Nickel

Le nickelage est la méthode de revêtement électrolytique la plus courante, à la fois en termes de quantités utilisées et d'applications, en raison de sa facilité de dépôt à des épaisseurs très variables, de ses caractéristiques mécaniques et de la diversité des substrats couverts.

Toutefois, le nickelage épais et fonctionnel connaît une croissance en raison de la souplesse du procédé qui permet d'adapter les performances du dépôt en fonction des exigences des applications : dureté, résistance à la corrosion, ainsi que l'association ou non du dépôt avec d'autres dépôts métalliques ou non métalliques (nickel composite) [49].

I.2.11. Caractéristiques physico-chimiques du nickel

I.2.11.1. Propriétés physiques

Le nickel, un métal gris blanc avec des reflets jaunes, se caractérise par sa dureté et sa résistance. De nombreux métaux sont alliés par voie thermique avec lui : fer, cuivre, chrome, cobalt, manganèse, etc. Cependant, par voie électrolytique, le nombre de métaux et d'alliages et leurs applications sont beaucoup plus limités : Fer, cobalt, phosphore, tungstène, étain. Le nickel présente un léger ferromagnétisme (27% par rapport au fer). Donc, le **tableau I.3** présente les caractéristiques physiques du nickel [50]:

Tableau I.3 : Propriétés physicochimiques du Nickel.

Symbol	Ni
Masse volumique	8,9 g/cm ³ (dépôts électrolytiques : variant de 8,85 à 8,93)
Température de fusion	1 455° C
Coefficient de dilatation	13,6 10-6 (°C) ⁻¹ à 20 °C
Conductivité thermique	74 à 95 W · m ⁻¹ · K ⁻¹
Résistivité électrique	6,85 μΩ.cm (de 6,8 à 11,5 pour les dépôts électrolytiques)
Résistance à la rupture Rm	> 350 MPa
Limite d'élasticité Re	150 MPa
Cristallisation	Cubique faces centrées (a ₀ = 0,3524 nm)
Température de Curie	359 °C

Champ coercitif	280 à 400 A/m (Fer : 50 à 80 A/m)
Aimantation à saturation	0,61 T (Fer : 2,16 T)
Isotopes stables	^{58}Ni : 68,3 % ^{60}Ni : 26,1 % ^{62}Ni : 3,6 % ^{64}Ni : 0,9 %

I.2.11.2. Propriétés chimiques et électrochimiques

Le nickel sous forme d'ions, se trouve essentiellement au degré d'oxydation +2. Il peut se manifester à un niveau de + 3 et rarement à un niveau de +4. Le nickel présente généralement des composés verts à un degré d'oxydation 2, avec différents degrés d'hydratation (principalement avec 6 ou 7 molécules d'eau) [51].

Après avoir été recouvert d'une couche de passivation d'oxyde, le métal ne peut pas être oxydé à froid dans l'oxygène. Il est solidement résistant à la corrosion causée par l'eau distillée et l'eau de mer. Une attaque locale par l'eau de mer stagnante est toutefois observée. Le potentiel standard du couple Ni/Ni^{2+} correspondant à la réaction :



Le schéma d'équilibre tension-pH **figure I.27** pour le nickel illustre les divers comportements suivant la polarisation des électrodes en l'absence de composés oxydant ou réducteur [51].

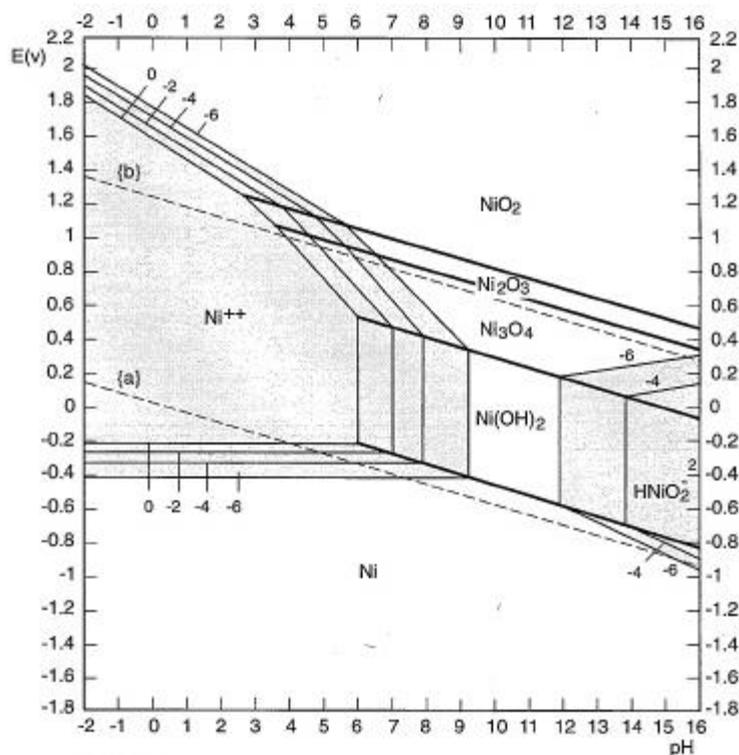


Figure I.26 : Diagramme tension - pH du système nickel-H₂O à 25°C.

Références Bibliographiques

- [1] K. Baranidharan and S. T. Kumaran, “A Review of Electrochemical Corrosion on Stainless Steel 316” vol.12, no.4, pp.221–226, 2020, doi:10.13111/2066-8201.2020.12.4.20.
- [2] M. Faustin “Etude de l’effet des alcaloïdes sur la corrosion de l’acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées)” , Université des Antilles et de la Guyane Institut de l’Enseignement Supérieur de la Guyane, 2013.
- [3] E. Mattsson, “Basic corrosion technology for scientists and engineers”, CRC Press, 2023.
- [4] T. Louiza, “L’effet de la concentration de Cr sur l’électrodeposition d’un dépôt composite Zn-Co-Cr.” , Thèse de doctorat, Université de Mohamed Kheider Biskra, 2021.
- [5] G. Laala, “Tenue à la corrosion des revêtements composites Ni/SiC électrodéposés sur le substrat en acier”, Thèse de doctorat, Université de Batna 2, 2018.
- [6] B. Hakim, “Cours de corrosion et protection des métaux”,2016.
- [7] B. Rihane, “Etude de la corrosion des instruments chirurgicaux dentaires lors de la stérilisation”, Mémoire Master, Université Badji Mokhtar – Annaba.
- [8] B. Radhia, A. Ismahane, “Etude de l’inhibition de la corrosion de l’acier en milieu acide par les méthodes électrochimiques”, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi-Bordj Bou Arreridj, 2020.
- [9] D. Landolt, “Corrosion and surface chemistry of metals”. 2007. doi: 10.5860/choice.45-0897.
- [10] I. Bassegy, “Recent Advances in Computational Design of Organic Materials for Corrosion Protection of Steel in Aqueous Media,” Dev. Corros. Prot., no. April, 2014, doi: 10.5772/57245.
- [11] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, vol. 12. PPUR presses polytechniques, 2003.
- [12] J. Dupuis, “Investigation d’alliages à base de titane de types bêta-métastables pour applications marines: cas particulier d’un winch innovant.” INSA de Rennes, 2014.
- [13] S. Anwar, F. Khan, Y. Zhang, and S. Caines, “Zn composite corrosion resistance

- coatings: What works and what does not work?," J. Loss Prev. Process Ind., vol. 69, no. September 2020, p. 104376, 2021, doi: 10.1016/j.jlp.2020.104376.
- [14] D. Landolt, "Corrosion et chimie des surfaces des métaux," Press. Univ. Polytech. romaines, 1993.
- [15] MS. Djouhri, EH. Chiba, "Effets des Paramètres d ' Electrodeposition sur les Revêtements Composites Ni-P-Al₂O₃", Université Kasdi Merbah Ouargla, 2017.
- [16] M. Hélie, "Matériaux métalliques–Phénomènes de corrosion," Cours CEA/IUP Génie des Matériaux, Univ. d'Evry, 2005.
- [17] H. Nguyen Thi Le, " Elaboration de films de polypyrrole par electropolymerisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion " Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2002.
- [18] D. Landolt, Corrosion and surface chemistry of metals. EPFL press, 2007.
- [19] D. Bouzidi, "Corrosion et protection cathodique des conduites souterraines." École de technologie supérieure Université du Québec, 2011.
- [20] C. Nabil, " Développement d'un système expert dans l'évaluation de l'endommagement d'éléments de structure métallique cas de corrosion électrochimique diagnostique et recommandation", Thèse de doctorat, Université Saad Dahlab de Blida 1,2019.
- [21] E. C. Seyhan, F. Goodwin, and I. E. Huang, "Corrosion protection of steel reinforcement by using surface applied corrosion inhibitors," vol. 05001, 2019.
- [22] H. Faiz, " Etude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme des aciers : nouvelles stratégies de protection des aciers du patrimoine culturel" Thèse de doctorat, 2012.
- [23] S. Fashu and R. Khan, "Recent work on electrochemical deposition of Zn-Ni (-X) alloys for corrosion protection of steel," Anti-Corrosion Methods Mater., vol. 66, no. 1, pp. 45–60, 2019, doi: 10.1108/ACMM-06-2018-1957.
- [24] D. Amina, "Élaboration des revêtements métalliques Cu-Zn : formulation d'électrolytes, caractérisation structurale et comportement à la corrosion du laiton", Mémoire Master Université Bourgogne Franche-Comté, Université de Tunis-El Manar, 2021.
- [25] G. Temam El Hachmi, "Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et de ses Composites Ni/Mo Elaborés par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de

Corrosion” Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.

- [26] A. Lamia, “Magnétoélectrodéposition de revêtements d’alliages zinc- manganèse. Caractérisations et propriétés ” Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2021.
- [27] A. Faiza, “Etude de l’électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Co” Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif 1- UFAS (Algérie), 2016.
- [28] Nia. Niusha Shakibi, “Relations état métallurgique / propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructurés” Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, 2014.
- [29] J. Wang, “High-temperature tensile and stress rupture properties of none-quenched and tempered steel MFT8”, vol. 35, no. 8. 2014.
- [30] M. Schlesinger and M. Paunovic, Modern electroplating, vol. 52. John Wiley & Sons, 2014.
- [31] W. Plieth, Electrochemistry for materials science. Elsevier, 2008.
- [32] L. Lacourcelle, “Revêtements métalliques par voie électrolytique .,” vol. 33, no. 0, 1973.
- [33] B. Hayet, “Étude de l’effet des polyphénols du Daphne gnidium L. sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel” Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2018.
- [34] V. Torabinejad, M. Aliofkhazraei, S. Assareh, M. H. Allahyarzadeh, and A. S. Rouhaghdam, “Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings—A review,” *J. Alloys Compd.*, vol. 691, pp. 841–859, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.08.329.
- [35] H. Fatima, “Electrodeposition d’alliages Zn-Ni en milieu alcalin et leur propriété électrocatalytique ”, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2010.
- [36] C. Amrane, “Analyse et traitement des métaux lourds des rejets industriels: développement de méthodes chimiques électrochimiques et membranaires” Thèse de doctorat, Université Batna 1, 2018.
- [37] J. Deruelle, Préparation des surfaces. Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [38] C. Jean, “Guide de sous-traitance des traitements de surface et de la peinture industrielle”, Lavoisier, 2012.

- [39] M. Saida, “ Comportement à la corrosion des revêtements à base de Nickel et de Chrome sur des substrats de cuivre ” Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2017.
- [40] G. Beranger and H. Mazille, “Revêtements et traitements de surface. Approche technologique,” Tech. l’ingénieur. Matériaux métalliques, no. M1426, 2005.
- [41] D. Landolt, “Fundamental aspects of alloy plating.” Plating and surface finishing” ,2001.
- [42] A. Brenner, Electrodeposition of alloys: principles and practice. Elsevier, 2013.
- [43] Y. Messaoudi, “Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique” Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, 2014.
- [44] N. A. Polyakov, I. G. Botryakova, V. G. Glukhov, G. V Red’Kina, and Y. I. Kuznetsov, “Formation and anticorrosion properties of superhydrophobic zinc coatings on steel,” Chem. Eng. J., vol. 421, p. 127775, 2021.
- [45] X. G. Zhang, “Corrosion and electrochemistry of zinc”. Springer Science+ Business Media, 1996.
- [46] K. Guessoum, “Nouveaux Alliages Zinc-Terre Rare pour des Applications Anti corrosion: Elaboration, Propriétés et Traitements de Surfaces”, Université de Lorraine, 2012.
- [47] M. Saida , “Contrôle des paramètres cinétiques de la corrosion d’anodes sacrificielles” Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2014.
- [48] M. Pourbaix, H. Zhang, and A. Pourbaix, “Presentation of an Atlas of chemical and electrochemical equilibria in the presence of a gaseous phase,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 251–254, pp. 143–148, 1997, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.251-254.143.
- [49] Y. Bade, “Revêtement Métalliques par la voie Electrolytique «Nickelage», technique de l’ingénieur, 4-1989.” M.
- [50] A. Mekkaoui, “Electrodeposition et caracterisation des couches minces nanostructurees a base d’oxydes” Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [51] P. Benaben, Nickelage Electrolytique Caracteristiques. Ed. Techniques Ingénieur, 2002.

II. CHAPITRE II

DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTAUX.

II.1. Introduction

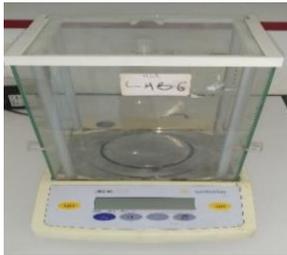
Ce chapitre présente une description générale des différentes conditions et techniques expérimentales d'élaboration (électrochimiques) et de caractérisation (structurales et morphologiques) de nos échantillons.

Tout d'abord, une description des électrolytes et du dispositif électrochimique utilisés seront donnés, afin de définir la démarche suivie pour garantir une reproductibilité optimale des résultats. Les techniques électrochimiques sont ensuite présentées, mettant en évidence leur intérêt et leur pertinence dans notre étude.

II.2. Dispositifs expérimentaux pour l'élaboration des dépôts

II.2.1. Matériels

Tableau II.1 : Matériels utilisés.

Matériel	Type – Modèle
Agitateur mécanique chauffant	Agimatic-E 
Balance analytique	Sartorius TE214S 
pH- mètre /thermomètre	WTW inolab 7310 

II.2.2. Produits chimiques

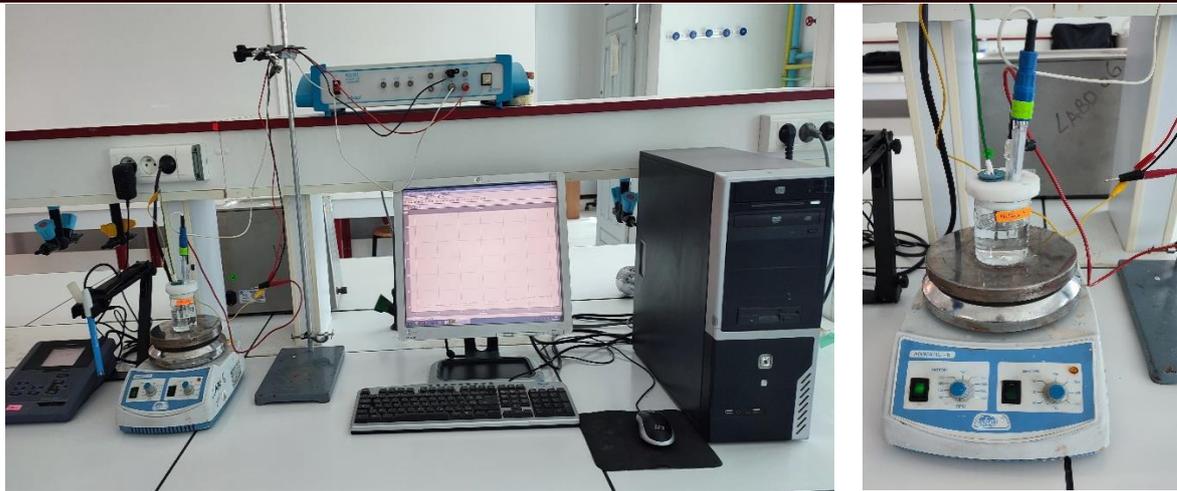
Les produits chimiques utilisés pour la préparation des différents bains de traitements de surface, de dépôts et d'étude de corrosion sont donnés dans le **tableau II.2**.

