

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider-Biskra
Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie
Département des sciences de la matière
Filière de chimie



جامعة محمد خيضر بسكرة

Thèse

pour obtenir

le diplôme de doctorat en sciences

Option : **Sciences des matériaux**

intitulée :

***L'EFFET DE LA CONCENTRATION DE Cr SUR
L'ELECTRODEPOSITION D'UN DEPOT COMPOSITE
Zn-Co-Cr.***

Présentée par : Louiza TAHRAOUI

Soutenue publiquement le 23 / 09 / 2021 devant la commission d'examen :

Président	Mr.	Saïd BENRAMACHE	Professeur	Université de Biskra
Rapporteur	Mme.	Malika DIAFI	Professeur	Université de Biskra
Examineur	Mr.	Omar BENMYA	Professeur	Université d'El Oued
Examineur	Mr.	Salah Eddine LAOUINI	M.C.A	Université d'El Oued

DEDICACES

Je dédie modestement ce travail à :

Mes parents particulièrement mon père,

Tous mes enseignants,

*Tous ceux qui ont participé de près ou de loin afin de
réaliser cette recherche scientifique.*

Remerciements

Cette thèse présente des travaux de recherche effectués au sein du Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications (LPCMA), Département des sciences de la matière, Université Mohamed khider, Biskra.

Je tiens tout d'abord à remercier sincèrement, et particulièrement, ma directrice de thèse, Madame Malika DIAFI, professeur de l'université Mohamed khider, Biskra, d'avoir bien voulu assurer la direction de cette thèse, de l'avoir encadrée, pour sa disponibilité et ses soutiens précieux. Je la remercie aussi pour sa large contribution dans la concrétisation de cette thèse.

Je remercie également monsieur le professeur Abdelouahad CHALA, directeur du Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications, de m'avoir bien accueillie au sein de laboratoire en 2017 et me permis de réaliser mes travaux dans les meilleures conditions.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail, qui se sont déplacé pour cette soutenance, qui ont passé beaucoup de temps à lire le manuscrit et évaluer ce travail :

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Said BENRAMACHE, Professeur à l'université de Biskra pour avoir accepté de présider ce jury.

Mes vifs remerciements à Monsieur Salah eddine LAOUINI, Maître de Conférences à l'université d'El-oued qui a bien voulu s'intéresser à ce travail. Je le remercie d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Que Monsieur Omar BENMYA, Professeur à l'université d'El-oued, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie tous particulièrement aussi Monsieur Abderrahmane GANNA, chercheur doctorant de l'équipe de laboratoire LPCMA, qui m'a aidée de nombreuses fois lors de diverses manipulations expérimentales.

Je voudrais également exprimer mes remerciements aux ingénieurs et techniciens de laboratoire LPCMA, pour m'avoir facilité de réaliser les analyses structurales par diffraction des rayons X et morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB).

Mes remerciements s'adressent à tout le personnel du laboratoire pédagogique de chimie et laboratoire pédagogique de physique au sein de la faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie. Ainsi que je tiens mes remerciements au personnel de laboratoire de chimie industriel de la faculté des sciences et de technologie à l'université Mohammed Khider de Biskra.

Je remercie chaleureusement mes parents plus particulièrement mon père, qui m'a toujours aidé et encouragé.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la concrétisation de cette thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Références bibliographiques	5

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE A

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

I.1.1. Introduction	6
I.1.2. Définition de corrosion	6
I.1.3. Types de corrosion	7
I.1.3.1. Corrosion chimique	7
I.1.3.2. Corrosion électrochimique	7
I.1.3.3. Corrosion bactérienne	8
I.1.4. Aspect morphologique de corrosion	8
I.1.5. Thermodynamique de réaction de corrosion	11
I.1.6. Vitesse de réaction de corrosion	11
I.1.7. Facteurs de corrosion	12
I.1.8. Effets de la corrosion	13
I.1.9. Moyens de protection contre la corrosion	13
I.1.9.1. Protection par revêtements métalliques	14
I.1.9.1.1. Revêtements électrolytiques	14
I.1.9.1.1.1. Types de revêtements électrolytiques	15
I.1.9.1.1.1.1. Revêtement anodique	15
I.1.9.1.1.1.2. Revêtement cathodique	16

PARTIE B

Généralités sur l'électrodéposition

I.2.1. Introduction	17
I.2.2. Principe de l'électrodéposition	18
I.2.3. Double couche électrochimique	18
I.2.4. Modèles de double couche	19
I.2.4.1. Modèle de Helmholtz	19
I.2.4.2. Modèle de Gouy et Chapman	20
I.2.4.3. Modèle de Stern	21
I.2.5. Cinétique de l'électrodéposition	22
I.2.5.1. Transfert de charge : relation de Butler-Volmer	25
I.2.5.2. Influence du transfert de matière	26
I.2.5.3. Autres réactions intervenant au niveau de l'électrode	27
I.2.5.4. Adsorption et diffusion en surface	28
I.2.6. Influence des divers facteurs sur l'électrodéposition	29
I.2.6.1. Nature du métal à déposer	30
I.2.6.2. Influence de la concentration des espèces électroactives	31
I.2.6.3. Influence des additifs	31
I.2.6.4. Conductibilité de l'électrolyte	31
I.2.6.5. pH du bain	32
I.2.6.6. Densité de courant	32
I.2.6.7. Température	32
I.2.6.8. Agitation	32
I.2.6.9. Nature et état de surface du substrat	33
I.2.6.9.1. Préparation de surface	33
I.2.6.9.1.1. Polissage	33
I.2.6.9.1.1.1. Polissage mécanique	33
I.2.6.9.1.1.2. Polissage électrochimique	34

I.2.6.9.1.2. Dégraissage	34
I.2.6.9.1.2.1. Dégraissage chimique	34
I.2.6.9.1.2.2. Dégraissage électrochimique	35
I.2.6.9.1.3. Décapage	35
I.2.6.9.1.4. Rinçage	35
I.2.7. Avantages de l'électrodéposition	36
I.2.8. Electrodéposition d'alliage	36
I.2.8.1. Généralités sur l'électrodéposition d'alliage	36
I.2.8.2. Condition de codéposition	36
I.2.8.3. Types de codéposition	37
I.2.8.3.1. Codéposition régulière	38
I.2.8.3.2. Codéposition irrégulière	38
I.2.8.3.3. Codéposition à l'équilibre	38
I.2.8.3.4. Codéposition anormale	38
I.2.8.3.5. Codéposition induite	38
I.2.8.4. Codéposition et comportement à la corrosion des dépôts d'alliages Zn-M	39
I.2.8.4.1. Codéposition de l'alliage Zn-Co	39
I.2.8.4.1.1. Propriétés et applications du cobalt	39
I.2.8.4.1.2. Codéposition de l'alliage Zn-Co sur l'acier	40
I.2.8.4.2. Propriétés anticorrosives des dépôts d'alliages Zn-Co	42
I. Conclusion	44
Références bibliographiques	45

CHAPITRE II
METHODES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES D'ANALYSES

II.1. Introduction	50
II.2. Electrodéposition des métaux	50
II.3. Produits chimiques utilisés	52
II.4. Matériels utilisés	52

II.5. Matériaux utilisés	53
II.5.1. Substrat en acier doux	53
II.6. Procédure expérimentale	54
II.6.1. Préparation de la surface	54
II.6.1.1. Polissage mécanique	54
II.6.1.2. Dégraissage électrolytique	54
II.6.1.3. Décapage chimique	55
II.6.1.4. Rinçage	55
II.6.2. Bain électrolytique	56
II.6.2.1. Bain de Zincage	56
II.6.2.2. Bain de codéposition de Zn-Co	57
II.6.2.2.1. Types de bains de codéposition de l'alliage Zn-Co	57
II.6.2.2.2. Influence des paramètres principaux	58
II.6.2.2.2.1. Effet de la concentration	58
II.6.2.2.2.2. Influence du pH	58
II.6.2.2.2.3. Influence de la densité de courant	58
II.6.2.2.2.4. Influence des additifs	59
II.6.2.2.3. Codéposition de Zn-Co	59
II.6.2.3. Bain de codéposition de Zn-Cr	60
II.6.2.4. Bain de l'électrodéposition de Zn-Co-Cr	60
II.6.3. Dispositif expérimental	61
II.6.4. Caractérisation de revêtements électrodéposés	62
II.6.4.1. Diffraction des rayons X	62
II.6.4.2. Microscopie électronique à balayage	69
II.6.4.3. Microdureté Vickers	70
II.6.4.4. Mesures électrochimiques	72
II.6.4.4.1. Tests de polarisation	73
II.6.4.4.2. Spectroscopies d'impédance électrochimique	74
II. Conclusion	75
Références bibliographiques	76

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSIONS

III.1. Introduction	78
III.2. Caractérisation des dépôts composites binaires Zn-Co	78
III.2.1. Adhérence	78
III.2.2. Analyse par Diffraction des rayons X	78
III.2.3. Morphologie des couches électrodéposées Zn-Co	82
III.2.4. Microdureté	83
III.2.5. Etude du comportement à la corrosion par piqûre des revêtements	85
III.2.5.1. Courbes de polarisation de Tafel	86
III.2.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	87
III.3. Caractérisation des dépôts composites binaires Zn-Cr	90
III.3.1. Adhérence	90
III.3.2. Analyse par Diffraction des rayons X	90
III.3.3. Morphologie des couches électrodéposées Zn-Cr	92
III.3.4. Microdureté	93
III.3.5. Etude du comportement à la corrosion par piqûre des revêtements	94
III.3.5.1. Courbes de polarisation de Tafel	94
III.4. Caractérisation des dépôts composites ternaires Zn-Co-Cr	95
III.4.1. Adhérence	95
III.4.2. Analyse par Diffraction des rayons X	95
III.4.3. Morphologie des couches minces électrodéposées Zn-Co-Cr	98
III.4.4. Microdureté	99
III.4.5. Etude du comportement à la corrosion par piqûre des revêtements	99
III.4.5.1. Courbes de polarisation de Tafel	99
Références bibliographiques	102
CONCLUSION GENERALE	105

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1.1 : <i>les différentes formes de corrosion</i>	10
Figure I.1.2 : <i>Niveaux d'énergie traduisant le passage d'une mole de métal en solution</i> . . .	11
Figure I.1.3 : <i>Revêtement anodique (cas de Zn sur l'acier)</i>	16
Figure I.1.4 : <i>Revêtement cathodique (cas de Cr sur l'acier)</i>	16
Figure I.2.1 : <i>Modèle de la double couche électronique d'après Helmholtz</i>	20
Figure I.2.2 : <i>Modèle de la double couche électronique d'après Gouy</i>	21
Figure I.2.3 : <i>Modèle de la double couche électronique d'après Stern</i>	22
Figure I.2.4 : <i>Différentes étapes d'une réaction électrochimique</i>	23
Figure I.2.5 : <i>Les quatre zones dans la relation générale courant-potentiel et relation de Botler-Volmer</i>	25
Figure I.2.6 : <i>Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse</i>	26
Figure I.2.7 : <i>Etapes élémentaires lors de l'électrocrystallisation électrochimique</i>	29

CHAPITRE II

Figure II.1 : <i>Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse</i>	51
Figure II.2 : <i>Les différents matériels utilisés</i>	52
Figure II.3 : <i>Un substrat en acier (électrode de travail) revêtu</i>	53
Figure II.4 : <i>Montage de dégraissage électrolytique</i>	55
Figure II.5 : <i>Montage de décapage chimique</i>	55
Figure II.6 : <i>Dispositif expérimental de l'électrodéposition de zinc pur</i>	62
Figure II.7 : <i>Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)</i>	64
Figure II.8 : <i>Un diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano</i>	65
Figure II.9 : <i>Diffractomètre de type « D8 Advance-Brucker »</i>	66
Figure II.10 : <i>Le pic de Bragg</i>	67
Figure II.11 : <i>Un déplacement de pic dû à une contrainte</i>	68
Figure II.12 : <i>Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon solide</i>	69