Tableau II.2 : Produits chimiques utilisés dans la partie expérimentale.

Nom du produit	Formule brute	Masse molaire (g/mol)
Sulfate de zinc hydraté	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	287.55
Sulfate de nickel hydraté	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	262.85
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	142.04
Acide borique	H_3BO_3	61.83
Acide sulfurique	H_2SO_4	98.08
Acide nitrique	HNO_3	63,01
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	39.99
Chlorure de sodium	$NaCl$	58.5
Ethanol	C_2H_6O	46.07
EDTA disodique (éthylènediaminetétraacétique acide, disodium salt dihydrate)	$C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$	372,24

II.2.3. Cellule électrochimique et électrodes

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule classique à trois électrodes immergées dans la solution d'étude et connectées à un potentiostat/galvanostat de type Voltalab 40 (PGZ 301) piloté par un ordinateur qui enregistre et contrôle les données en fonction de la technique choisie à l'aide du logiciel Volta-Master 4.



a)

b)

Figure II.1 : a) Montage expérimental utilisé dans notre travail, b) Cellule d'électrodéposition.

Le montage à trois électrodes utilisées est constitué de :

L'électrode de référence au calomel saturé (**ER**), Elle est constituée par la chaîne $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ (solution), c'est-à-dire que l'électrode de mercure ($\text{Hg}+\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) est plongée dans une solution de KCl saturée. Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) à température 25°C est égal à $0.244 \text{ V}/\text{ENH}$ [1].

L'électrode auxiliaire (contre électrode) est une plaque de platine (Pt) pure d'une surface de 1 cm^2 .

L'électrode de travail (ET) est constituée d'un acier inoxydable sous forme d'une plaque rectangulaire $3,0 \times 1,0 \times 0,4 \text{ cm}$ d'une surface immergée de 1 cm^2 dont la composition est donnée dans le (tableau II.3)

Tableau II.3 : Composition chimique de l'acier inox utilisé

%	Cr	Mn	Ni	C	Si	P	S	Fe
Min	11,5	-	-	0,08	-	-	-	-
Max	13,5	1	0,75	0,15	1	0,04	0,03	Reste

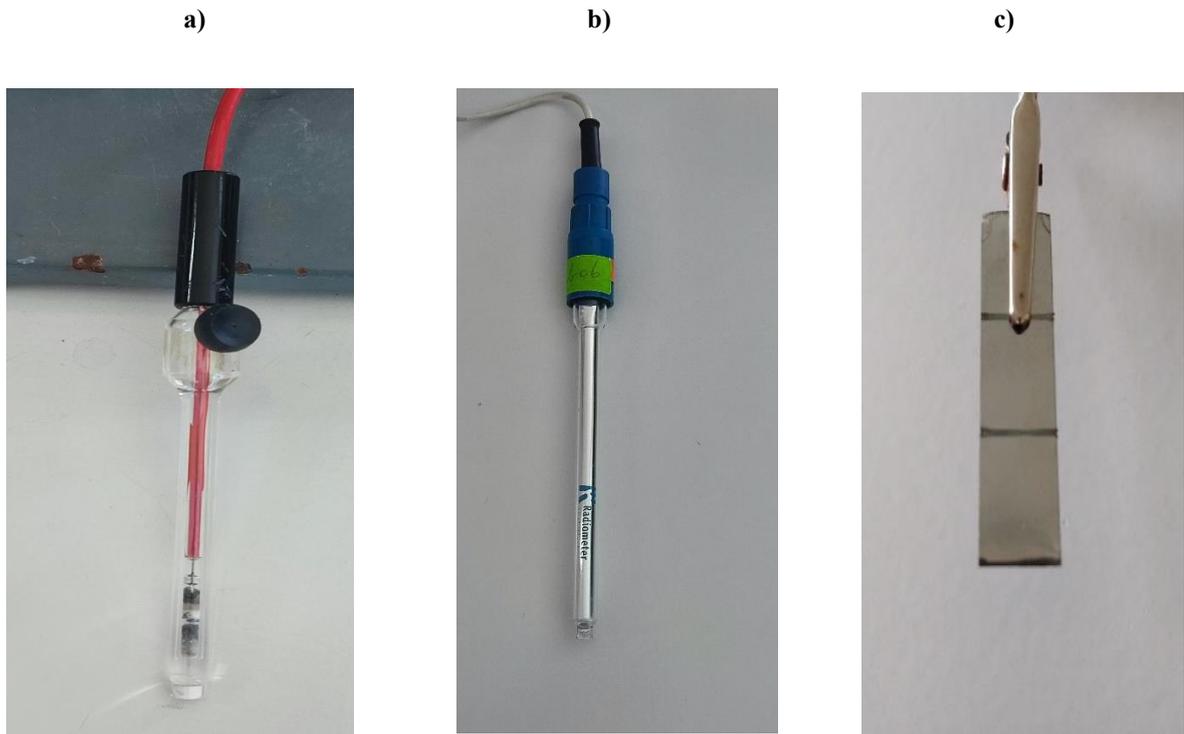


Figure II.2: Electrodes utilisées : électrode de référence (a), électrode auxiliaire (b) et électrode de travail (c).

II.2.4. Bains électrolytiques

La composition des bains de traitements de surface, d'électrodéposition et de corrosion que nous avons utilisé sont présentés dans le **tableau II.4.**

Tableau II.4: Composition des bains.

Bains	Electrolytes	Concentration (mol/L)	pH	Température (°C)
-Bain de traitement des surfaces	Ethanol	Pur	-	25
	Acide nitrique	0.1	-	25
-Bain pour zinc	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0.1	3.50	35
	Na ₂ SO ₄	1		
	H ₃ BO ₃	0.5		
-Bain pour Ni	NiSO ₄ .6H ₂ O	0.1	3.50	35
	Na ₂ SO ₄	1		
	H ₃ BO ₃	0.5		
-Bain pour Alliage Zn-Ni	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0.1	3.50	35
	NiSO ₄ .6H ₂ O	0.1		
	Na ₂ SO ₄	1		
	H ₃ BO ₃	0.5		
-Solution pour corrosion	NaCl	0,60 (=3,5%)	6.50	25
-Solution pour redissolution	EDTA-Na ₂	0.05	3.20	25
	+ Na ₂ SO ₄	0.5		

II.2.5. Traitement de surface des substrats

Avant chaque mesure, les substrats ont été dégraissés à l'éthanol pendant 3 minutes puis bien rincés à l'eau distillée. Après ont été décapé en les plongeant dans de l'acide nitrique (0,1 M HNO₃) pendant 5 minutes, puis on les rince à l'eau distillée et on les sèche à nouveau.

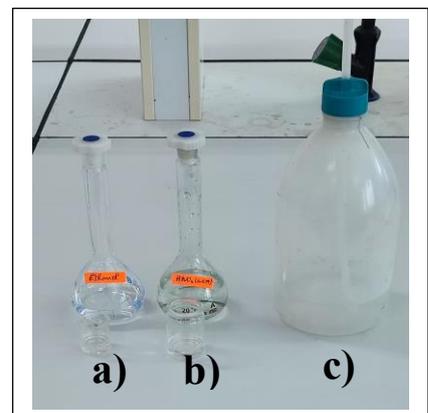


Figure II.3 : a) Éthanol, b) Acide nitrique (0.1M), c) l'eau distillé.

II.3. Méthodes Expérimentales

II.3.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps

Également désigné par potentiel en circuit ouvert et connu sous différentes appellations telles que potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre. Il est mesuré par rapport à un potentiel de référence, dans notre cas celui de l'électrode au calomel saturé.

Le suivi du potentiel libre en fonction du temps donne une information utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide. Cela fournit des indications sur les premières transformations et sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte, tels que la corrosion ou la passivation [2].

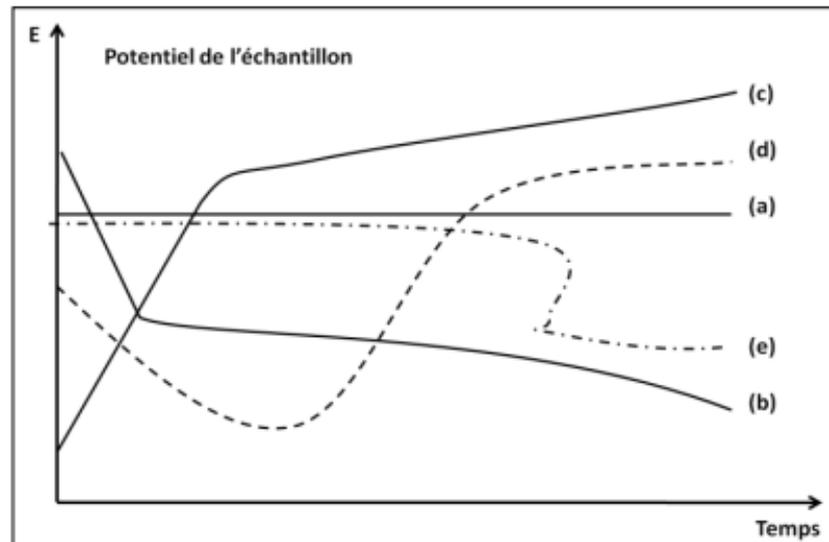


Figure II.4 : Suivi du potentiel-schéma.

Les allures des courbes de la **figure II.4** présentent les variations du potentiel libre en fonction du temps les plus souvent rencontrées. Ces courbes ((a), (b), (c), (d), (e)) reflètent différents aspects liés essentiellement à l'état de surface du métal protégé ou corrodé.

- a) L'interface reste inchangée au cours du temps, le potentiel demeure constant
- b) le potentiel ne fait que décroître, le matériau devient de moins en moins noble, c'est le cas d'une dissolution en continu du métal.
- c) le potentiel croît en fonction du temps d'immersion lorsque le métal se passive par la formation, à sa surface, d'un produit de corrosion insoluble et protecteur.

- d) le potentiel devient d'abord plus négatif, puis il tend vers des valeurs plus positives. Cette évolution traduit une étape d'attaque ou de dissolution suivie d'un processus de passivation.
- e) Le potentiel demeure sensiblement constant pendant un certain temps puis il se déplace brusquement vers des valeurs plus négatives, donc, rupture de la couche passive formée. Le métal est alors mis à nu [2].

II.3.2. Voltammétrie cyclique (VC)

La voltammétrie cyclique (ou cyclic voltammetry) est une méthode électrochimique qui est basée sur l'imposition à l'électrode de travail un balayage en potentiel et d'une lecture de mesure d'intensité du courant résultant des réactions électrochimiques. Elle permet de situer qualitativement, les différents processus électrochimiques qui peuvent avoir lieu à l'interface dans la zone du potentiel balayé [2][3].

L'objectif principal de cette méthode est d'obtenir une réponse en courant $I(t)$ du système étudié lors d'une variation progressive de potentiel $E(t)$. La courbe obtenue s'appelle voltamogramme. Deux types de voltamogrammes sont susceptibles d'être obtenus selon la nature chimique de l'électrode, la composition de l'électrolyte et le domaine de potentiel exploré : les voltamogrammes dits simples présentant un seul pic dans la partie cathodique et dans la partie anodique, et les voltamogrammes dits complexes avec plusieurs pics ou épaulements. La forme des voltamogrammes donne une vue d'ensemble des processus électrochimiques qui se produisent à l'électrode.

La méthode consiste à imposer un balayage linéaire aller-retour du potentiel en fonction du temps $E(t)$, et à mesurer simultanément la réponse en courant [4].

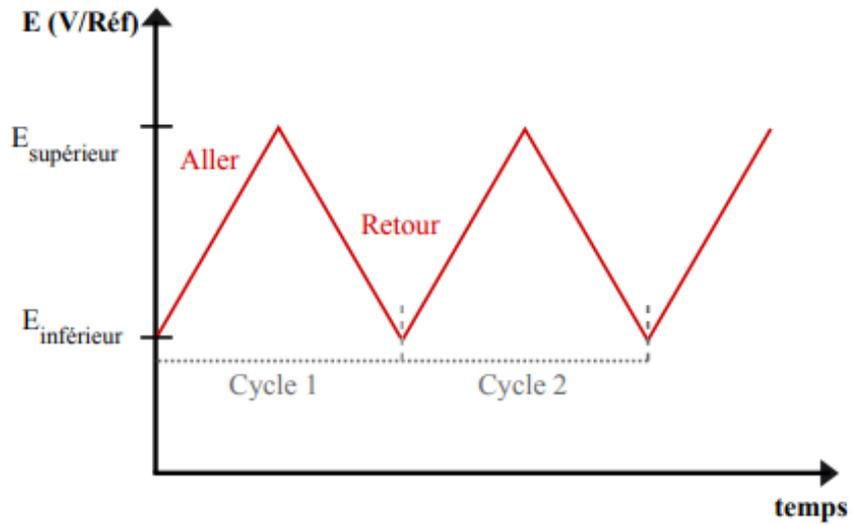


Figure II.5 : Variation du potentiel entre deux valeurs limites à une certaine vitesse de balayage dans la voltammétrie cyclique.

L'allure générale de la courbe voltampérométrique est représentée sur la **figure II.6**. Les principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique sont [5]:

- I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.
- E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique.
- $E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

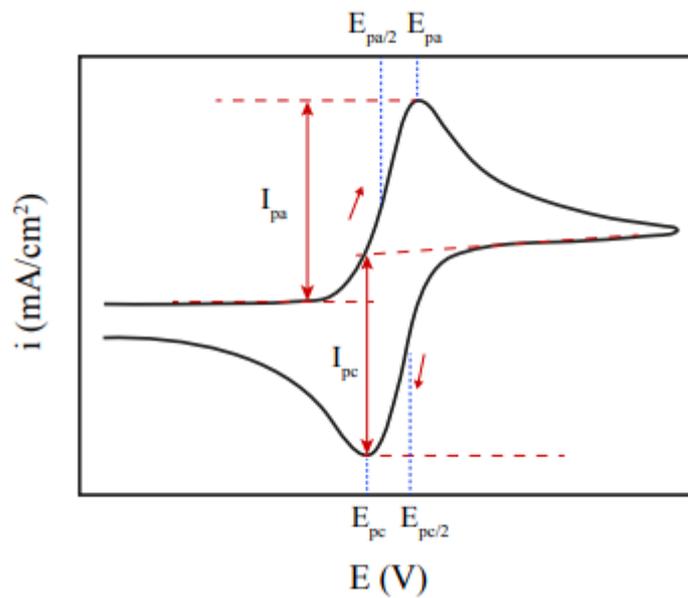


Figure II.6 : Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

II.3.3. Rendement en courant (RC)

A partir de la voltammétrie cyclique, nous pouvons suivre l'évolution du rendement en courant Q en fonction des potentiels imposés. Ces rendements correspondants sont calculés à l'aide de l'équation suivante [3] :

$$R_c = \frac{Q_{\text{anod}}}{Q_{\text{cath}}} \times 100\% \quad (\text{II.1})$$

Avec

Q_{anod} : la quantité d'électricité anodique (dissolution)

Q_{cath} : la quantité d'électricité cathodique (déposition).

Les quantités d'électricités anodiques et cathodiques pour chaque courant cathodique imposé sont mesurées par l'intégrale de la surface **figure II.7**.

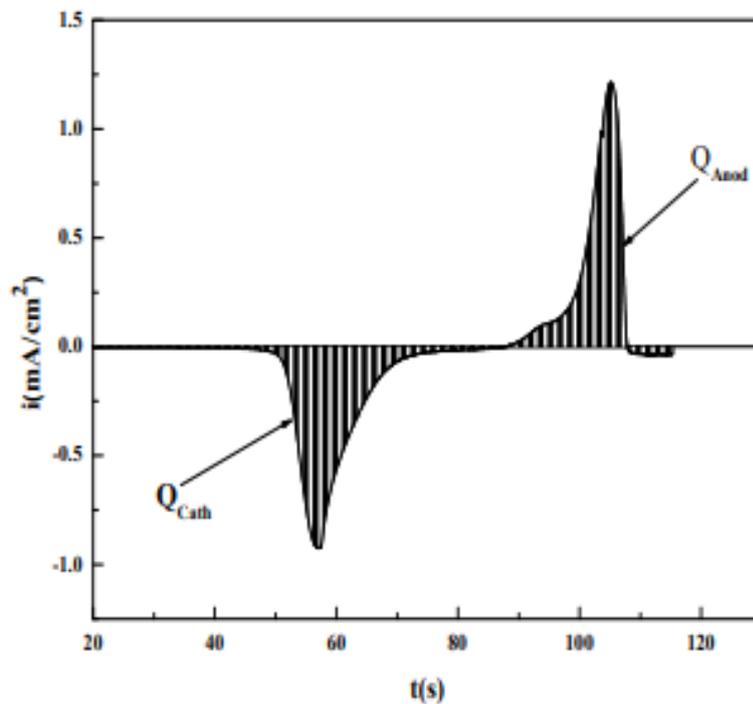


Figure II.7 : Voltamogramme $i=f(E)$ convertit en $i=f(t)$.

II.3.4. Chronopotentiométrie (CP)

La chronopotentiométrie (CP) consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps à un courant imposé. La variation du potentiel est liée au changement de concentration de l'espèce électroactive au niveau de l'électrode. Un temps de transition (τ) est déterminé : il

est égal au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive devienne nulle au voisinage de l'électrode.

Cette méthode permet d'évaluer le nombre de réaction se produisant à l'électrode de travail en effet, chaque plateau correspond à une réaction. Si la diffusion des ions est linéaire et si le temps pendant lequel l'intensité est imposée est suffisamment court pour négliger la diffusion des ions du sein de la solution électrolytique vers la couche de diffusion, le temps de transition (τ) est relié à la densité du courant par la loi de Sand :

$$i = 0.5 nFC \left(\frac{\pi D}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.2})$$

Avec

- i : Densité du courant appliquée (A/cm^2).
- n : Nombre d'électrons d'échange.
- F : Constante de Faraday (96500 C/mol).
- D : Coefficient de diffusion (cm^2/s).
- C : Concentration (mol/cm^3).
- τ : Temps de transition (s).

Lorsque la relation de Sand est vérifiée, la réaction est limitée par la diffusion et le coefficient de diffusion peut être calculé [6].

La chronopotentiométrie est régie par la loi de Faraday, qui permet de relier directement la quantité d'électricité Q utilisée pour la transformation électrochimique, à la quantité de matière présente à la surface d'électrode de travail en exploitant la relation suivante [7] :

$$Q = I.t = ne^- . F \quad (\text{II.3})$$

Avec

- Q : la quantité d'électricité délivrée au cours du temps (C).
- I : courant imposé (A).
- t : temps d'électrolyse (s).
- ne^- : nombre d'électrons échangés.
- F : la constante de Faraday (96500 C/mol).

II.3.5. Courbes de polarisation $i = f(E)$

La courbe $I = f(E)$ prise dans son ensemble entre les limites de réduction et d'oxydation de la solution corrosive donne une image de la séquence des différentes circonstances électrochimiques imposées par le potentiel à l'interface. Elle résulte de la combinaison des processus anodiques et cathodiques.

Les courbes $I = f(E)$ peuvent être tracées avec différentes vitesses de balayage en potentiel, (tracés potentiodynamiques). Ce paramètre permet de procéder à une estimation très qualitative de la vitesse de certains phénomènes compte tenu de l'extrême variété des processus de corrosion il n'existe pas de théorie générale des courbes courant-tension. Les données d'ordre cinétique qu'elles apportent sont très efficacement complétées par des bilans faradiques et des observations microscopiques permettant de mieux appréhender les aspects analytiques et structuraux de la corrosion [8].

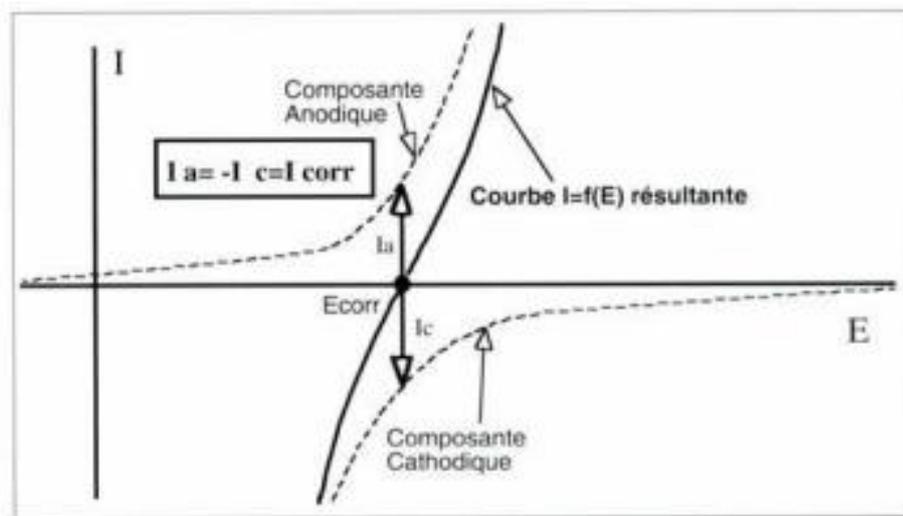


Figure II.8 : courbe $I = f(E)$ et composantes anodique et cathodique au voisinage de E_{corr} .

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivent une loi de Butler-Volmer [9].

$$i = i^0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (II.4)$$

Leur tracé en échelle semi-logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel, d'équations $\log i = \log i_0 \mp \beta \eta$, qui signifient que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante **figure II.9**. Les pentes des droites, ou coefficients de Tafel β_a et β_c , et la densité de courant d'échange i_0 , lié aux vitesses

des réactions partielles anodique et cathodique à l'équilibre, sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal [9].

On peut définir les pentes de Tafel des réactions anodique (β_a) et cathodique (β_c) en représentation $\log i = f(E)$ par :

$$\beta_a = \frac{2.303 \times RT}{\alpha nF} \quad (\text{II.5})$$

$$\beta_c = \frac{2.303 \times RT}{(\alpha - 1)nF} \quad (\text{II.6})$$

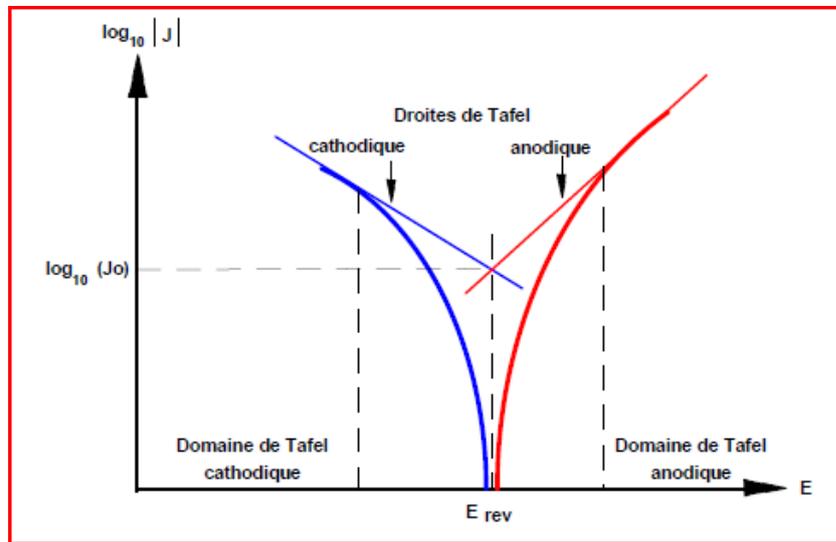


Figure II.9 : Droites de Tafel.

II.3.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique non-stationnaire ou transitoire, qui permet d'identifier et de renseigner sur les différents processus électrochimiques qui se déroulent à l'interface électrode/solution (transfert de charge, diffusion) [10].

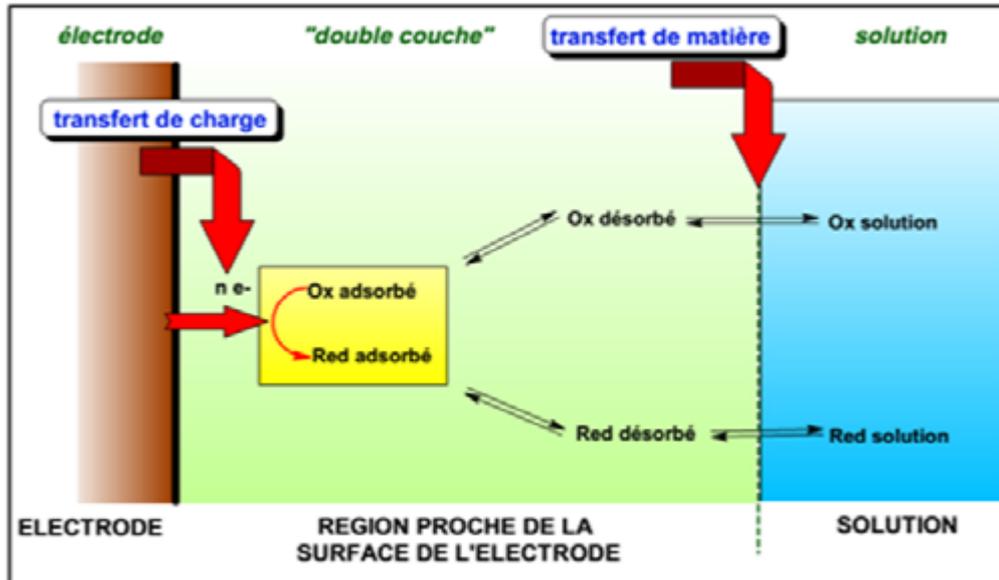


Figure II.10 : Différents processus électrochimiques à l'interface électrode/solution.

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

Dans le régime potentiostatique, le courant présente un déphasage d'un angle φ par rapport au potentiel, conformément à l'équation de perturbation [11].

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{II.7})$$

Avec : $\omega = 2\pi f$ (pulsation en rad/s)

f : la fréquence de la perturbation en Hz

Lorsque l'amplitude ΔE demeure suffisamment petite pour respecter la condition de linéarité, l'expression de la réponse en courant peut être écrite comme suit [11]:

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.8})$$

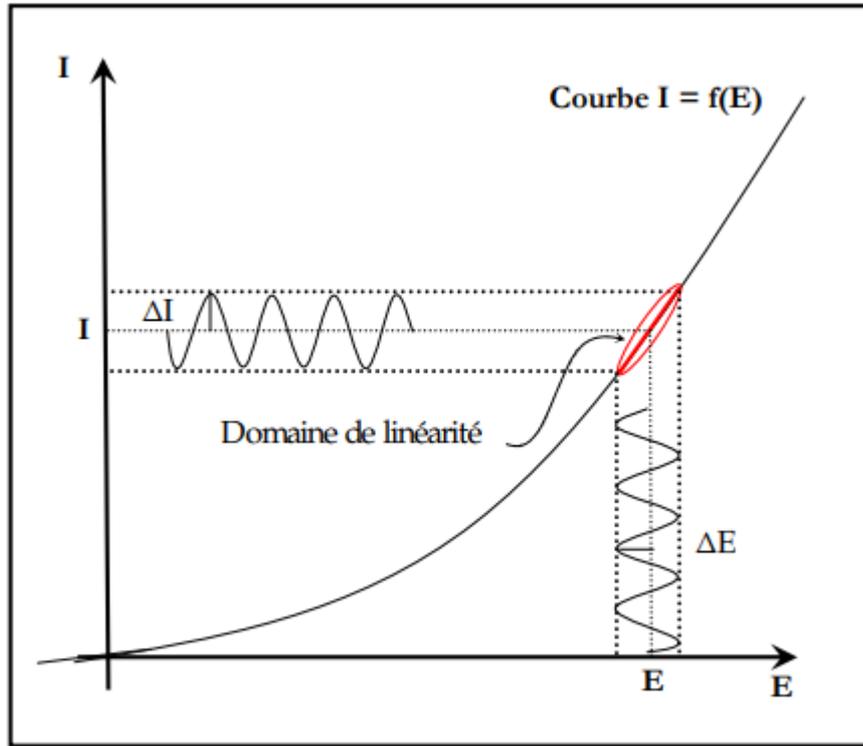


Figure II.11 : Schéma d'un système électrochimique soumis à une perturbation sinusoïdale.

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_0, E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée [12] :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta E| \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (\text{II.9})$$

Elle se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_i(\omega) \quad (\text{II.10})$$

Avec

- $j = \sqrt{-1}$
- Z_r représente la partie réelle et Z_i la partie imaginaire et toutes deux s'expriment en Ω ou $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Le module vaut :

$$|Z| = (Z_r^2 + Z_i^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.11})$$

La phase :

$$\varphi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_i}{Z_r}\right) \quad (\text{II.12})$$

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique [13]:

- Premier mode correspond à la représentation graphique de la partie imaginaire de l'impédance ($-\text{Im } Z(\omega)$) en fonction de sa partie réelle ($\text{Re } Z(\omega)$) dans le plan complexe. Cette représentation est connue sous le nom de diagramme de Nyquist.
- Le deuxième mode, qui constituée de deux graphiques présentant respectivement le module $|Z|$ et la phase φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. Cette représentation est connue sous le nom de diagramme de Bode.