Liste des figures

Figure II.13 : Microscopie électronique à balayage	70
Figure II.14 : Microduremètre	71
Figure II.15 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques	72
Figure II.16 : Détermination du courant i_{corr} et potentiel E_{corr} de corrosion par la méthode des droites de Tafel	73
Figure II.17 : Diagramme théorique de nyquist d'impédance pour une réaction avec transfert de charges	74

CHAPITRE III

Figure III.1 : Diffractogrammes pour le dépôt de Zn (E_1) et des alliages binaires Zn-Co électrodéposés (E_2 , E_3 , E_4) sur des substrats d'acier à partir des bains contenant différentes concentrations 0.05, 0.1, 0.15 M de Co^{2+}	79
Figure III.2: Variation de la taille des cristallites des dépôts Zn-Co en fonction de concentration de cobalt	81
Figure III.3 : Micrographies MEB des surfaces des échantillons des dépôts électrolytiques Zn (a) et Zn-Co (b, c, d) déposés sur des substrats en acier à partir des bains contenant différentes concentrations de cobalt bivalent (0.05, 0.1, 0.15 M)	82
Figure III.4 : Variation de la microdureté des dépôts Zn-Co en fonction de la concentration de cobalt dans les électrolytes	84
Figure III.5 : Courbes de polarisation anodique et cathodique obtenus, dans une solution NaCl (3 %), pour les dépôts Zn (E_1) et Zn-Co (E_2 , E_3 , E_4) déposés à partir des bains contenant différentes concentrations de Co^{2+} (0.05, 0.1, 0.15 M)	85
Figure III.6 : Diagrammes d'impédance des électrodépôts Zn pur (E_1) et Zn-Co (E_2 , E_3 , E_4), réalisés après l'immersion dans une solution de 3 % NaCl	88
Figure III.7 : Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface dépôt/électrolyte	89
Figure III.8 : Diffractogrammes de diffraction des rayons X pour les échantillons des alliages binaires Zn-Cr (E_5 , E_6 , E_7) obtenus, sur l'acier, avec différentes concentrations 10, 15, 20 g/l de chrome dans les bains d'électrolyse.	90

Figure III.9 : *Micrographies MEB des surfaces des échantillons des dépôts électrolytiques Zn-Cr (a, b, c) déposés sur des substrats en acier à partir des bains contenant différentes concentrations de chrome (10, 15, 20 g/l).* **92**

Figure III.10 : *Courbes de polarisation anodique et cathodique obtenus, dans une solution NaCl (3.5 %), pour les dépôts Zn-Cr déposés à partir des bains contenant différentes concentrations de chrome.* **94**

Figure III.11: *Diffractionogrammes de rayons X pour les échantillons des dépôts électrolytiques Zn-Co-Cr (E_8 , E_9 , E_{10} , E_{11}) obtenus, sur l'acier, avec différentes concentrations 5, 10, 15, 20 g/l de chrome dans les bains d'électrolyse.* **96**

Figure III.12 : *Micrographies MEB des surfaces des échantillons des dépôts électrolytiques Zn-Co-Cr (E_9 , E_{10} , E_{11}) déposés sur des substrats en acier à partir des bains contenant différentes concentrations de chrome (10, 15, 20 g/l)* **98**

Figure III.13 : *Courbes de polarisation anodique et cathodique obtenus, dans une solution NaCl (3,5 %), pour les dépôts Zn-Co et Zn-Co-Cr (E_9 , E_{10} , E_{11}) déposés à partir des bains contenant différentes concentrations de chrome (10, 15, 20 g/l)* **100**

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1.1: <i>Hétérogénéités conduisant à la corrosion localisée</i>	9
Tableau I.2.1: <i>Conditions influençant les caractéristiques des revêtements</i>	30

CHAPITRE II

Tableau II.1: <i>Composition chimique (mass %) de l'acier doux utilisé</i>	53
Tableau II.2: <i>Compositions chimiques de bain de sulfate pour l'électrodéposition de zinc.</i>	56
Tableau II.3: <i>Composition des bains pour l'élaboration de revêtements d'alliage Zn-Co</i> . .	57
Tableau II.4: <i>Compositions chimiques des bains de sulfate pour la codéposition de Zn-Co.</i>	60
Tableau II.5: <i>Compositions chimiques des bains de sulfate pour la codéposition de Zn-Cr.</i>	60
Tableau II.6: <i>Compositions chimiques des bains de sulfate pour la déposition de Zn-Co-Cr</i>	61

CHAPITRE III

Tableau III.1: <i>Taille des cristallites de Zn et Zn-Co calculées selon le modèle de Scherrer.</i>	81
Tableau III.2: <i>Valeurs de la microdureté de différents électrodépôts Zn et Zn-Co.</i>	84
Tableau III.3: <i>Paramètres électrochimiques obtenus par la technique potentiodynamique sur les dépôts Zn et Zn-Co dans une solution de NaCl (3 %)</i>	86
Tableau III.4: <i>Taille des cristallites de Zn-Cr calculées selon le modèle de Scherrer.</i>	92
Tableau III.5: <i>Valeurs de la microdureté de différents électrodépôts Zn-Cr.</i>	93
Tableau III.6 : <i>Paramètres électrochimiques des dépôts Zn-Cr dans une solution de NaCl.</i>	94
Tableau III.7: <i>Taille moyenne des cristallites de dépôts Zn-Co-Cr calculées selon le modèle de Scherrer</i>	97
Tableau III.8: <i>Valeurs de la microdureté de différentes couches électrodépôts Zn-Co-Cr.</i>	99
Tableau III.9: <i>Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation des dépôts Zn-Co-Cr dans une solution de NaCl (3.5 %)</i>	101

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'acier joue un rôle très important dans la vie quotidienne des hommes. Il est utilisé dans plusieurs domaines. Il est à l'origine de plusieurs révolutions scientifiques et industrielles grâce à ses propriétés. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale de cet acier. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux. Elle résulte d'interactions entre le matériau et son environnement. De ce fait, le développement de technologies de protection plus sûres, économiques et non nuisibles à l'environnement représente un nouveau défi pour le chercheur qui devra posséder des connaissances scientifiques approfondies dans le domaine de corrosion des métaux, il devra se familiariser avec les méthodes expérimentales modernes ainsi que les nouveaux matériaux.

Une des solutions les plus remarquables proposées est la fabrication de matériaux revêtus de films minces. Les propriétés d'un film déposé, par exemple sur une pièce métallique, peuvent être très différentes de celles du substrat pour répondre aux spécificités d'usage du couple revêtement-substrat. En conjuguant les propriétés volumiques du matériau de base, le substrat, et les propriétés de surface conférées par le revêtement, des solutions sont apportés à des problèmes aussi variés que l'augmentation de la durée de vie, l'amélioration de la résistance à l'usure ou à la corrosion en milieux agressifs ou à haute température ou l'amélioration du comportement au frottement, tout en maintenant les propriétés de base requises de la pièce massive. Le traitement ne se limite pas à la protection contre la corrosion et l'usure, mais s'élargit bien d'autres domaines, tels que l'élaboration de surfaces luminescentes, bactéricides, anti-adhésions, autonettoyantes, de hautes performances thermiques ou mécaniques, etc. L'application d'un revêtement de nature, de composition et de microstructure particulières sur une pièce de forme et de nature qui lui sont propres, avec un cahier des charges qui tient compte des contraintes thermiques, d'épaisseur et d'adhérence nécessite de disposer d'une large palette de techniques de dépôt pour satisfaire les nombreuses particularités, propres à chaque application. Ainsi, les techniques de dépôt de matériaux en couches minces, par voie chimique, physique ou électrochimique sont de plus en plus développées et variées.

Actuellement, le choix entre les nombreux techniques d'élaboration est lié principalement d'une part aux propriétés physiques (structurale, mécanique, magnétique, optique, etc.) du matériau obtenu, et d'autre part au coût et au temps de réalisation. L'électrodéposition se classe parmi les méthodes de choix pour la réalisation de ce type de matériaux, puisque elle offre plusieurs avantages par rapport aux autres techniques chimiques et physiques connues : la simplicité du montage expérimentale (faible coût investi), elle permet l'élaboration à la température ambiante. Avec une bonne optimisation des paramètres chimiques (bain chimique, concentration, additive, pH, etc.) et physiques (potentiel, densité de courant, temps de dépôt), on arrive à élaborer des films uniformes et homogènes sur des substrats de différentes géométries (petites ou grandes), allant du quelques nanomètres jusqu'au millimètre. Pour cela, il est nécessaire de connaître et de contrôler parfaitement les processus physicochimique se déroulant à l'interface métal-solution (électrode-électrolyte) ainsi que les cinétiques de réalisation.

L'électrodéposition est une approche intéressante pour les industriels car elle s'adapte bien aux applications à grande échelle et qui est bien établi dans l'industrie électronique et celle du traitement des métaux pour mieux développer de hautes performances des revêtements électrolytiques sacrificielles. Bien que les dépôts de zinc pur continuent à être largement utilisés pour la protection des métaux. Le zinc est un métal de plus en plus utilisé étant donné sa faible densité et ses bonnes propriétés mécaniques. Il est l'élément le plus électropositif parmi les métaux industriels. Lorsqu'il est utilisé comme revêtement, il se comporte comme une anode sacrificielle et protège le substrat contre la corrosion, à la recherche de nouveaux revêtements permettant d'assurer la garantie décennale contre la corrosion, l'effort de recherche-développement a porté sur la mise au point de codépôts à base de zinc plus performants que les revêtements de zinc pur. Dans la pratique et depuis 1970, les principales formulations d'électrolytes concernent les systèmes Zn-Ni, Zn-Co et Zn-Fe. Elles permettent d'élaborer des revêtements présentant une résistance à la corrosion comparable, voire supérieure, à celle de leur homologue en zinc pur. L'utilisation de codépôts Zn-Co est de plus en plus courante dans divers domaines et ne cesse de faire objet d'un intérêt croissant. L'électrodéposition de l'alliage Zn-Co est en effet, une activité industrielle très importante et a fait l'objet de plusieurs publications.

Les codépôts Zn-Co offre principalement une protection sacrificielle aux substrats en acier et par conséquent, pour des dépôts de mêmes épaisseurs en zinc et en alliage Zn-Co, le dépôt en alliage a la capacité de protéger l'acier pour une durée plus longue que le dépôt de zinc pur [1, 2]. L'électrodéposition de revêtement d'alliage Zn-Co avec environ 0.7 à 4 % en poids en Co présente une résistance à la corrosion de 5 à 6 fois plus élevée que le dépôt de zinc conventionnel [3, 4, 5]. Le pourcentage de présence de cobalt dans l'alliage reste un sujet d'étude [6, 7]. De leur part Lima-Neto et al. [8] ont étudié le comportement de l'alliage Zn-Co par rapport à la corrosion à partir d'un électrolyte acide. Ils ont trouvé que les revêtements élaborés avec un pourcentage de 1 à 18 at. % en Co confèrent au substrat une résistance maximale à la corrosion. Ramanauskas et al. montrent eux aussi que la présence des phases est en grande partie responsable de la résistance à la corrosion [9, 10].

La recherche de nouveaux revêtements de l'acier, dans ces dernières années, est un enjeu économique important. Cette recherche particulièrement orientée vers la préparation de revêtements performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, facilité de mise en œuvre et coût faible. Notons que très peu d'investigation a été entreprise sur les revêtements en alliage Zn-Co-Cr [11, 12]. Nous avons donc voulu pallier à ce manque en réalisant cette étude pour améliorer la performance anticorrosion des revêtements Zn-Co-Cr. Le système d'alliage Zn-Co-Cr reste l'un des systèmes utilisés pour la protection des matériaux contre la corrosion et leur structure dépend des conditions opératoires et principalement de la quantité de chrome contenu dans les dépôts. Un des objectifs de la présente recherche est d'élaborer des revêtements Zn-Co-Cr, sur le substrat métallique (acier doux), à différentes teneurs en Cr. Egalement, la caractérisation de ces revêtements par différents techniques sera abordée dans le cadre de ce travail de thèse. Ces revêtements peuvent atteindre des propriétés améliorées par rapport aux revêtements traditionnels [11, 12]. L'action de ces revêtements se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction anodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles. Le chrome Cr(III) a été utilisé en raison de sa grande résistance à la corrosion et de son respect de l'environnement.