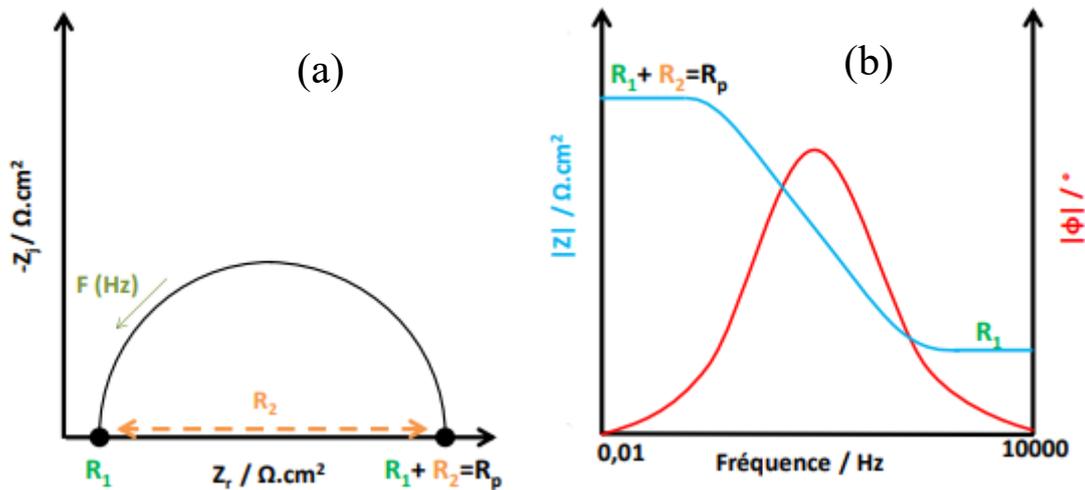


Figure II.12 : Représentation de l'impédance électrochimique de Nyquist (a) et de Bode (b).

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés à l'aide de circuits électriques équivalents. Chacun des composants utilisés, connectés en série ou en parallèle, doivent alors représenter un phénomène physique particulier, dont les principaux sont les transferts de charges électriques et les transferts de masse ou les

phénomènes de diffusion. Ces modèles sont ensuite utilisés afin d'ajuster les diagrammes d'impédance expérimentaux et d'extraire les valeurs des paramètres.

Pour un système électrochimique le circuit électrique équivalent le plus souvent utilisé est le circuit de Randles. Ce circuit comprend une capacité C_{dc} appelée capacité de double couche et une résistance R_{tc} appelée résistance au transfert de charge. La résistance R_{el} caractérise le comportement résistif de l'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [14]. La forme générale du circuit équivalent est présentée sur la **figure II.13**.

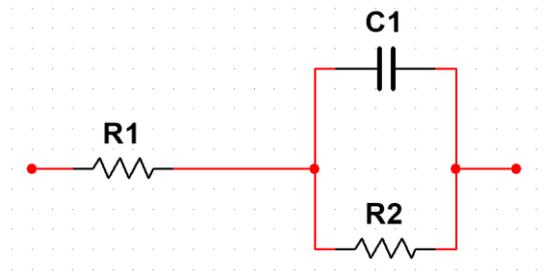


Figure II.13 : Circuit équivalent de Randles d'un transfert de charge.

Références Bibliographiques

- [1] Y. Dahmane, “Elaboration et propriétés de nanofils de CoPt et FePt électrodéposés.” Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007.
- [2] F. Constantin, “Etude de l’efficacité d’inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement.” Thèse de doctorat, Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România), 2011.
- [3] A. Faiza, “Etude de l’électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Co” Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif 1- UFAS (Algérie), 2016.
- [4] A. Lamia, “Magnétoélectrodéposition de revêtements d’alliages zinc- manganèse. Caractérisations et propriétés ” Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2021.
- [5] H. Hamani, “Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de schiff” Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-setif-1, 2018.
- [6] M. R. Khelladi, “Etude des mécanismes de l’électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur” Thèse de doctorat, Université de Sétif 1-Ferhat Abbas, 2012.
- [7] D. Amina, “Élaboration des revêtements métalliques Cu-Zn : formulation d’électrolytes, caractérisation structurale et comportement à la corrosion du laiton”, Université Bourgogne Franche-Comté, Université de Tunis-El Manar, 2021.
- [8] M. Keddad, “Principes et applications des techniques électrochimiques en corrosion,” Matériaux Tech., vol. 82, no. 1–2, pp. 39–45, 1994.
- [9] S. Payan, “Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d’alliage d’aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module” Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2001.
- [10] H. Derfouf-Talbi, “Etude de l’inhibition de la corrosion de l’acier au carbone (XC38) par l’extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M” Thèse de doctorat, Université Abou-Beker Belkaid, Tlemcen, 2019.
- [11] A. A. Aghzzaf, “Argiles en tant que réservoirs d’inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux” Thèse de doctorat, Univ. Lorraine, Nancy, 2014.
- [12] M. Faustin “Etude de l’effet des alcaloïdes sur la corrosion de l’acier C38 en milieu acide

CHAPITRE II : DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTAUX

chlorhydrique 1M: Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées)” , Université des Antilles et de la Guyane Institut de l’Enseignement Supérieur de la Guyane, 2013.

- [13] B. Rihane, “Etude de la corrosion des instruments chirurgicaux dentaires lors de la stérilisation”, Université Badji Mokhtar – Annaba
- [14] S. Hollner, “Developpement de nouveaux traitements de protection à base d’acide carboxylique pour La conservation d’objets en fer du patrimoine culturel,” Univ. Henri Poincaré, Nancy, 2009.

III. CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Introduction

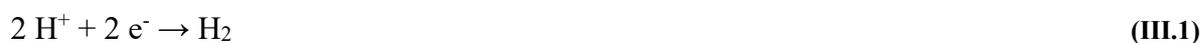
Après avoir décrit dans le chapitre II, le montage électrochimique mis en œuvre pour l'élaboration des dépôts, les conditions de travail et les différentes méthodes et techniques utilisées pour la caractérisation de ces dépôts, ce chapitre sera donc consacré à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations.

Dans ce chapitre III, le mécanisme d'électrodéposition de zinc, nickel et alliage zinc-nickel est caractérisé par une étude électrochimique complète par voltammétrie. La voltammétrie cyclique a été utilisée pour étudier le comportement électrochimique, ainsi que pour la détermination du domaine du potentiel de l'électrodéposition. L'évolution du rendement en courant en fonction du pH est réalisée également par voltammétrie cyclique. La chronopotentiométrie a été utilisée pour l'élaboration des dépôts. La dissolution des dépôts d'alliage a été réalisée par voltammétrie linéaire afin d'identifier les phases entrant dans la composition de l'alliage élaboré. Dans toute l'étude électrochimique, les potentiels reportés ont été mesurés par rapport à l'ECS. Toutes les expériences ont été réalisées deux fois pour s'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus. La dernière partie sera consacrée à l'étude en milieu chloruré de la tenue à la corrosion des dépôts élaborés

III.2. Etude électrochimique

III.2.1. Voltammétrie du substrat

Afin de fixer une référence électrochimique de notre système d'électrodéposition, une étude préliminaire menée par voltammétrie cyclique a été consacrée au comportement électrochimique de notre substrat (acier inox) dans un bain électrolytique contenant 1M Na₂SO₄ et 0.5M H₃BO₃ en l'absence des ions métalliques Zn²⁺ et Ni²⁺ (**Figure. III.1**). Le voltamogramme est tracé dans le domaine de potentiel négatif allant de 0 à -1,50 V/ECS à une vitesse de balayage de potentiel $v_b = 25$ mV/s. On observe l'absence complète de courants anodiques, ce qui indique que la surface de l'acier est inactive. D'autre part, il y a un courant cathodique quasi-exponentiel qui commence à partir de -0.7 V/ECS attribué au dégagement de l'hydrogène sur la surface du substrat jouant le rôle de cathode. La réduction des protons se déroule selon l'équation globale :



Ce résultat indique clairement la présence de cette réaction concurrente inévitable lors du dépôt électrolytique des métaux en solution aqueuse dans le domaine de potentiel négatif [1].

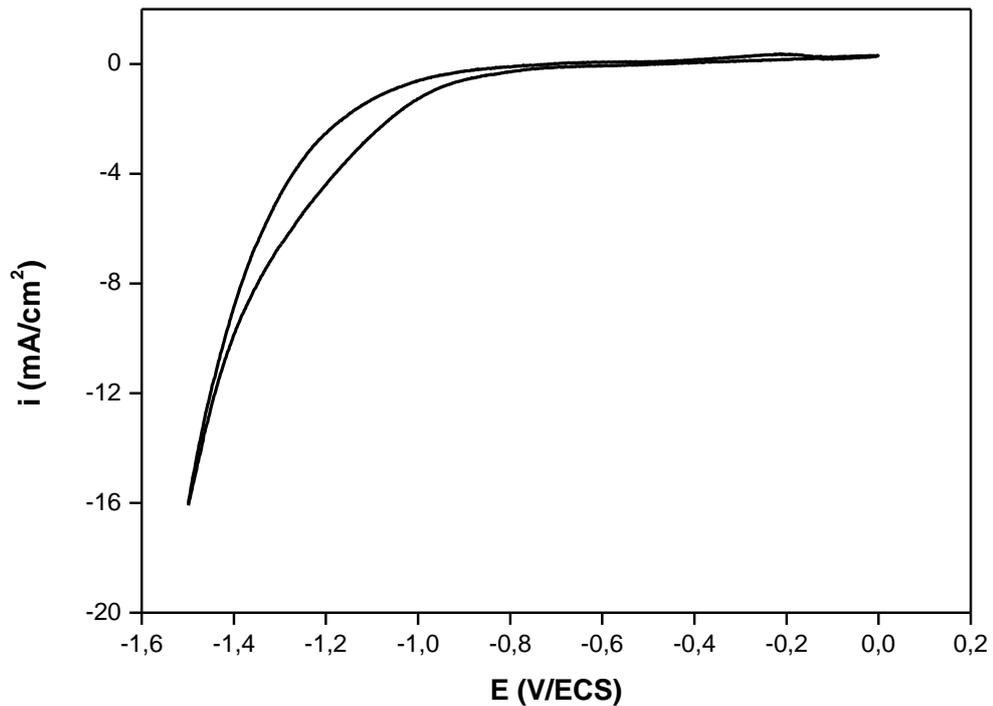


Figure III.1 : Voltamogramme cyclique du substrat (acier inox) dans un électrolyte contenant 1M Na₂SO₄ et 0.5M H₃BO₃ a $v_b = 25$ mV/s (pH=4.0 et 35 °C).

Le résultat obtenu ci-dessus montre également que le choix du pH de travail est important pour améliorer le rendement de la réaction de réduction des ions métalliques en réduisant le dégagement d'hydrogène et pour éviter la déposition des hydroxydes métalliques dans le bain d'électrodéposition, conformément au diagramme E-pH de chaque métal. Ainsi, pour étudier l'effet du pH sur la réaction de dégagement d'hydrogène a la surface du substrat, nous avons tracé des voltamogrammes du substrat a différentes valeurs du pH (**Figure III.2**). Dans cette figure, on peut observer que le dégagement d'hydrogène sur la surface du substrat est influencé par la valeur du pH de l'électrolyte [2] : la densité de courant de réduction croit avec la diminution du pH sur tout le domaine de potentiel étudié. Pour un pH=4,5, i_{max} montre une valeur ≈ -11 mA/cm² alors que pour le pH=2,5 la valeur de i_{max} augmente pour atteindre ≈ -28 mA/cm².

Avant l'étude de l'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni, une étude sur l'électrodéposition de couche de zinc et nickel seuls a été réalisée. Les caractéristiques du dépôt de zinc et nickel sur une plaque d'acier inox ont été étudiées à l'aide des mesures de voltammétrie cyclique effectuées pour identifier les réactions électrochimiques subies par les deux métaux et estimer les potentiels d'oxydation / réduction correspondants.

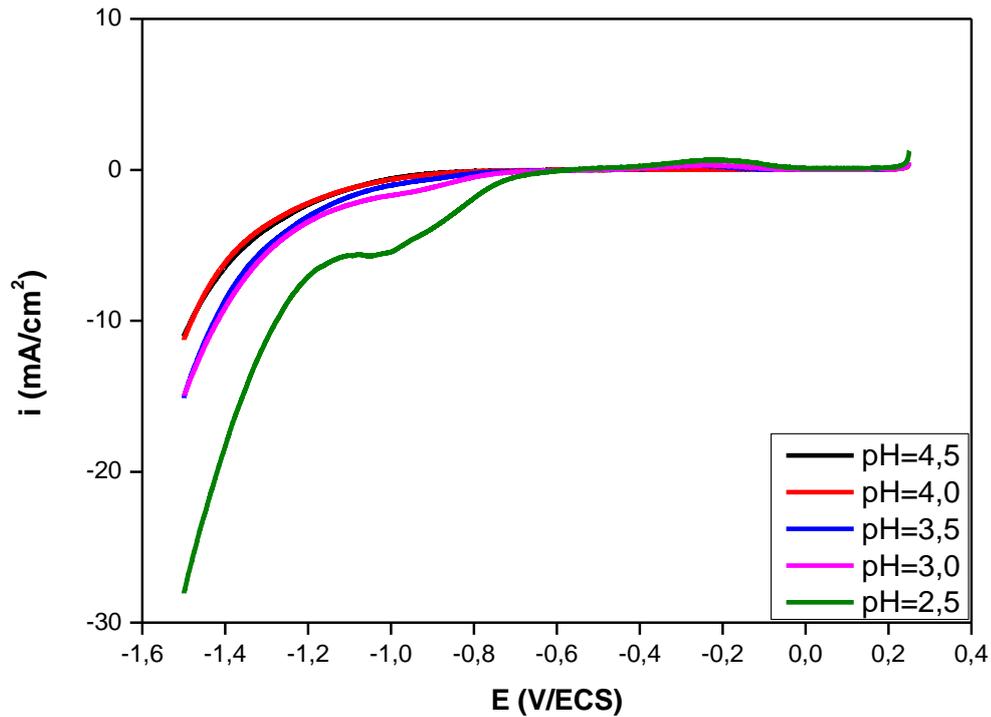


Figure III.2 : Voltammogrammes de l'acier dans un électrolyte contenant 1M Na₂SO₄ et 0.5M H₃BO₃ à différentes valeurs du pH, v_b = 25 mV/s (t = 35 °C).