Introduction générale

Cette thèse est subdivisée en trois chapitres et se présente de la manière suivante :

- Le premier chapitre est constitué d'une partie théorique donnant une présentation générale sur la corrosion et les moyens de protection et d'autre partie discute les notions de base de l'électrodéposition ainsi que les différents paramètres ayant une influence sur les propriétés des dépôts.
- Le deuxième chapitre est dédié aux différentes techniques expérimentales utilisées lors de nos travaux de thèse. En premier lieu, les méthodes de préparation des substrats et la technique d'élaboration de couches minces seront présentées. En second lieu, nous introduirons les différentes techniques d'analyse pour la caractérisation de ces couches comme : la diffraction de rayons X, la microscopie électronique à balayage, mesures de microdureté, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.
- Le troisième chapitre de la thèse a présenté l'ensemble des résultats obtenus accompagnés de leurs interprétations qui reste la base de tout travail de recherche. Dans cette étude, l'effet de concentrations de cobalt et de chrome dans les bains, sur les propriétés structurales, La microdureté et la résistance à la corrosion des revêtements d'alliages Zn-Co, Zn-Cr et Zn-Co-Cr ont été étudiées.

Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] W. Kautek, M. Sahre, W. Paatsch, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1151
- [2] R. Fratesi, G. Roventi, R. Giuliani, C. R. Tomachuk, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1088
- [3] N. Boshkova, K. N. Eliaz, E. Gileadi, and C. G. Vayenas, *Modern Aspects of Electrochemistry* 42 (2008) 191
- [4] N. Boshkov, K. Petrov, S. Vitkova, S. Nemska, G. Raichevsky, *Surf. Coat. Techno.* 157 (2002)
- [5] G. Barceló, J. García, M. Sarret, C. Müller, J. Pregonas, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 191
- [6] L. Felloni, R. Fratesi, E. Quadrini, G. Roventi, *J. Appl. Electrochem.* 7 (1987) 574
- [7] C. R. Tomachuk, C. M. A. Freire, M. Ballester, R. Fratesi, G. Roventi, *Surf. Coat. Techno.* 122 (1999) 6
- [8] P. De Lima-Neto, A. N. Correia, R. P. Colares, W. S. Araujo, *J. Braz. Chem. Soc.* 18 (2007) 1164
- [9] R. Ramanauskas, L. Gudavicitute, R. Juškėnas, *Chemija* 19 (2008) 7
- [10] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, “Electrochemical phase formation and growth” VHC Publisher, Weinheim (1996)
- [11] K. Matsudo, T. Adaniya, M. Ohmura, M. Ogawa., *Tetsu-to-Hagane* 66 (1980) 814
- [12] T. Adaniya, M. Ohmura, K. Matsudo, H. Naemura, *Plating and Surface Finishing* 68 (1981) 96

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie A

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

I.1.1. Introduction

L'importance considérable de la corrosion dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle) n'est plus à démontrer. Dans les pays industrialisés les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans le coût économique (gaspillage de matière première, énergie et temps) mais également dans les accidents que peut provoquer (sécurité public en jeu) ainsi que le mauvais impact sur l'environnement.

Cette partie donc est structurée de manière à assurer l'essentiel des connaissances sur le phénomène de corrosion et la protection des métaux avec beaucoup de simplicité. Il regroupe des connaissances sur le phénomène de corrosion (définition, type, causes, etc.) ainsi que sur les conditions thermodynamiques favorisant son déroulement et les paramètres qui gouvernent sa cinétique. Il présente également des connaissances de base sur les différentes techniques de protection contre ce phénomène de dégradation qui semblent utiles voir nécessaires pour une insertion professionnelle rassurante.

I.1.2. Définition de corrosion

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie attaquer. En effet, la corrosion est une attaque destructive plus ou moins rapide du matériau sous des actions différentes des milieux qui l'environnent. Les métaux et alliages sont particulièrement exposés en surface, principalement, mais aussi dans la masse par cavitation ou par corrosion intergranulaire. La corrosion se traduit par [1] :

- Une diminution de poids,
- Une altération de la place attaquée,
- Un affaiblissement des propriétés mécaniques.

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible car il détruit le matériau et réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Mais d'un autre point de vue la corrosion est un phénomène bien venu, voir souhaité, car elle détruit et élimine un nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion [2].

I.1.3. Types de corrosion

La corrosion est connue depuis longtemps, mais son étude scientifique a dû attendre les essais de Delarive, à l'université de Grenoble, et ceux de Faraday sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont alors découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique. Cependant, cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion, la corrosion sèche fait intervenir la réaction chimique du milieu extérieur directement sur le matériau, elle est typique de la corrosion par les gaz et se rencontre à haute température. Donc selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, on distingue généralement trois types de corrosion [2] :

I.1.3.1. Corrosion chimique

Elle correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse ou une phase liquide; dans le premier cas on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus ou moins protecteur. Les cas de corrosion chimique par une phase liquide et ne relevant pas de la corrosion électrochimique sont extrêmement rares; on peut cependant citer l'exemple de la réaction d'un métal avec un autre métal liquide comme lors de la formation d'un amalgame entre le mercure liquide et des métaux tels que le cuivre, le cadmium, etc.

I.1.3.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique, appelée encore corrosion humide, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes. La présence de sels dissous (NaCl) augmente les risques de corrosion par une plus grande différence de potentiel électrochimique.

Les métaux qui possèdent des potentiels négatifs se corrodent facilement, inversement ils résistent à la corrosion (métaux nobles).

La corrosion électrochimique fait appelle à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur (H_2O , O_2 , H_2 , etc.), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire. La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydo-réduction, dont :

- la réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction «anodique»,
- la réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction «cathodique».

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

I.1.3.3. Corrosion bactérienne

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (ex : production de H_2SO_4 par certains types de bactéries).

I.1.4. Aspect morphologique de corrosion

Le plus souvent, la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre visuel; on constate le phénomène par sa localisation ou par la modification de l'aspect extérieur de l'objet qu'il affecte. Aussi, les diverses formes de corrosion que l'on rencontre portent souvent un nom évocateur de la manière dont elles se manifestent.

La corrosion peut se produire sur toute la surface du matériau de manière uniforme; on parle alors de corrosion généralisée. L'attaque peut être très fortement ralentie lorsque des films d'oxyde protecteurs se développent à la surface du matériau, état que l'on qualifie de passivité.

Mais les matériaux à l'état passif peuvent alors être sujets à des attaques de corrosion localisée. Cette corrosion localisée n'affecte en général qu'une très faible part de la surface du matériau, le reste demeurant à l'état passif, c'est-à-dire pratiquement pas attaqué [3].

Cette attaque peut prendre différentes formes (corrosion par piqûres, corrosion intergranulaire, corrosion caverneuse, corrosion sous contraintes, etc.) [4] selon les mécanismes qui sont à son origine, mais est toujours liée à des hétérogénéités (Tableau I.1.1) :

- Des hétérogénéités du milieu environnant, lorsque des variations locales de la composition du milieu conduisent à des effets de couplage galvanique.
- Des hétérogénéités du matériau qui interviennent notamment dans le cas de corrosion galvanique lorsque deux matériaux aux caractéristiques différentes sont liés.
- Des hétérogénéités de l'interface intervenant dans le cas de corrosion par crevasses, filiforme, corrosion-érosion, cavitation-corrosion, corrosion-frottement.

Tableau I.1.1 : Hétérogénéités conduisant à la corrosion localisée.

Hétérogénéités dans le métal ou à sa surface	Site anodique du matériau
Différences de structure métallique.	Joint de grain, phases réactives (solutions solides, composés intermétalliques, etc.).
Différences dans l'état métallique liées aux traitements thermiques ou mécaniques.	Etat écroui / état recuit. Etat contraint / état non contraint.
Discontinuités dans les films ou couches d'oxyde ou dans des revêtements cathodiques / métal.	Zones exposées du métal au niveau des défauts de films passifs et revêtements cathodiques poreux.
Crevasses, dépôts ou configurations géométriques induisant des différences de concentrations en espèce réductible.	En général, sites au contact du milieu le moins riche en espèce réductible.
Métaux différents en contact (corrosion bimétallique).	Métal le plus actif potentiel (le moins noble) dans le milieu considéré.

Hétérogénéités de l'environnement	Site anodique du matériau
Différences dans l'aération ou dans la concentration des espèces réductibles.	Surface du métal au contact du milieu le moins riche.
Différences de température.	Métal au contact du milieu le plus chaud.
Différences de vitesse du fluide.	Métal au contact du milieu s'écoulant le plus vite.
Différences de pH ou de concentration saline.	Métal au contact du milieu le plus acide ou le plus concentré en sel.

On distingue ainsi les morphologies suivantes :

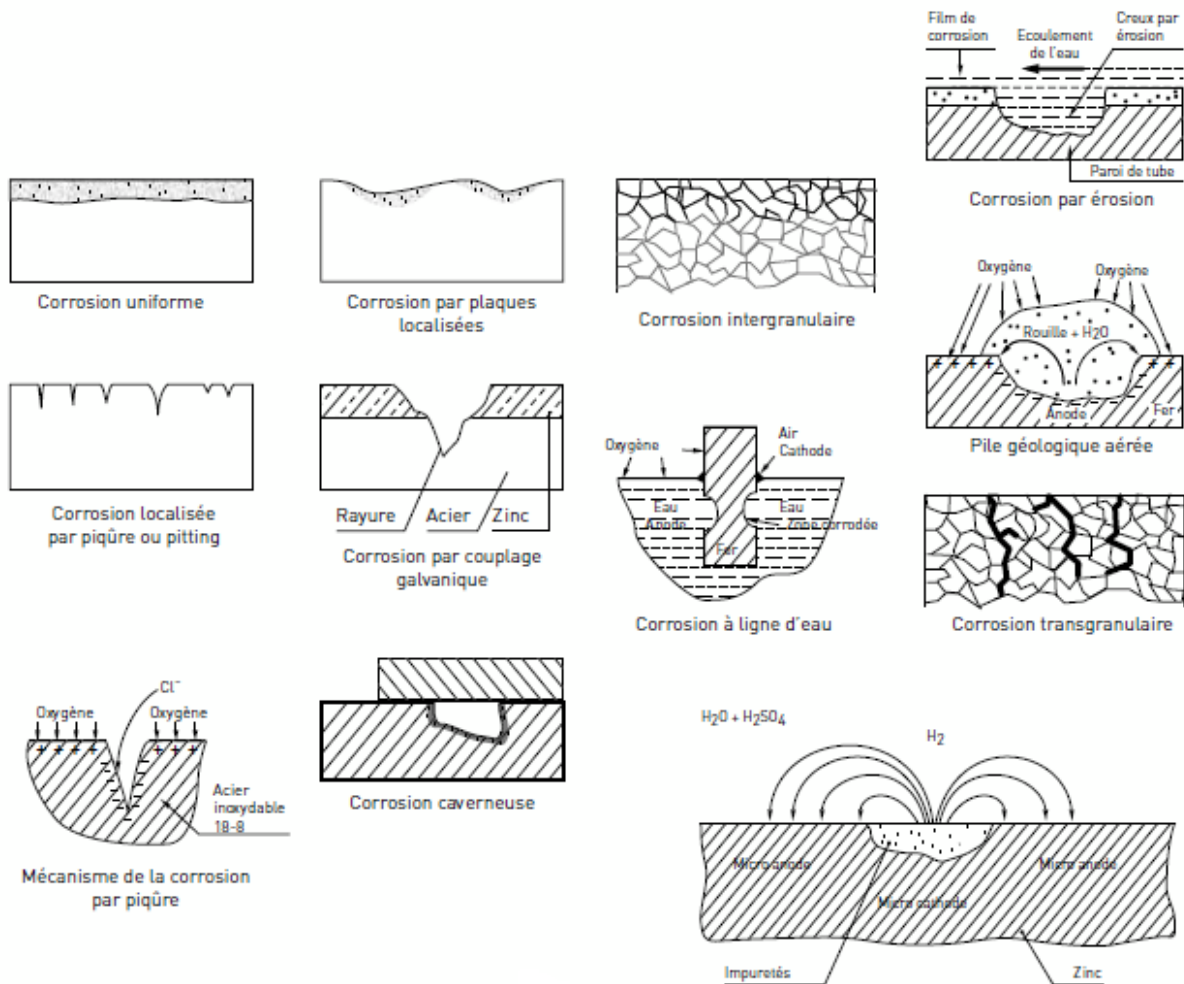


Figure I.1.1 : les différentes formes de corrosion [1].