III.2.2. Voltammétrie des ions Zn²⁺

La **figure III.3** montre un voltammogramme cyclique du substrat (acier inoxydable) immergé dans le bain électrolytique contenant seuls des ions Zn²⁺ à température 35°C. Lors du balayage aller, on observe une augmentation rapide du courant cathodique à partir de -1,1 V/ECS suivie d'un pic cathodique situé à -1.42 V/ECS. Ce pic cathodique est clairement associé à la réduction et déposition des ions Zn²⁺ dissouts dans le bain électrolytique. La réaction globale de réduction des ions Zn²⁺ s'effectue selon l'équation :



On observe également que le courant cathodique augmente rapidement après le pic de réduction des espèces Zn²⁺, cette augmentation indique la présence de la réaction concurrente de dégagement d'hydrogène sur la surface du substrat. Lors du balayage retour, on observe une brusque augmentation du courant anodique à partir de 1,1 V/ECS suivie d'un grand pic anodique situé à -0,9 V/ECS. Ce dernier correspond à la dissolution de zinc métallique déposé, selon la réaction suivante :



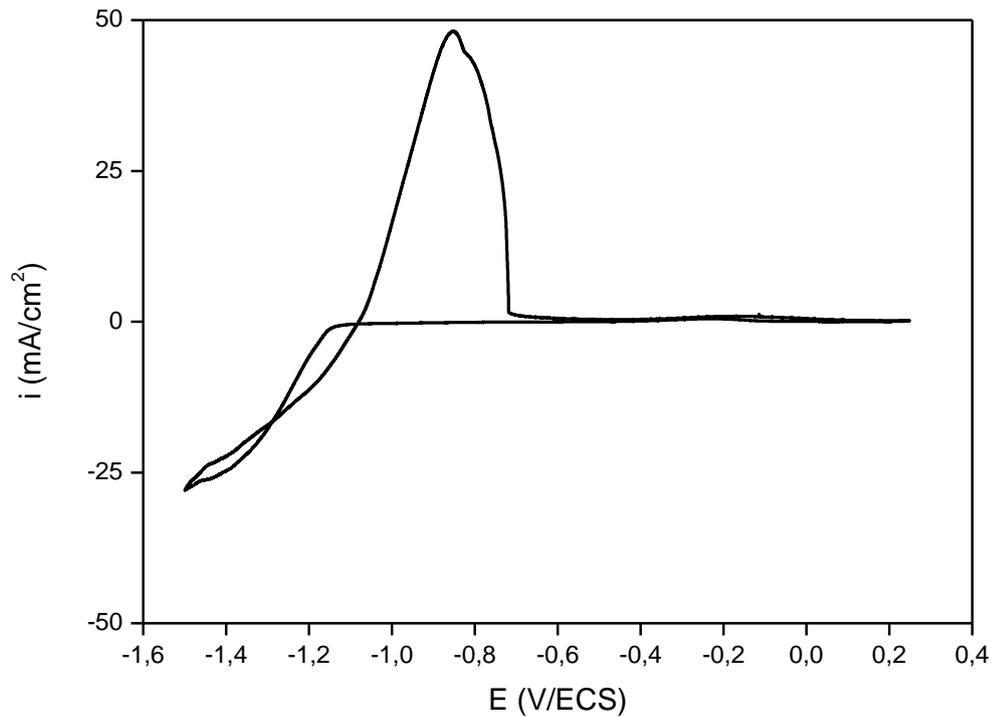


Figure III.3 : Voltammogramme cyclique de l'acier dans un électrolyte contenant 1M Na₂SO₄ et 0,5M H₃BO₃ avec 0,1M ZnSO₄ a $v_b = 25$ mV/s (pH=4.0 et 35 °C).

III.2.3. Voltammétrie des ions Ni²⁺

La même démarche suivie ci-dessus pour le zinc a été également réalisée pour le nickel. Un voltammogramme cyclique de l'acier inoxydable immergé à une température de 35°C dans un bain électrolytique contenant uniquement des ions Ni²⁺ est présenté dans la **figure III.4**. Lors du balayage aller, on observe une augmentation rapide du courant cathodique à partir de -0,8 V/ECS suivie d'un pic cathodique situé à -1.2 V/ECS. Ce pic est clairement associé à la réduction et déposition des ions Ni²⁺ dissouts dans le bain électrolytique. La réaction globale de réduction des ions Ni²⁺ s'effectue selon l'équation :



Après le pic de réduction des espèces Ni²⁺, une augmentation subséquente du courant cathodique est aussi observée et attribuée à la réaction de dégagement de l'hydrogène concurrente et inévitable sur la surface du substrat. Lors du balayage retour, on observe une augmentation du courant anodique à partir de -0,4 V/ECS suivie d'un petit pic anodique situé à -0,2 V/ECS. Ce dernier correspond à la dissolution du nickel métallique déposé, selon la réaction suivante :



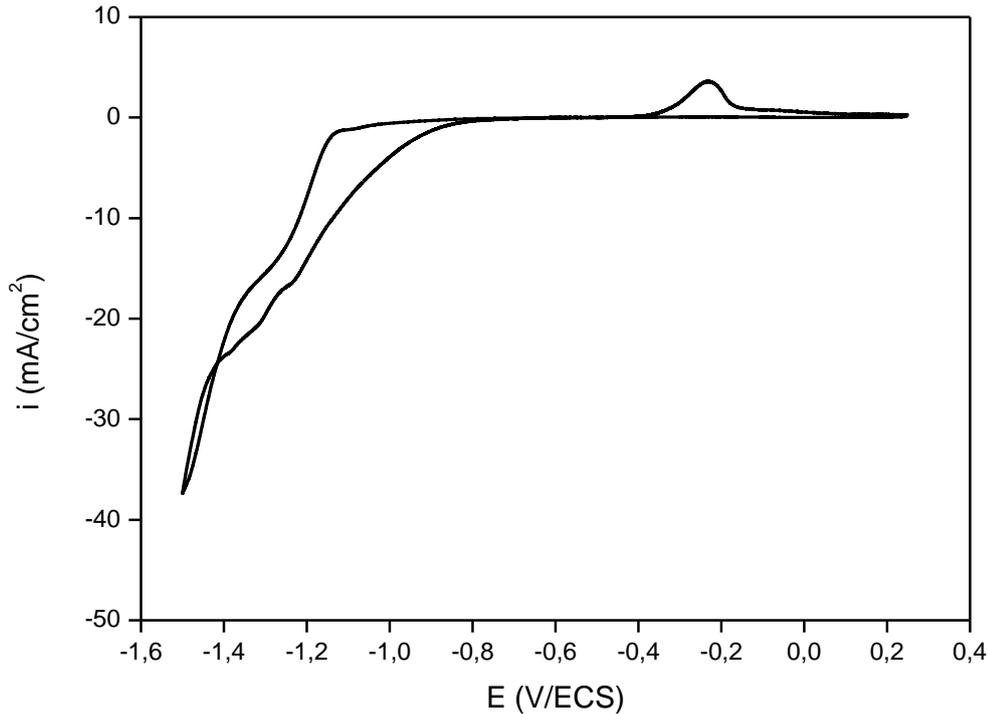


Figure III.4 : Voltamogramme cyclique de l'acier dans un électrolyte contenant 1M Na₂SO₄ et 0,5M H₃BO₃ avec 0,1M NiSO₄ à $v_b = 25$ mV/s (pH=4.0 et 35 °C).

III.2.4. Voltammétrie d'un mélange d'ions Zn²⁺ et Ni²⁺

Le voltamogramme cyclique du substrat (acier inoxydable) immergé dans le bain électrolytique en présence des deux cations métalliques Zn²⁺ et Ni²⁺ est présenté dans la **figure III.5**. L'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni commence à partir de -1.1 V/ECS. Au balayage retour, plusieurs pics anodiques situés à -0,9, 0.8, -0.4 et -0.3 V/ECS sont observés. Ces pics sont attribués à la dissolution des différentes phases qui composent l'alliage Zn-Ni élaboré [3-4]. Il convient de noter que la hauteur du pic anodique de la dissolution de Zn déposé (**Figure III.3**) est plus élevée que celle observée lors de la dissolution de l'alliage Zn-Ni (**Figure III.5**). Ceci indique que la quantité de zinc dans l'alliage élaboré est inférieure à celle obtenue lors de l'élaboration du zinc pur [5]. Dans la courbe de codéposition Zn-Ni, on peut aussi remarquer que le potentiel de dépôt de l'alliage est plus proche de celui de Zn que de Ni. Il en résulte la formation de l'alliage Zn-Ni riche en Zn.

Une dernière observation est l'existence d'un croisement des branches cathodique et anodique dans les figures de voltammétrie cyclique des dépôts élaborés. Ce croisement est attribué aux phénomènes de nucléation et de croissance cristalline, ainsi que la formation d'une

nouvelle phase sur la surface du substrat [6]. Ceci confirme la formation de l'alliage Zn-Ni selon les réactions globales suivantes :

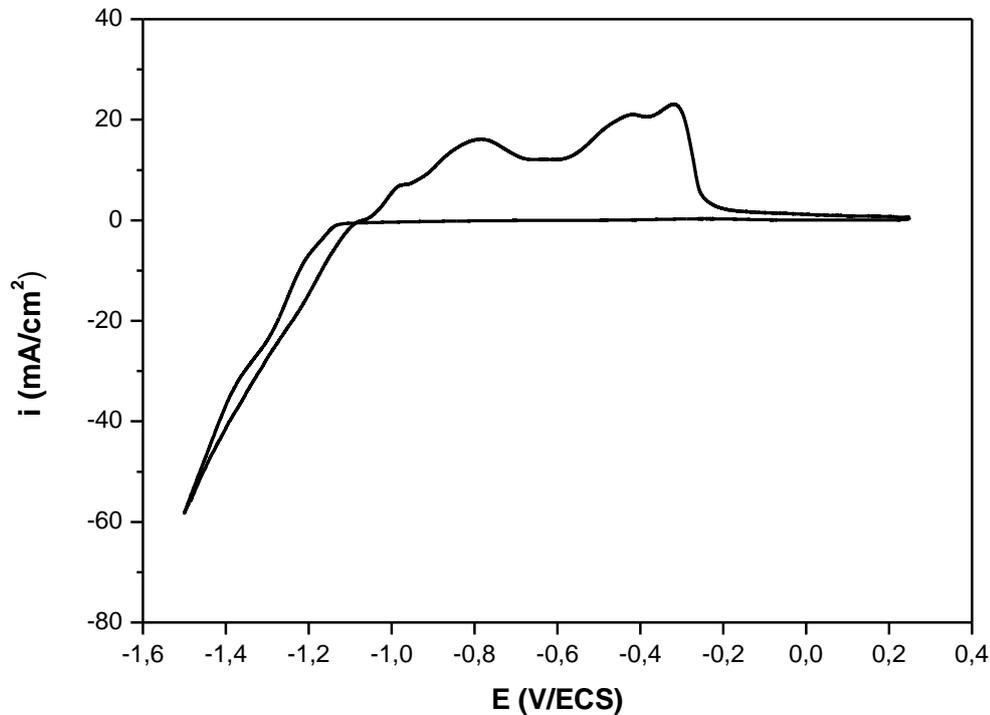


Figure III.5 : Voltamogramme cyclique de l'acier dans un électrolyte contenant 1M Na₂SO₄, 0,5M H₃BO₃, 0,1M ZnSO₄ et 0,1M NiSO₄ à $v_b = 25$ mV/s (pH=4.0 et 35 °C).

III.2.5. Effet du pH sur le voltamogramme du mélange d'ions Zn²⁺ et Ni²⁺

Puisque la réaction d'évolution d'hydrogène est inévitable et concurrente, une étude de l'effet du pH sur la codéposition de zinc et nickel s'impose. La **figure III.6** montre les voltamogrammes cycliques du substrat (acier inoxydable) immergé dans le bain électrolytique en présence des deux cations métalliques Zn²⁺ et Ni²⁺ à différentes valeurs de pH.

Cette figure montre que la déposition de l'alliage Zn-Ni est très influencée par la valeur du pH. Cette influence est surtout visible par la modification des pics d'oxydation lors du balayage retour du dépôt d'alliage. Afin de quantifier cette influence, nous avons mesuré les charges anodiques et cathodiques et calculé le rendement faradique à partir des voltamogrammes cycliques réalisés à chaque pH [7]. Les résultats obtenus (**tableau III.1**) montrent que le rendement faradique est maximal (59 %) pour le pH=3.50. Ainsi pour le reste de notre travail expérimental, la valeur optimale pH=3.50 a été choisie.

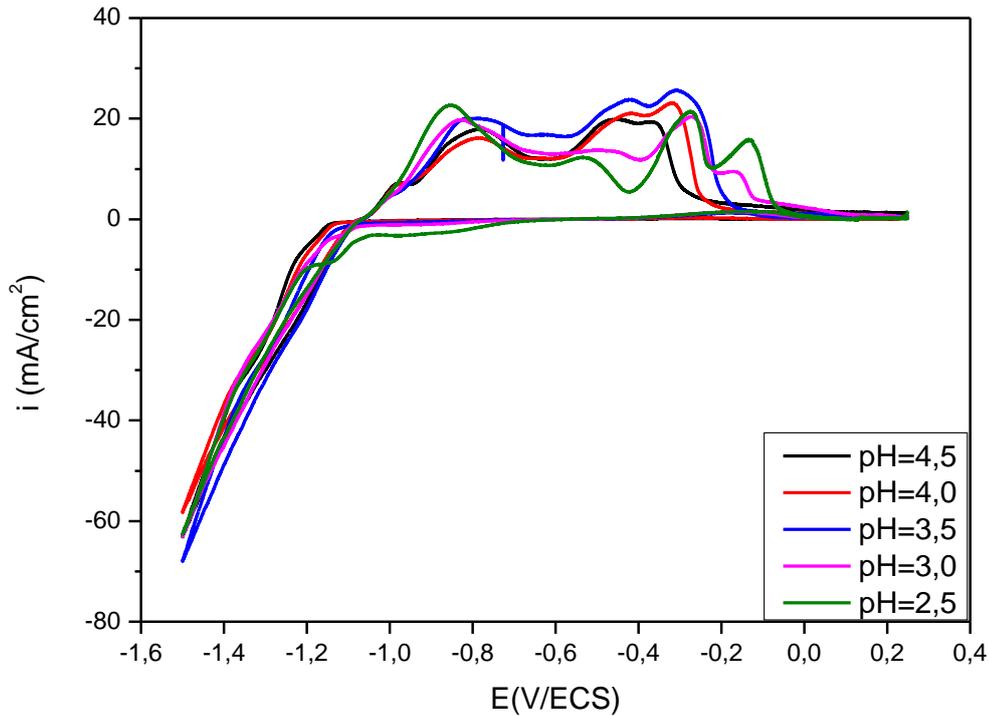


Figure III.6 : Voltamogrammes cycliques de l’acier dans un électrolyte contenant 1M Na₂SO₄, 0,5 H₃BO₃, 0,1M ZnSO₄, 0.1M NiSO₄ à différentes valeurs de pH ($v_b = 25 \text{ mV/s}$ et $t = 35 \text{ °C}$).

Tableau III.1 : Rendement en courant moyen (Rc%) calculé à partir des voltamogrammes cycliques de l’acier dans un électrolyte contenant 1M Na₂SO₄, 0,5M H₃BO₃, 0,1M ZnSO₄ et 0.1M NiSO₄ à différentes valeurs de pH.

pH	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
Rc(%)	50.20	56.23	59.09	55.32	51.60

III.3. Electrodeposition par chronopotentiométrie du zinc, du nickel et d’alliage Zn-Ni

Dans cette première partie de notre étude, les dépôts de Zn et Ni purs et d’alliage Zn-Ni ont été élaborés dans leurs bains sulfate respectifs par la méthode intensiostatique en imposant au substrat une densité de courant constante pendant une durée de 10 minutes aux conditions choisies : pH=3,5 et t=35°C. La **figure III.7** présente les courbes chronopotentiométriques E(t) des dépôts de Zn et Ni purs et d’alliage Zn-Ni à une densité de courant imposée $i = -12.5 \text{ mA/cm}^2$. Les courbes E(t) obtenues ont toutes la même allure. Dans le premier temps de déposition, une première chute du potentiel correspondant à la charge de la double couche à l’interface acier-électrolyte est observée, suivie d’une deuxième diminution du potentiel associé à la réduction des protons puis d’un large palier de potentiel correspondant à

la réduction des autres espèces (Zn^{2+} et/ou Ni^{2+}) arrivant à la surface de l'électrode par diffusion. Le potentiel final est caractéristique de la nature de l'électrode et de l'espèce électroactive ainsi que du courant appliqué. Pour une densité de courant imposée de $-12,5 \text{ mA/cm}^2$, le potentiel d'électrodéposition est de $-1,4$, $-1,3$ et $-1,2 \text{ V/ECS}$ pour les dépôts de Zn, Ni et alliage Zn-Ni respectivement.