I.1.5. Thermodynamique de réaction de corrosion

La thermodynamique est appliquée dans l'étude de la corrosion depuis plusieurs années. Cela se manifeste par l'étude des changements de l'énergie libre (ΔG) qui accompagne les réactions de corrosion. Donc, ΔG est la différence entre l'énergie libre du métal ($G_{C,M}$) et de son produit de corrosion ($G_{C,S}$). Le facteur le plus important de ΔG est son signe et non pas sa grandeur, puisque la corrosion est possible si $\Delta G < 0$ [5]. Soit M un métal en contact avec un solvant polaire tel que l'eau. Les atomes du métal doivent surmonter une barrière d'énergie avant de se passer vers la solution et pratiquement une énergie supplémentaire (ΔG^*) est demandée pour accomplir cette action (Figure I.1.2).

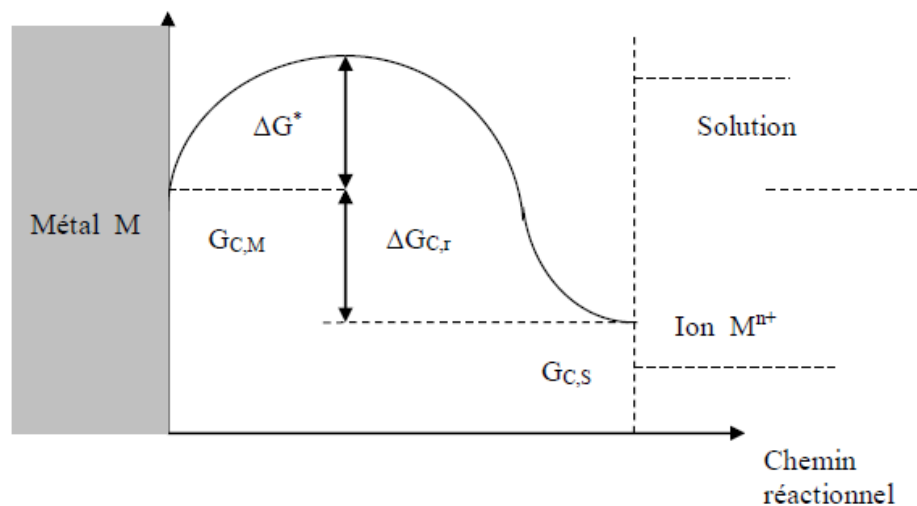


Figure I.1.2 : Niveaux d'énergie traduisant le passage d'une mole de métal en solution [6, 7, 8].

I.1.6. Vitesse de réaction de corrosion

La vitesse de corrosion, soit la vitesse à laquelle un matériau se dissout par suite d'une action chimique, constitue un important paramètre à cet égard. Elle renvoie à la perte d'épaisseur d'un matériau par unité de temps et de surface [9, 10]. La formule de la vitesse de corrosion est :

$$v_{corr} = \frac{KM}{St\rho}$$

Où M est la perte de masse après le temps d'exposée de l'échantillon, et K est une constante ($K = 87,6$). La vitesse s'exprime en millimètres par an (mm/an), M en milligrammes, ρ en grammes par centimètre cube, S en centimètre carrés, t en heurs. Dans la plupart des applications, une vitesse de corrosion inférieure à environ 0,50 mm/an est acceptable.

Dès lors qu'un courant électrique est associé à des réactions électrochimiques de corrosion, la vitesse de corrosion peut aussi s'exprimer en fonction de ce courant ou, plus précisément, de la densité de courant électrique (J), c'est-à-dire, le courant par unité de surface corrodée.

La vitesse de corrosion v_{corr} , ici en mol/dm².S, se calcule au moyen de l'équation suivante :

$$v_{corr} = \frac{J}{nF}$$

Où n est le nombre d'électrons associés à l'ionisation de chaque atome de métal et F est la constante de Faraday.

I .1.7. Facteurs de corrosion

Le phénomène de corrosion dépend d'un nombre de facteurs généralement en relation les uns avec les autres [11, 2]. Ces facteurs peuvent être d'origine interne ou externe, à savoir :

- *Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque* : T, P, pH, teneur en O₂, teneur en impuretés, etc.
- *Facteurs métallurgiques* : composition chimique du matériau (alliage métallique), traitements thermiques, etc.
- *Facteurs définissant les conditions d'emploi (du service)* : état de surface, forme des pièces, sollicitation, etc.
- *Facteurs dépendant du temps* : vieillissement, mode de diffusion d'oxygène ou d'autres gaz (CO₂), modification des revêtements protecteur (peintures).

I.1.8. Effets de la corrosion

Les conséquences de la corrosion sur le plan économique et social peuvent être résumées dans les points suivants :

* *Pertes directes* : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés [11, 2].

* *Pertes indirectes* : coûts des réparations et pertes de production (temps).

* *Mesures de protection* : inspections, entretiens, etc.

La diversité des coûts rend toute estimation des charges économiques dues à la corrosion difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants assez élevés.

I.1.9. Moyens de Protection contre la corrosion

Dans toute la littérature spécialisée en corrosion il existe des informations sur les moyens de protection contre la corrosion souvent mises en lumière par les chercheurs en ce domaine. La corrosion étant le résultat de l'action entre deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, l'atmosphère et la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ses effets en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires. En ce qui concerne la solution, il est la plupart du temps impossible de modifier sa nature, seule l'addition de faibles quantités d'un inhibiteur de corrosion pourra être faite. Il est en général plus facile d'agir sur la nature du métal, par exemple en utilisant un métal noble ou un alliage inerte chimiquement ou passif dans le milieu considéré. Cependant, dans les problèmes de protection contre la corrosion, le facteur économique ne peut être ignoré. L'utilisation de métaux nobles ou d'alliages constitue toujours une solution onéreuse. Une première méthode de protection très souvent utilisée consiste à construire les installations en alliage à bas prix et à les recouvrir d'un revêtement mince qui les isole du réactif corrosif. La seconde méthode consiste à modifier le processus électrochimique de corrosion en portant le métal à protéger à un potentiel pour lequel l'intensité du courant anodique est très faible ou nulle, c'est la protection électrochimique [12].

Nous nous intéressons plus particulièrement à la protection contre la corrosion par l'application des revêtements métalliques.

I.1.9.1. Protection par revêtements métalliques

Les revêtements métalliques, constitués par une couche d'un métal résistant à la corrosion dans le milieu considéré, apportent souvent une fonction mécanique supplémentaire, de type antiabrasion ou antifrottement. Les revêtements métalliques peuvent être élaborés à l'aide de procédés appartenant aux grandes familles suivantes : la projection thermique, les procédés physiques ou chimiques de dépôt à partir d'une phase gazeuse, la déposition chimique, l'immersion dans du métal liquide et l'électrodéposition [13].

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets. Le choix d'un matériau protecteur dépend de ses propriétés physicochimiques et essentiellement de sa tenue à la corrosion. L'adhérence, l'uniformité, l'épaisseur et suivant le cas de porosité sont les caractéristiques les plus importantes d'un revêtement métallique [14].

Nous décrivons brièvement la méthode des dépôts électrolytiques mise en œuvre dans ce travail.

I.1.9.1.1. Revêtements électrolytiques

Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal déposer ainsi que des agents complexant, des agents tampons ou des additifs visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence, etc.) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble) ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution [15].

L'électrodéposition est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à la déposition par voie électrolytique (Ni, Cr, Zn, Sn, Au, Ag, Pd, Pt, etc.). De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles. Par exemple, lors de la galvanisation de l'acier, on atteint des vitesses de dépôt de l'ordre de $1 \mu\text{m/s}$ sur des tôles se déplaçant dans l'électrolyte à une vitesse supérieure à 1 m/s . Les inconvénients majeurs de cette méthode sont l'importance de l'état de surface des pièces à revêtir et la nécessité d'avoir parfois recours à des sous couches [12].

I.1.9.1.1.1. Types de revêtements électrolytiques

Un revêtement joue un rôle de barrière physique qui isole le métal du milieu corrosif et prévient, en théorie, le passage des agents promoteurs de la corrosion (eau, ions, agents chimiques, etc.). Le choix des matériaux constitutifs des revêtements et la qualité de l'application jouent un rôle essentiel dans la réussite de ce type de protection.

Selon le comportement de revêtements électrolytiques à la corrosion par rapport au métal à protéger, nous distinguons deux types : anodique et cathodique. Ils sont dit cathodique ou anodique de fait de leur mécanisme de protection qui dépend de la position du métal de protection dans l'échelle des potentiels de dissolution.

I.1.9.1.1.1.1. Revêtement anodique (sacrificiel)

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) qui consiste à appliquer une couche de zinc sur la surface du métal. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente, donc dans ce type de revêtement l'épaisseur joue un rôle important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et $200 \mu\text{m}$ [16, 17].

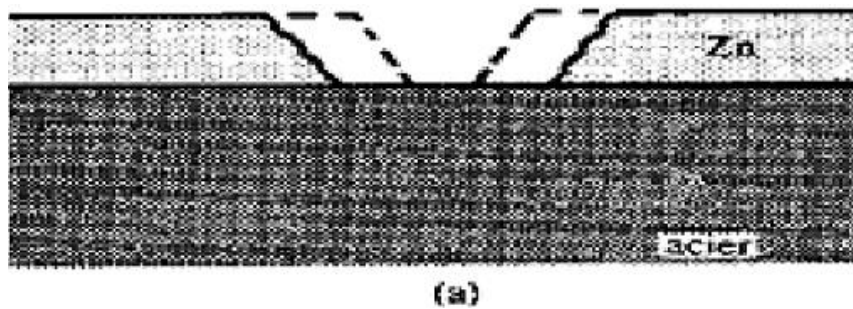


Figure I.1.3 : Revêtement anodique (cas de Zn sur l'acier).

I.1.9.1.1.2. Revêtement cathodique

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport petite surface anodique sur grande surface cathodique. Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial [18].

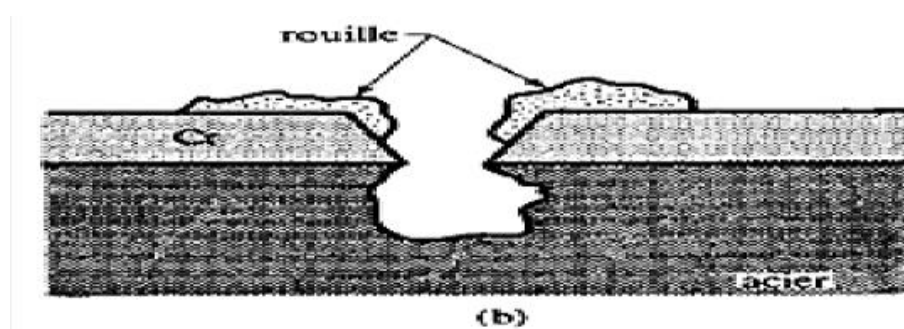


Figure I.1.4 : Revêtement cathodique (cas de Cr sur l'acier).

partie B

Généralités sur l'électrodéposition

I.2.1. Introduction

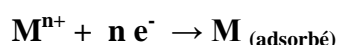
Parmi les moyens de protection anticorrosion de métaux, la modification de l'interface par élaboration d'un revêtement protecteur métallique ou organique, a souvent été et resté encore une solution retenue pour de nombreuses applications. Le choix d'un matériau protecteur dépend de ses propriétés physicochimiques et essentiellement de sa tenue à la corrosion. L'adhérence, l'uniformité, l'épaisseur et suivant le cas la porosité sont les caractéristiques les plus importantes d'un revêtement métallique. Ces paramètres sont en partie régis par le procédé de matériau utilisé. C'est pourquoi le choix de la technique d'élaboration des films a son importance pour la synthèse de dépôts cristallisés mais aussi en termes de reproductibilité des propriétés des films. Cependant, il existe de multiples techniques et système de dépôts de couches minces. On peut distinguer les techniques physiques, telles que l'évaporation ou la pulvérisation, des techniques chimiques, en phase vapeur ou liquide. Les techniques physiques nécessitent un équipement très lourd et des conditions de travail très particulières (le vide, la température du substrat, la vitesse de dépôt, etc.). Contrairement aux autres techniques d'élaboration, la voie électrochimique est facile à mettre en œuvre, avec un équipement moins coûteux et des résultats similaires à ceux élaborés par d'autres techniques. Par conséquent, nous avons choisi d'élaborer nos alliages, par voie électrochimique.

L'électrodéposition consiste à déposer une couche sur un substrat conducteur, à partir d'un bain électrolytique contenant les éléments désirés. Le dépôt se fait électrolytiquement soit à courant imposé, soit à potentiel imposé. La possibilité de contrôle apporté par le choix de la valeur du potentiel de dépôt, ainsi que le jeu sur la composition de la solution font espérer que l'on pourra aboutir à la production de couches de bonne qualité. Enfin, les matériaux précurseurs peuvent être purifiés par électrolyse et des couches uniformes et de grandes surfaces peuvent être obtenues [19].

L'électrodéposition des alliages a été développée pour la première fois dans les années 1840 presque au même temps que l'électrodéposition des métaux. En dépit de cette longue histoire, l'électrodéposition continue à attirer l'attention; la majorité des articles reliés aux dépôts électrolytiques publiés par Electrochemical Society concernent les alliages. Cet intérêt est relié à la grande gamme de propriétés physiques qu'on peut obtenir par variation de la composition du dépôt et des conditions de déposition [20].

I.2.2. Principe de l'électrodéposition

Le principe de l'électrodéposition est très simple, c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions redox (oxydoréduction), qui sont déclenchées par une source de courant. Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels. Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps l'élément critique de la cellule, il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique. L'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction [21] :



I.2.3. Double couche électrochimique (interface électrode-électrolyte)

Les réactions électrochimiques sont les phénomènes qui ont lieu à l'interface de deux systèmes conducteurs (électronique et ionique) lors du transfert de charge composé d'un ou de plusieurs électrons. Ces transferts de charges s'accompagnent de modification des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction) et donc de leur nature physicochimique (dépôt métallique, évolution de gaz, formation d'espèces radicalaires, réactions chimiques couplées, etc.).

La réaction électrochimique agit en tant que commutateur entre les deux types de conductivité et permet à un courant électrique de passer à l'interface. En l'absence d'une réaction électrochimique, l'interface bloque le transport de charge, se comportant comme un condensateur qui peut être chargé ou déchargé.

L'interface électrode-électrolyte est donc le cœur de l'électrochimie. C'est l'endroit où le transfert de charge a lieu, où les gradients de potentiel et de concentration constituent la force d'entraînement à des réactions électrochimiques [22].

I.2.4. Modèles de double couche

L'interface électrode-électrolyte ou double couche électrochimique présente en réalité une structure très complexe. Cette structure a été étudiée dans le cas des interfaces électrode-électrolyte liquide, lorsque n'est appliquée aucune polarisation électrochimique, par Helmholtz (1853, 1979), Gouy (1910), Chapman (1913) et Stern (1924). Des études expérimentales ont eu lieu, ainsi que des études de modélisation basée sur la mécanique statistique et la dynamique moléculaire. Il est établi qu'en réalité, elle est composée de plusieurs couches [23].

Nous présentons brièvement les modèles de Helmholtz, Gouy-Chapman et Stern [24, 25].

I.2.4.1. Modèle de Helmholtz

Helmholtz fut le premier à étudier la nature capacitive de l'interface entre un conducteur électronique solide et un conducteur ionique liquide, interface qu'il modélisera par deux répartitions superficielles de charges, comme dans un condensateur classique, l'une de nature électronique côté électrode, l'autre de nature ionique et de signe opposé côté électrolyte. La capacité surfacique C^* de la couche double électrique, ainsi modélisée, est donnée par :

$$C^* = \epsilon/d$$

Expression qui représente la permittivité diélectrique du solvant (ϵ), et d'épaisseur de la couche double électrique (d), assimilable dans le cas présent au diamètre moléculaire du solvant. Ainsi obtient-on théoriquement, pour un électrolyte aqueux, une capacité surfacique de 340 F/Cm^2 , laquelle valeur est supérieure de plus d'un ordre de grandeur à celles observées expérimentalement, typiquement comprises entre 10 et $30 \mu\text{F/Cm}^2$. En outre, ce modèle ne rend nullement compte de la variation de la capacité avec la tension appliquée. Le problème majeur de l'approche de Helmholtz réside dans l'hypothèse délocalisation des charges au voisinage immédiat de l'interface, hypothèse certes légitime côté électrode [24].

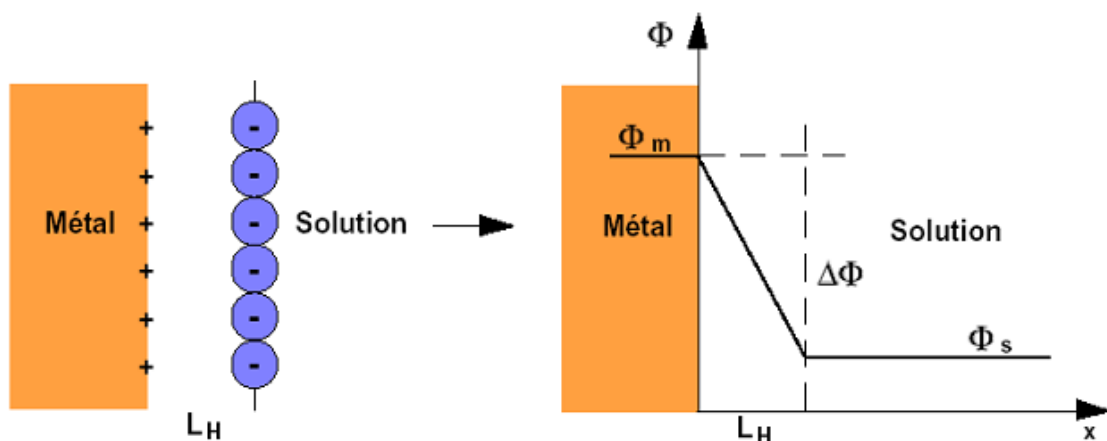


Figure I.2.1 : Modèle de la double couche électronique d'après Helmholtz.

I.2.4.2. Modèle de Gouy et Chapman - Couche diffuse

Gouy interpréta, en 1910, le comportement capacitif de la double couche électrique en tenant compte du phénomène de distribution des charges (ions) dans le volume de la phase liquide. En effet, à cause des forces d'interaction entre les différents ions et de l'agitation thermique, la charge qui apparaît dans l'électrolyte, à l'interface électrode-électrolyte, ne peut être que diffusée, d'où l'appellation de double couche diffusée. La formulation mathématique de la couche diffusée de Gouy fut établie par Chapman en 1913. Formulation basée sur le traitement conjoint de l'équation de Poisson et de la statistique de Boltzmann. À savoir ici la probabilité de présence d'un ion de valence Z en un point de l'espace, compte tenu de l'agitation thermique [24].

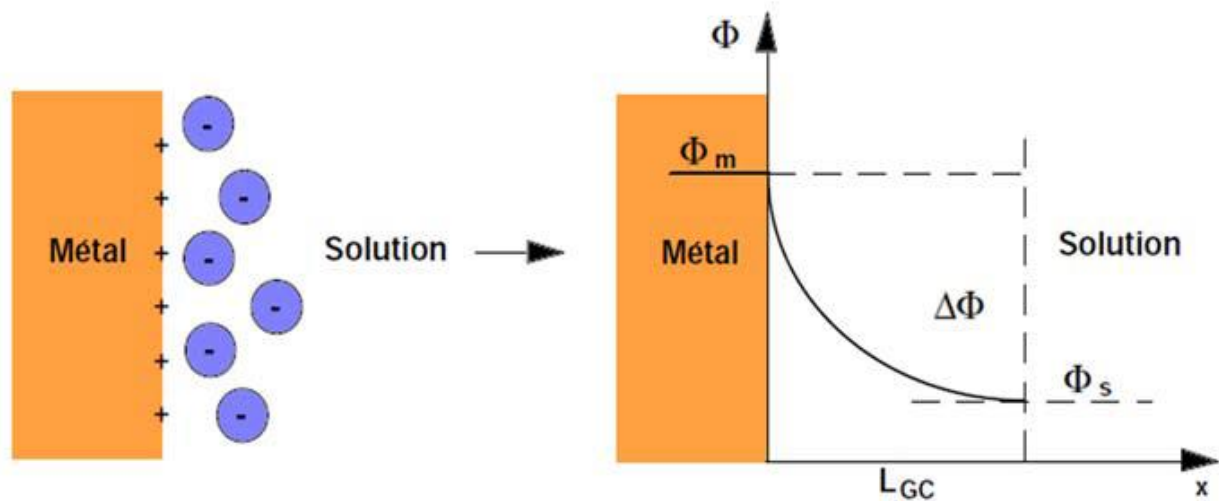


Figure I.2.2 : Modèle de la double couche électronique d'après Gouy.

I.2.4.3. Modèle de Stern

Stern améliora en 1924 la théorie de Gouy et Chapman, en tenant compte des dimensions des ions et des molécules de solvant dans l'électrolyte. Ainsi, lors de la formation de la double couche électrique, ces ions n'existent qu'à partir d'une certaine distance de la surface de l'électrode. Ses travaux le menèrent à diviser la couche double électrique en deux zones distinctes. La première appelée couche compacte, ou encore couche de Helmholtz, est constituée d'ions adsorbés à la surface de l'électrode. La seconde correspond à la couche diffusée telle que l'on définit Gouy et Chapman. Ces deux couches se présentent en série, de sorte que la capacité surfacique totale C_0 associée à la couche double électrique s'exprime par: Le modèle de Stern donne une bonne description du comportement électrique de l'interface métal-solution pour de nombreux systèmes, mais il ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante de l'influence de la nature chimique des anions et de l'orientation cristalline de la surface du métal sur la capacité de la double couche [24].

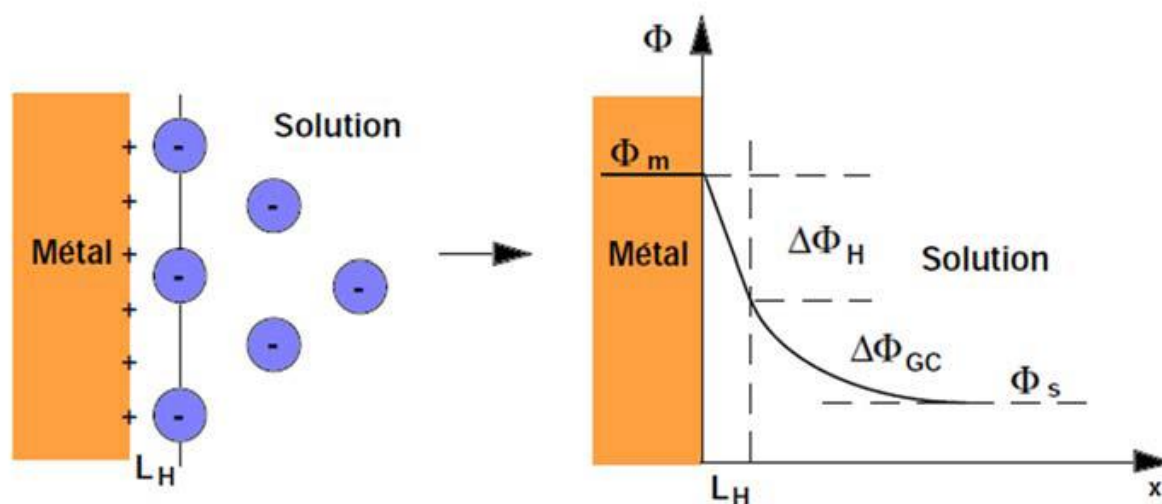


Figure I.2.3 : Modèle de la double couche électronique d'après Stern.