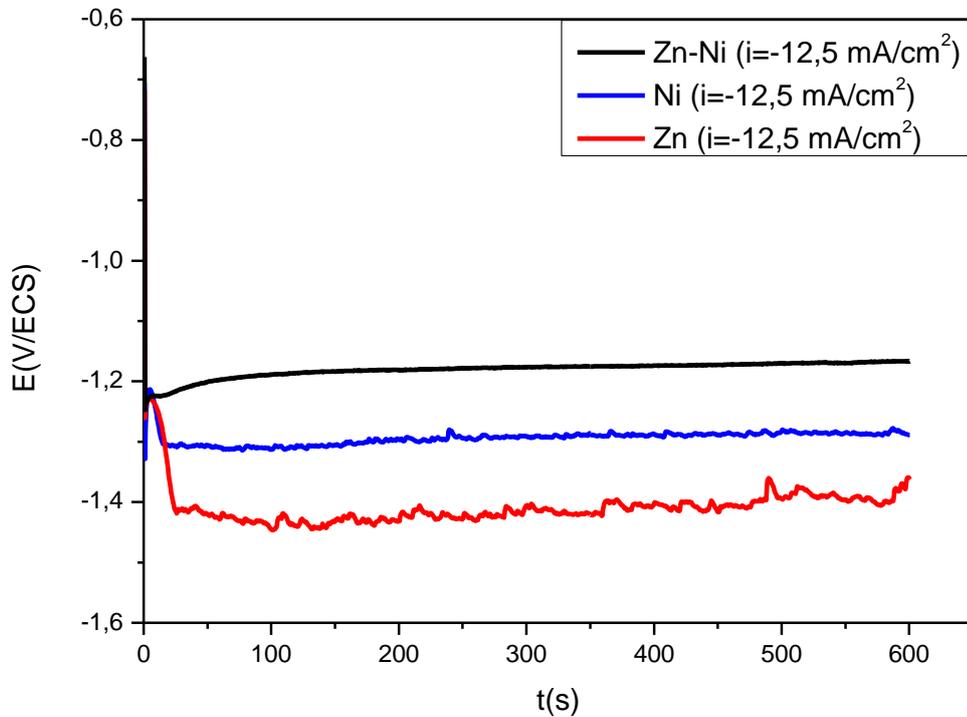


Figure III.7 : Courbes chronopotentiométriques de l'élaboration des dépôts Zn, Ni et alliage Zn-Ni à $i=-12,5 \text{ mA/cm}^2$ dans leur bains sulfate respectifs pendant un temps $t=10 \text{ min}$ ($\text{pH}=3,5$ et $t=35 \text{ }^\circ\text{C}$).

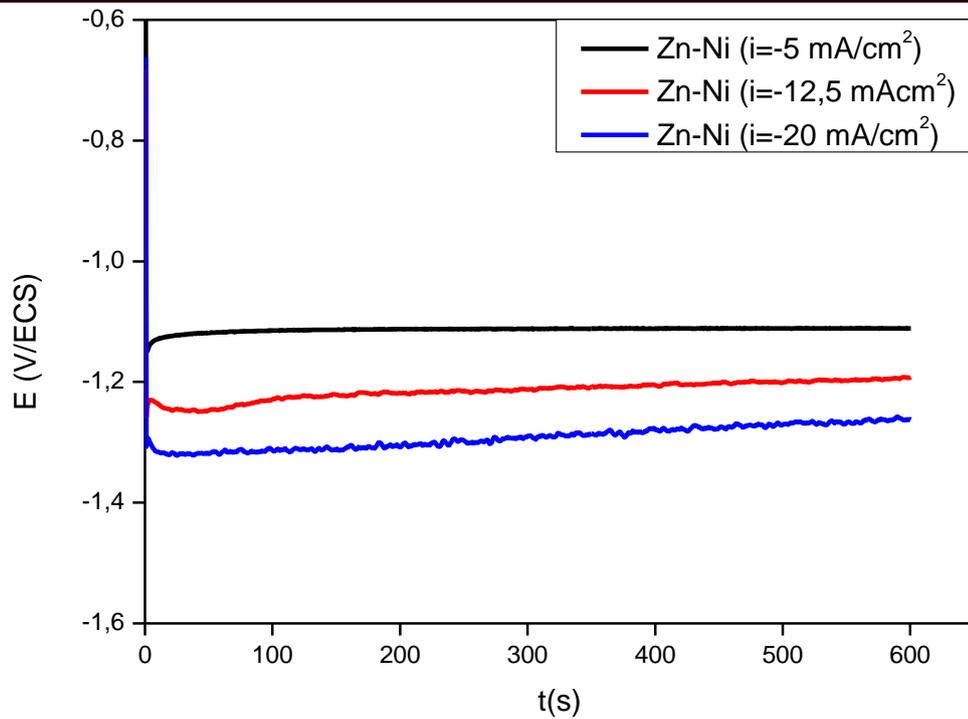


Figure III.8 : Courbes chronopotentiométriques de l'élaboration des dépôts d'alliage Zn-Ni à différentes densités de courant (-5, -12.5 et -20 mA/cm²) dans l'électrolyte 0,1M ZnSO₄, 0,1M NiSO₄, 0,5M H₃BO₃ et 1M Na₂SO₄ pendant t=10min (pH=3.5 et t=35°C).

Dans la deuxième partie de notre étude, les dépôts d'alliage Zn-Ni élaborés à différentes densités de courant ont été étudiés en utilisant la chronopotentiométrie. La figure III.8, présente les courbes E(t) obtenues lors de l'élaboration des dépôts d'alliage Zn-Ni dans un bain sulfate 0,1M ZnSO₄, 0,1M NiSO₄, 0,5M H₃BO₃ et 1M Na₂SO₄ pour différentes densités de courant : -5,-12.5 et -20 mA/cm². On observe que pour l'alliage Zn-Ni, l'augmentation de la densité de courant imposée entraîne l'augmentation du potentiel cathodique de déposition ; des potentiels plus cathodiques sont obtenus lorsque la densité du courant imposée est plus forte. Pour i=-5mA/cm², l'alliage montre un potentiel cathodique de -1,1 V/ECS alors que pour une i=-20 mA/cm², le potentiel cathodique d'électrodéposition augmente a -1,3 V/ECS.

III.4. Tenue à la corrosion

III.4.1. Courbes du potentiel libre (E_{ocp})

Le potentiel en circuit ouvert (E_{ocp}) est un indicateur essentiel de l'activité des dépôts métalliques dans un environnement corrosif. L'évolution du potentiel en circuit ouvert (E_{ocp}) des dépôts en fonction du temps en milieu chlorure, reflète les changements qui peuvent se produire sur l'électrode (formation, détachement de produits de corrosion...). La variation du

potentiel indique que l'évolution du système au cours du temps est permanente et met en évidence le caractère instable de ce système.

Dans cette première partie de notre étude, les dépôts élaborés à partir de leurs bains sulfate respectifs par la méthode intensiostatique aux densités de courant (-5, -12.5 et -20 mA/cm²), pendant une durée de 10 minutes aux conditions choisies pH=3,5 et t=35 °C, ont été caractérisés par leur tenue à la corrosion par le suivi de l'évolution de E_{ocp}. La **figure III.9** montre les valeurs du potentiel E_{ocp} pour le substrat et pour les différents dépôts Zn, Ni et alliage Zn-Ni à la densité de courant -12.5 mA/cm² prélevées au cours de l'immersion pendant 30 min des échantillons sous atmosphère ambiante dans une solution corrosive de NaCl 3,5% [8].

Le potentiel E_{ocp} de substrat nu (acier) est de -0,42 V/ECS. Le potentiel de l'alliage Zn-Ni (-1.06 V/ECS) est plus négatif que celui de substrat, indiquant que l'alliage Zn-Ni offre une protection par anode sacrificielle [3]. La valeur de son potentiel E_{ocp} (-1.06 V/ECS) est très proche de celle de zinc (-1,07 V/ECS) indiquant que l'alliage Zn-Ni déposé est très riche en Zn. Également, la courbe de nickel, métal noble, montre un potentiel (-0.47 V/ECS) plus positif que le zinc.

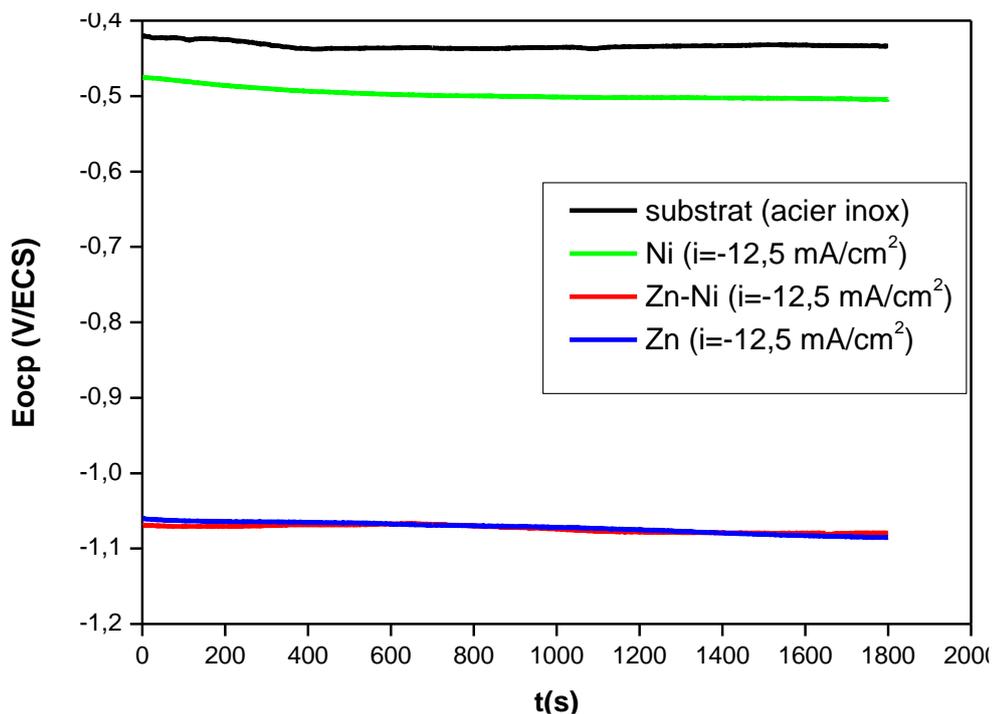


Figure III.9 : Evolution du potentiel E_{ocp} de l'acier et des dépôts de Zn, Ni et alliage Zn-Ni élaborés à i=-12.5 mA/cm² en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl (3,5%).

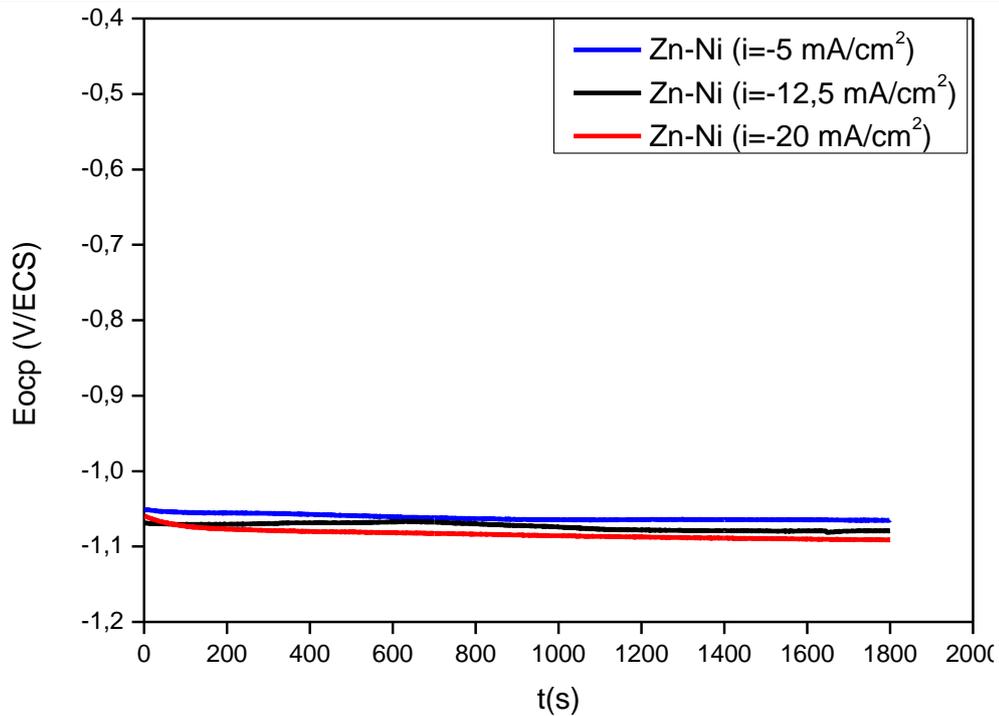


Figure III.10 : Evolution du potentiel E_{ocp} des dépôts d'alliage Zn-Ni élaborés à différentes densités de courant (-5, -12.5 et -20 mA/cm²) en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5%.

La figure suivante III.10 présente les variations du potentiel E_{ocp} des dépôts d'alliage Zn-Ni, élaborés à différentes densités de courant, prélevées au cours de leur immersion pendant 30 min sous atmosphère ambiante dans une solution corrosive de NaCl 3,5%. On observe que le potentiels (E_{ocp}) des alliages Zn-Ni élaborés à différentes densités de courant étudiées sont presque identiques ($\approx -1.08V/ECS$), indiquant que dans les mêmes conditions, les revêtements en alliage Zn-Ni offrent une efficacité de protection sacrificielle quasi-similaire.

III.4.2. Courbes de polarisation de Tafel

Afin de quantifier la tenue à la corrosion de nos dépôts élaborés à partir de leurs bains sulfate respectifs par la méthode intensiostatique aux densités de courant (-5, -12.5 et -20 mA/cm²) pendant une durée de 10 minutes aux conditions choisies : pH=3,5 et t=35°C, des expériences de polarisation de ces dépôts ont été effectuées en mode potentiodynamique.

Les courbes de polarisation potentiodynamique obtenues pour le substrat ainsi que pour les dépôts élaborés de Zn, Ni et alliage Zn-Ni après immersion pendant 30 minutes à température ambiante dans une solution corrosive de NaCl 3,5 % sont présentées sur la **figure III.11**. Ces courbes de polarisation ont été enregistrées à une vitesse de balayage de 1 mV/s sur un domaine allant de -250 mV/ E_{ocp} à +250 mV/ E_{ocp} . Les valeurs numériques du potentiel de

corrosion E_{corr} et la densité du courant de corrosion i_{corr} sont tirés directement de la courbe de polarisation par la projection du point d'intersection des droites de Tafel sur les axes des potentiels et des densités du courant respectivement.