I.2.5. Cinétique de l'électrodéposition

Le paramètre mesurable qui conditionne la vitesse de formation d'un dépôt est la densité de courant électrique. La relation entre la densité de courant et le potentiel de l'électrode permet d'obtenir ainsi des informations sur les mécanismes réactionnels. Le ralentissement de la cinétique d'une réaction électrochimique se traduit par la présence d'une surtension, qui est d'autant plus grande que la cinétique est ralentie.

En effet, lorsqu'une électrode fait partie d'une cellule électrochimique à laquelle un courant électrique est appliqué, son potentiel diffèrera du potentiel d'équilibre. Si $E_{\text{éq}}$ est le potentiel d'équilibre de l'électrode (en absence d'un courant externe) et $E(I)$ est le potentiel de la même électrode lors de l'application du courant électrique externe, la différence (η) entre ces deux potentiels est appelée la surtension (η).

$$\eta = E(I) - E_{\text{éq}}$$

Le potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$ du métal avec ses ions est donné par l'équation de Nernst :

$$E_{\text{éq}} = E^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

Où :

E° : Le potentiel standard de cette réaction (V).

a : L'activité des ions dans la solution (mol/L).

Z : Nombre d'électrons mis en jeu.

R : La constante des gaz parfait (8,31 J.mol/K).

T : La température du bain électrolytique (K).

F : La constante de Faraday (96500 C/mol).

La surtension (η) sert à surmonter l'obstacle de la réaction globale à la surface d'électrode, qui se compose habituellement d'un certain nombre d'étapes qui sont schématisées dans la figure I.2.4.

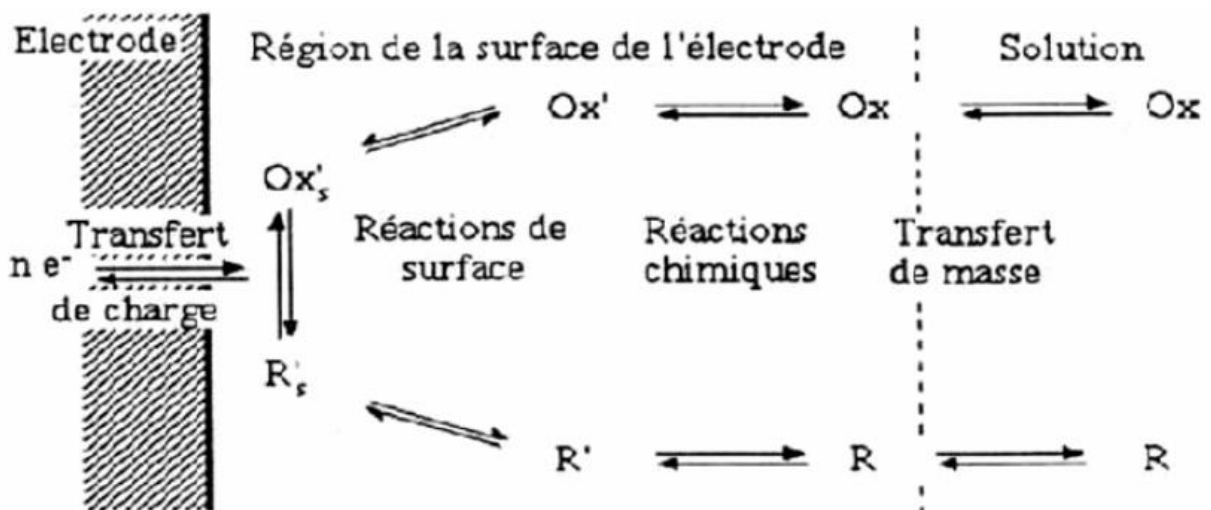


Figure I.2.4 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique.

La surtension totale peut être considérée comme la somme des surtensions associées à chaque étape de la réaction d'électrodéposition, à savoir : la surtension de transfert de charge η_{tc} (transfert des porteurs de charge à travers la double couche), la surtension de transfert de masse η_{tm} , la surtension de réaction η_r (lorsque d'autres réactions chimiques sont impliquées dans le processus global) et la surtension de cristallisation η_c (processus lié à l'incorporation de l'adotome au réseau cristallin).

La surtension (η) de la réaction globale est donc considérée comme la somme des quatre surtensions partielles susmentionnées :

$$\eta = \eta_{tc} + \eta_{tm} + \eta_r + \eta_c$$

- **Le transfert de charge (η_{tc})** : ce type de réaction implique le transfert d'électrons à travers la double couche électrochimique. Ce transfert se fait entre l'électrode et les ions ou molécules présents dans l'électrolyte.
- **Le transport de masse (η_{tm})** : au cours de ce processus, les substances consommées ou produites durant la réaction à l'électrode sont transportées de la solution mère vers la surface de l'électrode ou de la surface vers la solution mère. Le transport des ions en solution peut résulter de :
 - *La diffusion* : qui est un déplacement d'espèces chargées ou non sous l'effet d'un gradient de concentration.
 - *La migration* : qui est un transport d'espèces chargées créé par un gradient de potentiel électrique.
 - *La convection* : qui est un déplacement forcé ou naturel de fluide accompagné de transfert de chaleur.
- **Les réactions chimiques (η_r)** : certaines réactions chimiques peuvent avoir lieu à l'interface de l'électrode.
- **La cristallisation (η_c)** : c'est le processus au cours duquel se fait l'incorporation des atomes dans le réseau cristallin.

Mais ces différentes contributions, qui sont explicitées ci-dessous, ne sont pas mesurables, et seule la surtension totale est accessible expérimentalement.

I.2.5.1. Transfert de charge : relation de Butler-Volmer

Dans le cas où la réaction de réduction des ions métalliques est limitée par le transfert de charge, le phénomène peut être décrit par l'équation de Butler-Volmer qui relie la surtension à la densité de courant électrique (Figure I.2.5) :

$$i = i_0 \left(e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right)$$

Où (i) est la densité de courant électrique, (i_0) est la densité du courant d'échange, (α) est le coefficient de transfert de charge.

Cette équation représente donc la relation entre la densité du courant (i) et la surtension (η) en termes de deux paramètres, à savoir la densité du courant d'échange (i_0) et le coefficient de transfert (α).

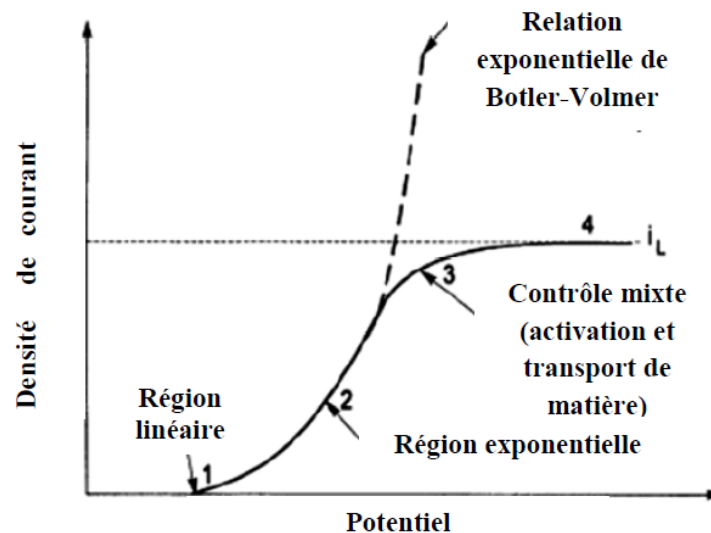


Figure I.2.5 : Les quatre zones dans la relation générale courant-potential et relation de Butler-Volmer.

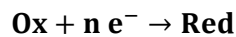
Cette relation prévoit donc que la densité de courant de réduction augmente en valeur absolue avec la surtension cathodique lorsque l'étape cinétiquement déterminante est l'étape de transfert de charge.

I.2.5.2. Influence du transfert de matière

Le transport de masse vers l'électrode joue un rôle essentiel dans le processus d'électrodéposition puisque le réactif présent à l'interface électrode-électrolyte est continuellement consommé par la réaction de réduction de l'espèce métallique.

La relation de Butler-Volmer est appliquée dans le cas où la vitesse du système électrochimique est contrôlée par le transfert de charge mais elle est limitée quand la vitesse de réaction est conditionnée par le transfert de matière vers l'électrode.

Initialement, avant le début de l'électrodéposition à t_0 , la concentration de la solution est constante à toute distance (x) de l'électrode et elle est égale à la concentration au centre de l'électrolyte. Lorsqu'un courant électrique constant est appliqué à l'électrode de travail une réaction se produit à la surface de l'électrode, l'espèce (Ox) est consommée et sa concentration diminue à l'interface.



Lors de l'application d'un courant constant, il y a une diminution progressive de la concentration à l'interface et cette diminution se propage lorsqu'on s'éloigne de l'électrode, ce qui signifie que la concentration à l'interface est fonction de deux paramètres, la distance (x) et le temps de l'électrolyse en l'occurrence.

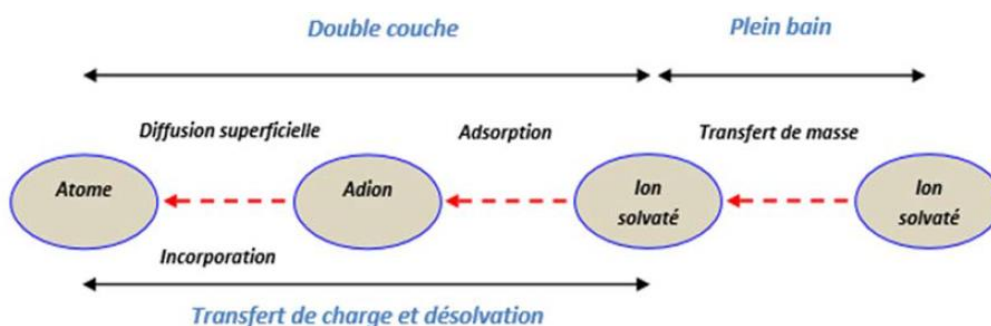
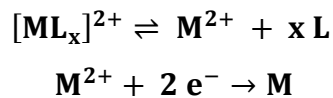


Figure I.2.6 : Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse.

I.2.5.3. Autres réactions intervenant au niveau de l'électrode

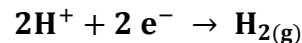
Le transfert de charge et le transport de matière ne sont pas les seuls phénomènes déterminants dans la cinétique électrochimique, il est également possible que des réactions chimiques aient lieu à la surface de l'électrode et qui peuvent influencer la vitesse de la réaction. Un exemple de ce type de réaction est la déposition électrochimique à partir d'un ion complexé. Dans ce cas, la réaction électrochimique est précédée par une réaction chimique :



La cinétique de la réaction à l'électrode se compose alors de trois étapes :

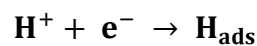
- Le transfert de $[\text{ML}_x]^{2+}$ et $[\text{M}^{2+}]$ à l'interface,
- La transformation chimique,
- Le transfert de charge à l'espèce électrochimiquement active $[\text{M}^{2+}]$,

Un autre exemple de réaction chimique est l'évolution cathodique de l'hydrogène.

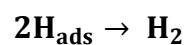


Ce type de réaction présente une grande importance scientifique et technologique qui provient du fait que l'électrodéposition de certains métaux est accompagnée par l'évolution de l'hydrogène. Si on considère que la diffusion de protons vers la surface de l'électrode et l'évolution de l'hydrogène sont des processus rapides, alors le mécanisme de l'évolution cathodique de l'hydrogène est constitué de deux étapes [26] :

- Etape 1 : transfert de charge



- Etape 2 : Combinaison d'hydrogène



Lorsque la potentielle thermodynamique du couple M^{n+}/M du métal est supérieur à celui de H^+/H_2 , le dépôt du métal est favorisé du point de vue thermodynamique et il est envisageable de déposer le métal en absence de dégagement de H_2 . A l'inverse, le dépôt cathodique d'un métal correspondant à un couple M^{n+}/M de potentiel $E_{\text{éq}}(M^{n+}/M)$ inférieur de H^+/H_2 ne peut être envisagé, du point de vue thermodynamique, sans dégagement simultané de H_2 .

C'est le cas par exemple pour le zinc, le cuivre, le nickel, etc. Ce phénomène implique une partie du courant appliquée est consommée par cette réaction (réduction des protons H^+). Les conséquences de ce dégagement d'hydrogène sont la formation de piqûres dans les revêtements, une diminution du rendement cathodique, une augmentation du pH pouvant engendrer la précipitation des hydroxydes métalliques, une fragilisation du revêtement, un changement des propriétés mécaniques [27, 28]. En général, il est préférable de se placer à des surtensions suffisamment faibles afin de limiter l'influence de cette réaction.

I.2.5.4. Adsorption et diffusion en surface

Lorsqu'une électrode est en contact avec un électrolyte, tous les sites de la surface sont équivalents et la déposition des ions métalliques à partir de la solution est conceptuellement simple : l'ion est adsorbé sur la surface du métal et il est déchargé simultanément. Après un léger réarrangement des atomes de surface, il est ensuite incorporé dans la surface de l'électrode. Les détails du processus sont peu compris, mais il semble que l'étape de décharge est généralement l'étape déterminante. En revanche, la surface de l'électrode offre une variété de sites pour la déposition métallique.

Il y a deux possibilités pour la déposition du métal: déposition directe de la solution vers un emplacement de croissance, ou la formation d'un adatome puis la diffusion à la surface pour se placer dans un site de croissance.

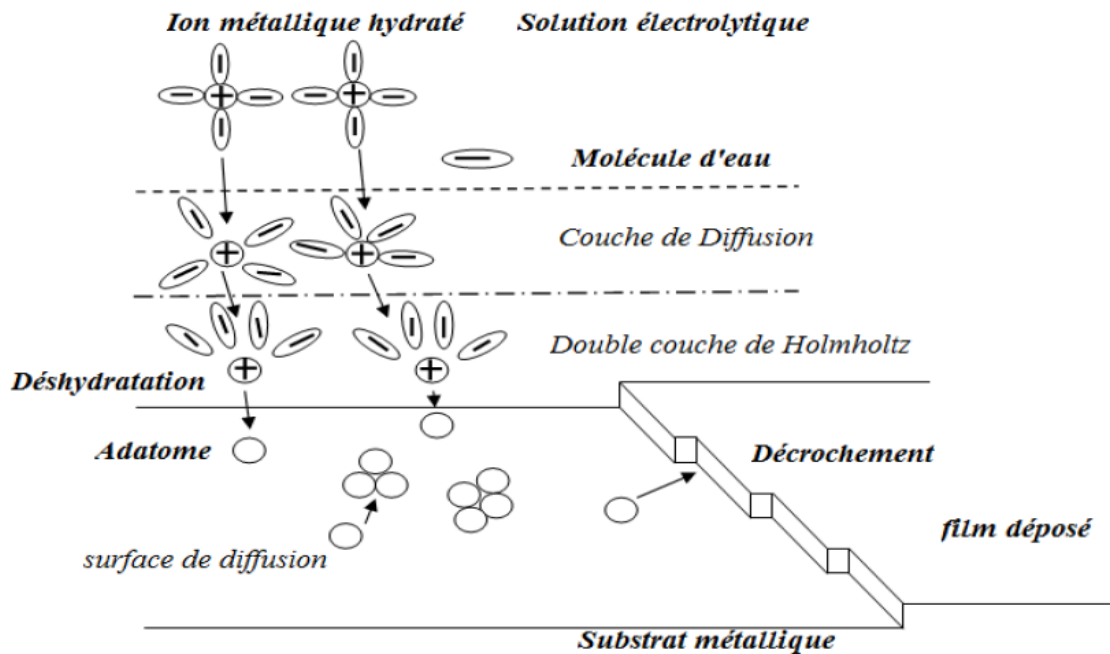


Figure I.2.7 : Etapes élémentaires lors de l'électrocrystallisation électrochimique.

I.2.6. Influence des divers facteurs sur l'électrodéposition

Différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques de dépôts. Ces paramètres sont généralement classés suivant deux catégories : les conditions initiales qui sont imposées par l'expérimentateur et les conditions dites temporelles qui dépendent de l'évolution du système (tableau I.2.1). Le rôle de ces paramètres est complexe et dépend du système considéré [29].

Tableau I.2.1 : Conditions influençant les caractéristiques des revêtements.

Conditions initiales	Conditions temporelles
<ul style="list-style-type: none"> - électrolyte (concentrations, pH, additifs, pureté des sels, etc.). - paramètres électriques. - distance entre cathode et anode. - agitation. - température du bain. - nature du substrat. - préparation du substrat. - type d'anode. - autres conditions. 	<ul style="list-style-type: none"> - électrolyte (concentration, pH, etc.). - évolution de la surface. - paramètres électriques. - réactions parasites. - autres conditions.

I.2.6.1. Nature du métal à déposer

D'après Andropov lors de l'électrolyse des solutions de sels simples les caractéristiques du dépôt cathodiques et la valeur de la polarisation d'électrode sont déterminés par la nature du métal formant le dépôt. Il classe les métaux en trois groupes :

- Le premier groupe correspond aux métaux (Hg, Ag, Ti, Pb, Cd, Sn) qui donnent des dépôts à gros grains. Ils se déposent soit sans surtension, soit avec une faible surtension $< 10^{-2}$ V et les courants d'échanges sont élevés.
- Le deuxième groupe correspond aux métaux (Br, Cu, Zn) qui donnent des dépôts fins. Ces métaux sont caractérisés par une surtension d'électrode de l'ordre de 10 à 10^{-1} et par des courants d'échange inférieurs à ceux du premier groupe.
- Le troisième groupe correspond aux métaux (Fe, Ni) qui donnent des dépôts très fins et très compacts, la surtension est élevée et les courants d'échanges sont très faibles [5].

I.2.6.2. Influence de la concentration des espèces électroactives

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure microcristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des cristaux fins [30, 31, 32]. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros cristaux. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les cristaux ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [33].

I.2.6.3. Influence des additifs

Les additifs peuvent être de différentes natures, organiques ou inorganiques. Ils sont généralement ajoutés en faible quantité au bain d'électrolyse. L'utilisation d'additifs dans les bains d'électrolyse est nécessaire afin d'améliorer les propriétés du revêtement telles que la microstructure, les propriétés mécaniques et électrochimiques. Cependant, nous ne pouvons pas établir de mode d'action général des additifs, chaque additif a sa propre façon d'agir qui dépend fortement du milieu où il se trouve. Néanmoins, nous savons que les additifs peuvent agir soit sur les cinétiques de réaction, soit par adsorption, adsorption réactive ou complexations [21].

I.2.6.4. Conductibilité de l'électrolyte

L'addition d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire qui ne prennent pas part au processus électrolytique mais permettant de diminuer la résistance de l'électrolyte, est souvent intéressante. La tension appliquée à la cellule peut être plus petite dans ce cas et de ce fait l'énergie consommée est plus faible [33].

I.2.6.5. pH du bain

Il joue également un rôle important. Un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [15]. L'effet du pH sur l'adsorption de Zn^{2+} sur des sciures *Pinus desiflora* et *Fagas crenata* traitées au polyéthylèneimine et au dithiocarbamate a été examiné par Morita et al. (1987). Ces recherches ont montré que l'adsorption de zinc est réduite avec la baisse du pH de la solution.

I.2.6.6. Densité de courant

Le courant appliqué est la plupart du temps continu, avec un pourcentage de résiduel alternatif. Il existe des variantes qui utilisent l'inversion de polarité (une trentaine de secondes en pièce cathodique, puis quelques secondes en pièce anodique) dans le but de réduire la porosité des dépôts. Les procédés les plus récents utilisent des courants pulsés de fréquence élevée, pour la réalisation de dépôts sur des pièces de petites dimensions [34].

I.2.6.7. Température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi; cela accélère le processus de microcristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [35].

I.2.6.8. Agitation

L'agitation contribue à accélérer l'apport d'ions à la cathode, donc à augmenter la productivité. Elle peut être réalisée par circulation de l'électrolyte, mouvement des pièces, utilisation d'ultrasons ou brassage par l'air dans le cas de bains non oxydables [34].

I.2.6.9. Nature et état de surface du substrat

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.

Dans la préparation de surface du métal à recouvrir, il est important de choisir judicieusement les gammes de traitement, la nature des bains et les conditions opératoires.

I.2.6.9.1. Préparation de surface [25]

La préparation des surfaces est destinée principalement à mettre en condition de réception la couche superficielle du substrat. Le but le plus important de cette opération est d'éliminer de la surface tous les corps étrangers qui peinent la recouvrir et aussi dissoudre ou/et détacher les composés chimiques présents. L'idéal d'une bonne préparation est de permettre un contact aussi intime que possible entre la surface à recouvrir et le revêtement à exécuter, ou de conduire à une surface suffisamment active chimiquement pour faciliter la réaction. Les techniques mises en œuvre, en préparation de surface sont [36] :

I.2.6.9.1.1. Polissage

I.2.6.9.1.1.1. Polissage mécanique

Le polissage mécanique est utilisé soit comme « prétraitement », pour éliminer les imperfections géométriques de la surface (rugosité), soit en finition pour lui conférer un aspect ou un « brillant » particulier. Il se réalise en plusieurs étapes successives : tout d'abord avec un abrasif grossier (par exemple carbure de silicium) de granulométrie décroissante, puis avec un abrasif fin (alumine en suspension aqueuse, pâte diamantée, etc.), il se pratique avec des meules, des brosses, des tampons ou sur bandes abrasives, sur feutres ou sur tissus. Le polissage « en vrac », au tonneau, est très utilisé pour des charges constituées de très nombreuses petites pièces [37].

I.2.6.9.1.1.2. Polissage électrochimique

Pour le polissage électrochimique, la pièce constitue l'anode et les paramètres opératoires (composition de l'électrolyte, température et agitation du bain, conditions et durée de polarisation, etc.) sont choisis pour conduire à une dissolution préférentielle des aspérités et donc à une surface plane, sans ondulation, il convient de signaler que les procédés de polissage, tout particulièrement le polissage mécanique. «Perturbent » la surface et peuvent induire des transformations structurales ou des modifications mécaniques locales. Une restauration physico-chimique, par un traitement thermique, est parfois nécessaire pour diminuer par exemple le niveau de contraintes en surface [37].

I.2.6.9.1.2. Dégraissage

Cette technique est évidemment utilisée pour éliminer les corps gras, graisses animales et végétales saponifiables ou huile minérale non grasse qui souillent la surface. Très et «trop» souvent, c'est la seule méthode de traitement de la surface avant tout revêtement, Le dégraissage peut être soit chimique, soit électrolytique [38].

I.2.6.9.1.2.1. Dégraissage chimique

Il est très souvent utilisé, mais pour qu'il s'avère efficace, il doit être parfaitement adapté au matériau à dégraisser, car son rôle n'est pas uniquement de nettoyer la surface, mais aussi de la conditionner au traitement ultérieur. Les produits dégraissant couramment utilisés peuvent être classés en deux catégories. D'une part, les dégraissants à base de solvants organiques (trichloréthylène, perchloréthylène, benzène, etc.) qui assurent un prédégraissage de la surface par solubilisation des matières grasses, plus spécialement les huiles minérales non saponifiables. D'autre part, des solutions alcalines de pH 7 à 14 (soude, carbonate de soude) qui enlèvent la salissure (graisses animales saponifiables) suivant un processus plus complexe. Le choix du dégraissant dépend essentiellement de la nature de la salissure et du matériau. Après un dégraissage, il faut éliminer tous les produits formés lors des réactions. Cette étape est très importante, car il n'est pas toujours facile d'éliminer ces produits comme par exemple les composés colloïdaux hydrophiles. Aussi, les conséquences d'un mauvais dégraissage peuvent être plus catastrophiques que celles de la pollution initiale [38].