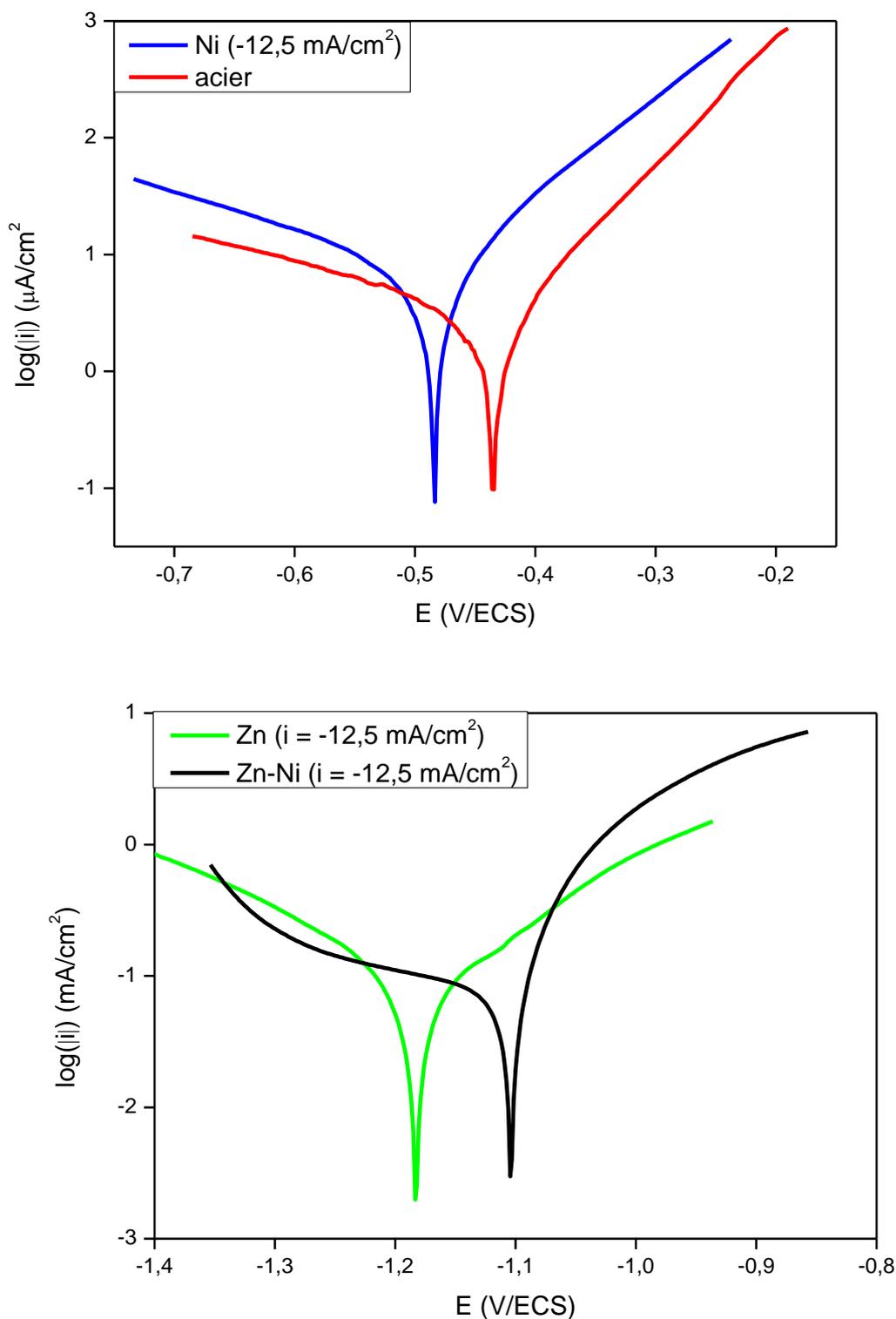


Figure III.11 : Courbes de Tafel de l'acier et dépôt de Ni (haut) ; dépôt de Zn et alliage Zn-Ni (bas) élaborés a $i = -12,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ après 30 minutes d'immersion dans une solution NaCl 3,5%.

Le **tableau III.2** rassemble les potentiels de corrosion (E_{cor}), les densités de courant de corrosion (i_{cor}) correspondant à l'acier inox et aux dépôts Zn, Ni et alliage Zn-Ni après immersion pendant 30 minutes dans une solution de NaCl 3,5%.

Tableau III.2 : Valeurs des paramètres de corrosion dans une solution NaCl 3,5% obtenus à partir des courbes de Tafel de l'acier ainsi que des dépôts de Zn, Ni et alliage Zn-Ni élaborés à $i=-12.5 \text{ mA/cm}^2$.

	Ecor (mV/ECS)	icor ($\mu\text{A/cm}^2$)
Zn	-1182	83,6
Ni	-483	7,6
Alliage Zn-Ni	-1103	72,7
Acier inox	-434	2,4

À partir du potentiel de corrosion mesuré (E_{corr}) dans le tableau (III.2), il s'avère que le E_{cor} de l'alliage (-1103 mV/ECS) se situe à un potentiel plus positif que celui du Zn déposé seul (-1182 mV/ECS), ce qui indique que le dépôt d'alliage Zn-Ni élaboré dans les conditions de nos expériences est plus noble que le Zn pur. Il apparaît également que la i_{cor} de l'alliage ($72,7 \mu\text{A/cm}^2$) est inférieure à celle du zinc pur ($83,6 \mu\text{A/cm}^2$). Ainsi, l'amélioration obtenue dans la tenue à la corrosion des dépôts d'alliage peut s'expliquer par la présence de Ni [10]. Le dépôt de nickel élaboré montre un $E_{cor}=-483 \text{ V/ECS}$ et une $i_{cor}=7,6 \mu\text{A/cm}^2$.

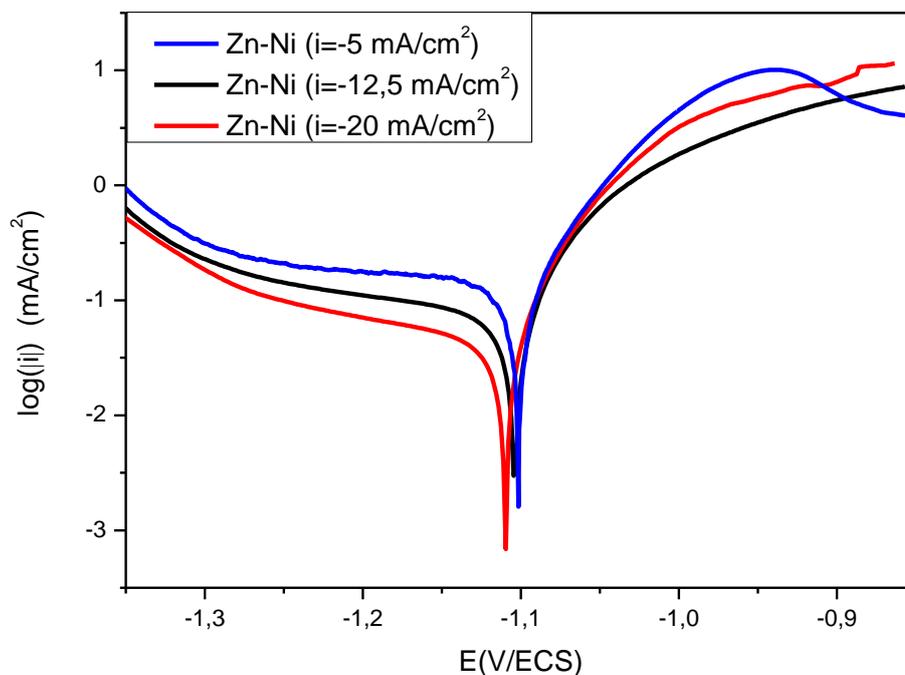


Figure III.12 : Courbes de Tafel des dépôts d'alliage Zn-Ni élaborés à différentes densités de courant (-5, -12.5 et -20 mA/cm^2) après 30 minutes d'immersion dans un milieu NaCl 3,5%.

Une deuxième étude a été aussi réalisée pour examiner l'effet de la densité de courant sur la tenue à la corrosion des dépôts d'alliages élaborés. Les courbes de polarisation obtenues pour l'alliage Zn-Ni élaborés à -5, -12.5 et -20 mA/cm², après immersion pendant 30 minutes dans une solution corrosive NaCl 3,5% ont été enregistrées avec une vitesse de balayage de 1 mV/s et sont présentées sur la **figure III.12**. Les valeurs des différents paramètres électrochimiques extraites par la méthode des droites de Tafel sont résumées dans le **Tableau III.3**. Les résultats obtenus montrent que la densité du courant de corrosion i_{corr} diminue avec l'augmentation du courant de dépôt. Ainsi i_{cor} diminue de 129,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour -5mA/cm² à 40,9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour -20mA/cm² [11].

Tableau III.3 : Valeurs des paramètres de corrosion dans un milieu NaCl 3,5% obtenus à partir des courbes de Tafel des dépôts d'alliage Zn-Ni élaborés à différentes densités de courant (-5, -12,5 et -20 mA/cm²).

	i (mA/cm ²)	E_{cor} (mV/ECS)	I_{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p (ohm.cm ²)
Alliage Zn-Ni	-5	-1101	129,8	137.5
	-12.5	-1103	72,7	232.9
	-20	-1109	40,9	354.3

III.4.3. Diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Le comportement à la corrosion des dépôts élaborés à partir de leurs bains sulfate respectifs par la méthode intensiostatique aux densités de courant (-5, -12.5 et -20 mA/cm²), pendant une durée de 10 minutes aux conditions choisies : pH=3,5 et t=35 °C, a été aussi étudié par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) après leur immersion pendant 30 minutes dans une solution de NaCl 3,5%. Les diagrammes de SIE ont été tracés dans le but de déterminer les valeurs des paramètres électrochimiques de l'interface dépôt/solution corrosive NaCl 3,5 %. La tension sinusoïdale surimposée au potentiel d'abandon a une amplitude de 10 mV et une fréquence comprise entre 100 kHz et 10 mHz.

Pour le dépôt de Ni élaboré à la densité de courant -12,5 mA/cm² ainsi que pour le substrat, les diagrammes de Nyquist de la **figure III.13 (haut)** obtenus après 30 minutes d'immersion dans une solution NaCl 3,5% montrent la présence d'un seul demi-cercle aplati correspondant aux processus de transfert de charge à travers la double couche et associé aux réactions de corrosion. Afin de déterminer les paramètres électrochimiques exacts de l'interface, les diagrammes obtenus ont été modélisé par un circuit électrique équivalent (CEE1)

(figure III.14). Le circuit CEE1 est constitué d'une résistance R_s liée à la résistance de l'électrolyte, d'une résistance R_{tc} , liée à la résistance de transfert de charge de la réaction de corrosion, connectée en parallèle avec un élément à phase constante (CPE), qui permet de considérer l'interface électrochimique avec des propriétés capacitives non idéales.

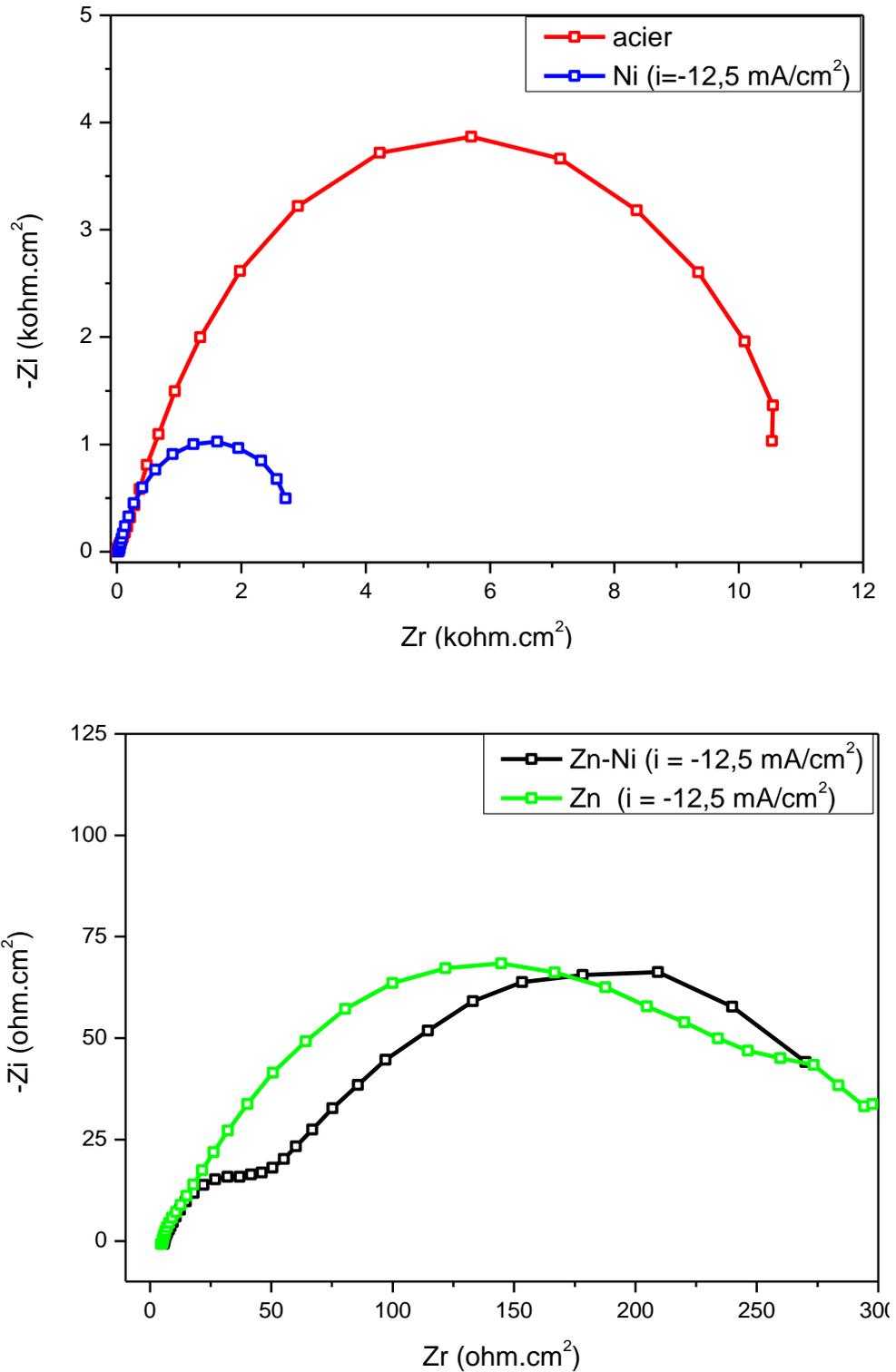


Figure III.13 : Courbes de SIE de l'acier et dépôt de Ni (haut) ; dépôts de Zn et d'alliage Zn-Ni (bas) élaborés a $i=-12.5$ mA/cm² après 30 minutes d'immersion dans une solution NaCl 3,5%.

Pour les dépôts de Zn et d'alliage Zn-Ni élaborés à la densité de courant $i=-12,5$ mA/cm², les diagrammes de Nyquist obtenus après 30 minutes d'immersion dans une solution NaCl 3,5% sont présentés dans la figure III.13 (bas) et la modélisation des diagrammes a été réalisée en utilisant le CEE2 de la figure III.14. Le CEE2 est constitué d'un circuit identique au CEE1 relatif à la double couche imbriquée dans un circuit plus externe comportant aussi un élément de résistance (R_f) et un élément à phase constante (CPE_f) correspondant à la couche poreuse du dépôt (film) [12,13].

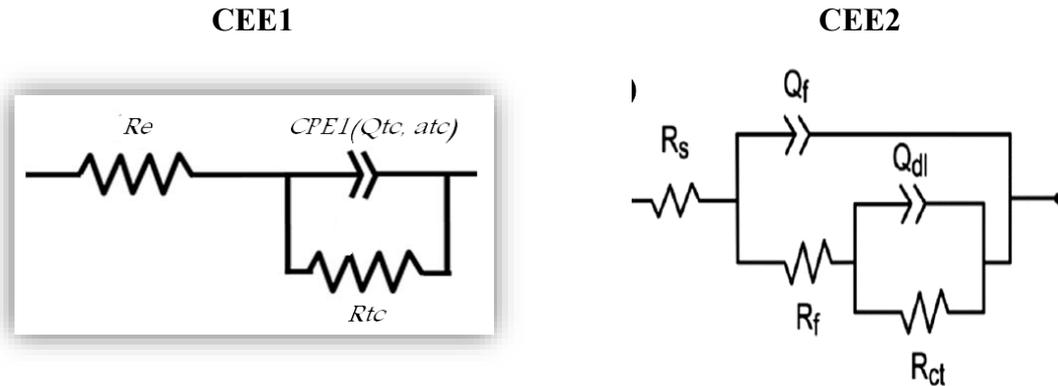


Figure III.14 : Circuits électriques équivalents CEE1 (à gauche) et CEE2 (à droite).

Les tableaux III.4 et 5 résument les paramètres de SIE obtenus. On remarque que pour la densité de courant $i=-12,5$ mA/cm², le dépôt de nickel présente une R_{tc} (ou R_p) très élevée de 3054 $\Omega.cm^2$. L'alliage Zn-Ni montre une résistance de polarisation ($R_p=R_{tc}+R_f=302$ $\Omega.cm^2$) très légèrement supérieure à celle du zinc ($R_p=R_{tc}+R_f=298$ $\Omega.cm^2$). Cette amélioration de la R_{tc} de l'alliage est attribuée à son enrichissement en Ni plus noble.

Tableau III.4 : Valeurs des paramètres de corrosion dans une solution NaCl 3,5% obtenus à partir des courbes de SIE du substrat et du dépôt de Ni élaboré à $i=-12.5$ mA/cm².

	R_s $\Omega.cm^2$	Q_{tc} $F.s^{(a-1)} 10^3$	atc -	C_{dl} $F 10^3$	R_{tc} $\Omega.cm^2$
Nickel	4,9	0,63	0,75	0,79	3054
Acier	5,1	0,09	0,73	0,09	11508

Tableau III.5 : Valeurs des paramètres de corrosion dans une solution NaCl 3,5% obtenus à partir des courbes de SIE des dépôts de Zn et alliage Zn-Ni élaborés à $i=-12.5$ mA/cm².

$i=12,5$ mA/cm ²	R_s $(\Omega.cm^2)$	Q_{tc} $F.s^{(a-1)} 10^3$	atc -	C_{dl} $F 10^3$	R_{ct} $(\Omega.cm^2)$	Q_f $F.s^{(a-1)} 10^3$	af -	R_f $\Omega.cm^2$	R_p $\Omega.cm^2$
Zn	5,8	1,12	0,55	0,46	292,2	0,015	1	5,7	297,9
Zn-Ni	5,7	6,63	0,63	8,92	251,4	0,45	0,66	50,6	302,0

III.5. Dissolution anodique

Les techniques électrochimiques sont utilisées pour caractériser les processus électrochimiques ainsi que les produits (dépôts). Dans certaines conditions, la dissolution des dépôts élaborés par la technique de voltammétrie linéaire donne une estimation convenable des phases et des compositions chimiques, des propriétés d'équilibre de plusieurs phases et de rendement en courant [14,15]. Les expériences de dissolution anodique par voltammétrie linéaire ont été réalisées juste après l'élaboration des dépôts de Zn, Ni et d'alliage Zn-Ni dans leurs bains sulfate respectifs et ont été effectuées dans une solution de dissolution séparée contenant 0.5M Na₂SO₄ et le complexant EDTANa₂ (0.05M). Le potentiel est balayé dans le sens positif de -1.2 jusqu'à 0.25 V/ECS à une vitesse $v_b = 5$ mV/s (**Figure III.15**).

La courbe de dissolution du zinc montre un pic d'oxydation du zinc déposé situé à -0,75 V/ECS. La courbe de dissolution du nickel montre un pic d'oxydation du nickel déposé situé à 0 V/ECS [16]. Les courbes obtenues montrent que la densité de courant imposée possède une grande influence sur la nature des dépôts d'alliage Zn-Ni. Pour $i = -5$ mA/cm², la courbe de dissolution de l'alliage montre 2 pics anodiques : (A) situé à -0.2 V/ECS et (B) à -0.45 V/ECS. Pour $i = -12,5$ mA/cm², la courbe de dissolution de l'alliage montre l'augmentation de l'intensité des 2 pics A et B ainsi que l'apparition de 2 nouveaux petits pics anodiques : (C) situé à -0.6 V/ECS et (D) à -0.8 V/ECS.

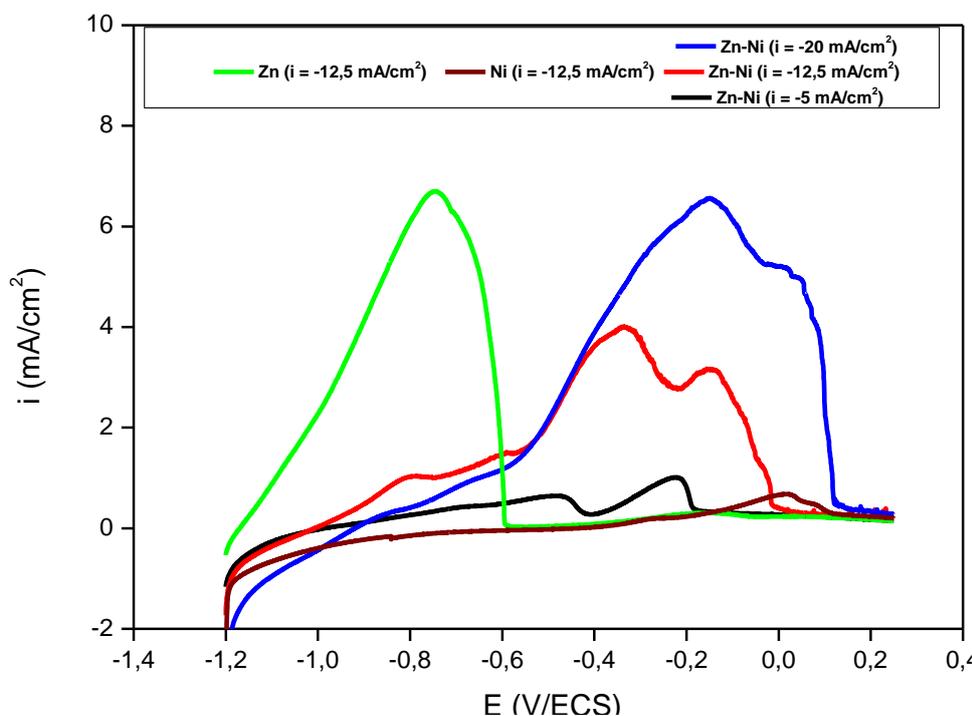


Figure III.15 : Courbes de dissolution par voltammétrie linéaire à $v_b = 5$ mV/s, des dépôts de Zn, Ni et d'alliage Zn-Ni, élaborés à différentes densités de courants (-5, -12.5 et -20 mA/cm²) pendant 1 minute, dans une solution EDTANa₂ (0,05M) + Na₂SO₄ (0,5M).

Ces pics sont attribués à l'oxydation des différentes phases qui composent l'alliage élaboré dans les conditions de travail. Le nombre de phases présentes varie avec la densité de courant imposé. Pour une $i = -5 \text{ mA/cm}^2$, l'alliage élaboré est composé de 2 phases majoritaires (phases γ et δ) alors que pour une densité plus élevée, $i = -12,5 \text{ mA/cm}^2$, l'alliage obtenu est composé des 2 phases majoritaires précédentes en plus de 2 autres phases minoritaires.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ce travail a été l'élaboration, par électrodéposition sur un acier, des revêtements de Zn et d'alliage Zn-Ni à partir d'un bain sulfate ainsi que l'étude de leur comportement en corrosion dans une solution agressive NaCl 3,5%. Les résultats obtenus ont permis de dégager les conclusions suivantes :

- Le choix du pH du milieu lors de l'élaboration des dépôts est essentiel pour éviter la déposition des hydroxydes et pour contrôler l'évolution d'hydrogène. Cette réaction concurrente réduit considérablement le rendement du processus de l'électrodéposition. Les calculs du rendement en courant (Rc%) ont montré que le pH optimal est 3,50.
- Le principal mécanisme de protection de l'acier contre la corrosion par des revêtements de Zn et Zn-Ni qui peut être suggéré est la protection sacrificielle. Ce résultat est conclu à partir de valeurs E_{ocp} (-1,05 V/ECS) plus négatives que celles de l'acier (-0,4 V/ECS).
- L'effet de la densité de courant d'élaboration sur le comportement électrochimique des dépôts de Zn et d'alliage Zn-Ni vis-à-vis de la corrosion dans le milieu NaCl 3,5% a été étudié à l'aide des techniques électrochimiques (suivi du potentiel libre en fonction temps, courbes intensité-potentiel, courbes d'impédance). Les résultats ont montré que l'alliage possède une résistance améliorée à la corrosion, supérieure à celle du zinc seul. D'après les courbes de Tafel, l'alliage présente une icor ($72,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) inférieure à celle du zinc pur ($83,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). D'après les courbes d'impédance, l'alliage présente une R_p ($302,0 \Omega \cdot \text{cm}^2$) supérieure à celle du zinc pur ($297,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Pour l'alliage Zn-Ni, cette amélioration diminue avec l'augmentation de la densité de courant d'élaboration.
- La dissolution anodique du dépôt d'alliage par voltammétrie linéaire s'est révélée être une méthode intéressante et simple pour détecter le nombre, la nature des phases qui le composent ainsi que leurs proportions relatives. L'alliage élaboré dans ce travail montre l'existence de deux phases principales (γ et δ).

Les perspectives de ce travail sont très nombreuses, voir illimitées. Elles concernent l'étude de l'effet des autres paramètres : température, composition des bains, nature du substrat, nature du métal à déposer, additifs, agitation du bain, influence des phases, etc.

Références Bibliographiques

- [1] J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan, *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, New York (1993) P833.
- [2] A. Gomes, M. I. da Silva Pereira, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 863.
- [3] F. Elkhatabi, M. Sarret, C. Muller, *J. Electroanal. Chem.* 404 (1996) 45.
- [4] S. Swathirajaan, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 671.
- [5] O. Hammami, L. Dhouibi, E. Triki, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2863.
- [6] Southampton Electrochemistry Group, T.J. Kemp (Ed.) in, "Instrumental Methods in Electrochemistry", Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK (1985) Chapter 9.
- [7] K.Y. Sasaki, J.B. Talbot, *J. Electrochim. Soc.* 147 (2000) 189.
- [8] J. MULLER, thèse de Doctorat, Université Paris Est 2010 (France).
- [9] Azizi. F et Kahoul. A, "Electrodeposition and corrosion behaviour of Zn–Co coating produced from a sulphate bath". *Transactions of the IMF*, 2016, vol. 94, no 1, p. 43-48.
- [10] M. G. Hosseini, H. Ashassi-sorkhabi, et H. A. Y. Ghiasvand, "Electrochemical studies of Zn-Ni alloy coatings from non-cyanide alkaline bath containing tartrate as complexing agent". *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, no 13, p. 2897-2904.
- [11] Bhat, Ramesh S., Venkatakrishna, K., et Hegde, A. Chitharanjan. "Surface Structure and Electrochemical Behavior of Zinc-Nickel Anti-Corrosive Coating". *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, 2023, vol. 15, no 2.
- [12] J.B. Jorcin, M.E. Orazem, N. Pebère, B. Tribollet, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1473.
- [13] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, J.
- [14] V.D. Jovič, R.M. Zejnilović, A.R. Despič, J.S. Stevanović, *J. Appl. Electrochem.*, 18 (1988) 511.
- [15] V.O. Jovič, A.R. Despič, J.S. Stevanović, S. Spaič, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 1093.
- [16] F. Hayet, "Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Ni" Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif 1 (Algérie), 2018.

Résumé

Ce travail a été consacré à l'étude de l'électrodéposition de Zn, Ni et alliage Zn-Ni au moyen de la voltammétrie cyclique, chronopotentiométrie et dissolution par voltammétrie anodique. Les dépôts ont été élaborés à partir de leur bains sulfate a pH=3,50 par chronopotentiométrie aux densités de courants 5, 12,5 et 20 mA/cm². Le comportement à la corrosion des dépôts dans le milieu chlorure NaCl 3,5% a été examiné par les courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats ont révélé que les revêtements d'alliage Zn-Ni ont une densité de courant de corrosion inférieure à celle du zinc pur. La résistance à la corrosion des alliages obtenus croît avec l'augmentation des densités de courant cathodiques utilisés dans leur élaboration.

Mots clés : Electrodeposition, alliages Zn-Ni, chronopotentiométrie, résistance à la corrosion.

Summary

This work was devoted to the study of the electrodeposition of Zn, Ni and Zn-Ni alloy using cyclic voltammetry, chronopotentiometry and anodic stripping voltammetry. The deposits were produced from their sulfate baths at pH=3.5 by chronopotentiometry at current densities 5, 12.5 and 20 mA/cm². The corrosion behavior of the deposits in the 3.5% NaCl chloride medium was examined by polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results revealed that Zn-Ni alloy coatings have lower corrosion current density than pure zinc. The corrosion resistance of the alloys obtained increases with the increase in the cathodic current densities used in their production.

Key words: Electrodeposition, Zn-Ni alloys, chronopotentiometry, corrosion resistance.

ملخص

خصص هذا العمل لدراسة الترسيب الكهربائي لمعدني Zn و Ni ولسبائك Zn-Ni باستخدام قياس الجهد الدوري، وقياس الجهد الزمني، والنوبان الأنودي تم إنتاج الرواسب من حمامات الكبريتات عند درجة الحموضة = 3.50 بواسطة قياس الجهد الزمني عند كثافات التيار التالية 5 و 12.5 و 20 مللي أمبير / سم². تم فحص سلوك التآكل للرواسب في وسط كلور الصوديوم 3.5% بواسطة منحنيات الاستقطاب ومطياف المعاوقة الكهروكيميائية (EIS). أظهرت النتائج أن طلاءات سبائك Zn-Ni لها كثافة تيار تآكل أقل من الزنك النقي. تزداد مقاومة التآكل للسبائك التي يتم الحصول عليها مع زيادة كثافات التيار المستخدمة في إنتاجها.

الكلمات المفتاحية: الترسيب الكهربائي، سبائك الزنك والنيكل، قياس الجهد الزمني، مقاومة التآكل.