I.2.6.9.1.2.2. Dégraissage électrochimique

La surface à traiter est reliée à la cathode d'une cuve d'électrolyse. L'anode est en acier l'ensemble baigne dans un bain de soude à 20 g/l. On fait passer le courant pendant 2 à 3 minutes, l'hydrogène qui se dégage au niveau de la pièce facilite le décollement des molécules grasses [36].

I.2.6.9.1.3. Décapage

C'est une opération destinée à éliminer les couches d'oxyde qui couvrent une surface métallique. Ces dernières ne confèrent pas au métal à déposer une bonne adhérence sur la surface à protéger, ce qui nécessite leur élimination totale par décapage chimique avant de passer aux opérations de galvanisation. On utilise souvent l'acide chlorhydrique à température ambiante. Le procédé est simple mais lent sur acier fortement calaminé. C'est pourquoi on recommande l'utilisation de l'acide sulfurique chauffé à 75 - 80 °C car il permet l'élimination de la calamine et par conséquent diminue considérablement le temps de décapage [36].

I.2.6.9.1.4. Rinçage

L'opération de rinçage permet d'éliminer les contaminations peu adhérentes. Elle est particulièrement nécessaire dans le cas des dépôts et des traitements par voie humide, cette dernier comportant généralement plusieurs état censives d'immersion dans des bains différents. Entre chaque étape, le rinçage devra être effectué avec soin afin d'éviter le transport de matière entre chaque bain, les quantités des molécules organiques piégées par capillarité pouvant nuire à la durabilité du bain suivant et ainsi à la qualité du traitement [10, 39].

I.2.7. Avantages de l'électrodéposition

La technique de dépôt électrolytique offre plusieurs avantages en comparaison à d'autres techniques de dépôt :

- La texture du matériel électrodéposé dépend de la composition de l'électrolyte.
- La composition, la morphologie et la bonne adhérence entre le film déposé et le substrat, la température, la tension de l'électrode [40], la simplicité, le bas coût, un état doux de croissance du film et de sa capacité intrinsèque de contrôler le taux de croissance du film en régulant les quantités électriques telles que la densité de courant, la charge ou le potentiel de dépôt.
- Le rendement élevé, l'amortissement de l'équipement électrochimique, et la bonne reproductibilité des résultats.

I.2.8. Electrodeposition d'alliage

I.2.8.1. Généralités sur l'électrodéposition d'alliage

L'électrodéposition d'alliage résulte au moins de codéposition de deux métaux pouvant cristalliser dans une des phases du diagramme de phase. L'électrodéposition rend possible l'existence de phases hors de leur domaine de stabilité thermique ainsi que celle de composés intermétallique inconnus par ailleurs.

I.2.8.2. Condition de codéposition

Pour que deux ou plusieurs métaux puissent codéposer, il est nécessaire qu'ils se trouvent à la cathode sous forme ionique, susceptible d'être réduite lors du passage du courant, à un même potentiel.

La condition de dépôt simultané pour deux métaux A et B :

$$E = E_{\text{Aeq}} + \eta_{\text{A}} = E_{\text{Beq}} + \eta_{\text{B}}$$

E_{Aeq} , E_{Beq} et η_{A} , η_{B} sont respectivement les potentiels d'équilibre et les surtensions des systèmes redox A et B.

Pour rendre possible la codéposition de deux métaux ayant des potentiels standards différents. Il est nécessaire de rapprocher les potentiels d'équilibre de ces métaux en augmentant la surtension de décharge du métal le plus noble ou en diminuant celle du plus actif. Il y a plusieurs méthodes qui permettent de rapprocher suffisamment les potentiels de dépôts de deux métaux. La méthode la plus efficace est l'utilisation d'agents complexent des ions métalliques qui diminuent fortement la concentration des ions libres en solution, augmentent la surtension globale et influent sur le mécanisme de dépôt.

Lors de la codéposition des ions métalliques, la cinétique de leur réduction peut être différente, sous l'effet des interactions entre divers ions en solution, leur nature, la structure de la double couche et la nature de leur surface.

L'électrodéposition est encore plus complexe à étudier que dans le cas d'un métal seul. On peut supposer qu'une espèce peut agir comme un inhibiteur ou comme un catalyseur pour la réduction du métal de l'autre espèce.

I.2.8.3. Types de codéposition

Les bains en eux-mêmes ne présentent aucune caractéristique spécifique. C'est le processus de dépôt qui caractérise chacun des types de codéposition à l'exception de la codéposition à l'équilibre. Il existe cinq modes de codéposition que l'on classe suivant l'influence de certains facteurs [41].

I.2.8.3.1. Codéposition régulière

Elle est caractérisée par un dépôt sous contrôle de la diffusion de la réaction cathodique du métal le plus noble. Ce type de codéposition apparaît dans les cas où les potentiels thermodynamiques des espèces déposées sont éloignées les uns des autres (diffusion de l'espèce la plus noble) et où les métaux ne forment pas de solution solide.

I.2.8.3.2. 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.

I.2.8.3.3. Codéposition à l'équilibre

Elle est caractérisée par un rapport identique entre les éléments métalliques dans la phase solide et dans l'électrolyte. Ceci est possible seulement par l'application de très petits courants d'électrolyse qui n'éloignent pas le système de son état d'équilibre.

I.2.8.3.4. Codéposition anormale

Dans le cas de la codéposition anormale, l'élément le moins noble est déposé préférentiellement. Ce type de codéposition est rare et lié dans la plupart des cas à la codéposition d'un élément du groupe du fer (fer, cobalt, nickel). C'est le cas d'alliage Zn-Co [42].

I.2.8.3.5. Codéposition induite

Elle a lieu pour certains métaux qui ne peuvent normalement pas être déposés seuls en solution aqueuse tels que le germanium, le molybdène ou le tungstène. La codéposition induite est caractérisée par l'électrodéposition de ses espèces comme composant d'un alliage (alliés habituellement à un élément du groupe du fer). C'est le cas de Co-Mo [43, 44].

I.2.8.4. Codéposition et comportement à la corrosion des dépôts d'alliages Zn-M

L'électrodéposition est une approche intéressante pour les industriels car elle s'adapte bien aux applications à grande échelle et qui est bien établi dans l'industrie de traitement des métaux pour mieux développer de hautes performances des revêtements électrolytiques sacrificielles. Bien que les dépôts de zinc pur continuent à être largement utilisés pour la protection des métaux, des efforts considérables sont faits pour améliorer leur résistance à la corrosion. Lorsqu'il est combiné avec le nickel, le fer, le cobalt, les revêtements peuvent atteindre des performances supérieures à celle du zinc seul. Jusqu'à la fin des années 1970, les alliages du zinc ont été proposées comme des anodes sacrificielles. À ce jour, Zn-Ni, Zn-Fe et Zn-Co ont reçu la plus grande attention et l'utilisation dans l'industrie. Les couches d'alliage Zn-Co sont largement utilisées dans l'industrie métallique puisque ils ont un certain nombre de propriétés intéressantes, à savoir leur bonne résistance à la corrosion, à l'usure et au frottement. Un autre avantage est sensiblement le faible coût de tels alliages en comparaison avec les alliages de substitution à base d'étain et d'argent.

En raison de leur très bonne résistance à la corrosion, les alliages Zn-Co sont souvent utilisés comme revêtement protecteurs. Les revêtements d'un acier par les couches d'alliage Zn-Co combinent à la fois les propriétés de barrière anticorrosive (barrière de protection) et d'anode sacrificielle de zinc (protection cathodique).

I.2.8.4.1. Codéposition de l'alliage Zn-Co

I.2.8.4.1.1. Propriétés et applications du cobalt [45]

Situé entre le fer et le nickel dans le tableau périodique, le cobalt a de nombreuses propriétés similaires à ces deux autres métaux de transition plus familiers. Sa température de fusion (1493 °C), densité (8,85 g/cm³), coefficient de dilatation thermique (13,8 / K), la conductivité thermique (69,0 W/m.K), et le module élasticité (210 GPa) sont tous assez similaires aux valeurs de fer et de nickel. Toutes les trois sont ferromagnétique, mais la température de curie de cobalt (1123 °C) est considérablement plus élevée que celle du fer (770 °C) ou de nickel (358 °C).

Le cobalt peut se présenter en deux structures cristallines, l'hexagonal compacte (hcp) et cubique à face centré (cfc). Cette structure est largement influencée par les principaux éléments d'alliage de cobalt où le chrome, le tungstène et le molybdène stabilisent la phase hcp, tandis que le fer et le nickel stabilisent la structure cfc.

L'utilisation du cobalt peut être classé comme métallurgiques et non métallurgiques. Les utilisations non métallurgiques incluent l'utilisation de composés de cobalt dans les produits chimiques (par exemple, les catalyseurs et les adhésifs, etc.).

Les utilisations métallurgiques incluent la résistance à la chaleur, l'usure et la corrosion, l'utilisation du cobalt dans les alliages à base de nickel (le plus grand secteur d'utilisation du cobalt), alliages à base de fer, matériaux magnétique, etc.

I.2.8.4.1.2. Codéposition de l'alliage Zn-Co sur l'acier

La codéposition du zinc allié avec les métaux plus noble du groupe du fer est le plus souvent une codéposition anormale où le zinc métal moins noble se dépose préférentiellement [46-51]. Brenner fut le premier à classer la codéposition de l'alliage Zn-Co comme anormale [52]. Le zinc métal à faible potentiel standard se dépose préférentiellement en inhibant la déposition de cobalt. Généralement, ceci explique la faible teneur en cobalt dans l'alliage obtenu par électrolyse. Bien que ce phénomène soit connu depuis 1907, les mécanismes d'électrodéposition demeurent encore un problème pour l'électrochimie. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la formation de cet alliage [53-57]. Plusieurs théories ont été suggérées pour expliquer ce comportement ; la théorie de Dahms et croll connue sous le nom de théorie de suppression d'hydroxyde au voisinage de l'électrode reste la plus probable [58, 59]. D'après cette théorie, l'anomalie est attribuée à une augmentation locale du pH qui induit la précipitation des hydroxydes de zinc ($Zn(OH_2)$) formant une barrière vis-à-vis du dépôt du cobalt. De leur part Higashi et al. confirment l'augmentation du pH locale pour la précipitation de $Zn(OH_2)$ sur l'électrode de travail, sans pour autant atteindre le pH de précipitation de l'élément d'addition (cobalt). Cette couche ainsi formée limite la vitesse de réduction de l'élément cobalt, alors que le zinc réduit à partir de l'hydroxyde se dépose préférentiellement [60].

Cependant, la codéposition de l'alliage Zn-Co n'est pas anormale dans tous les cas, suite aux études effectuées, il ressort un certain nombre de paramètres communs (température, concentration, pH, etc.) qui peuvent influencer l'électrodéposition de Zn-Co. Une autre caractéristique du système Zn-Co est l'existence d'une densité de courant de transition qui change le mécanisme de cette électrodéposition, en passant d'une codéposition normale pour des petites densités de courant à une codéposition anormale pour des grandes densités de courants. A des densités de courant inférieures à 5 A/m^2 , les alliages Zn-Co montre une codéposition avec le cobalt qui se dépose préférentiellement. Par contre, à des densités de courant plus élevées que 6 A/m^2 , la codéposition est anormale, c'est-à-dire une déposition préférentielle de Zn. Le rendement en courant pour le dépôt d'alliage Zn-Co est faible (environ 20 %) dans la région de la codéposition normale, tandis qu'il est de 95 % dans la région de codéposition anormale. En outre, pour le codépôt anormal, les courbes de polarisation partielles pour le dépôt de Co et l'évolution de H_2 ont été considérablement décalées dans le sens plus négatif par la coexistence des ions Zn^{2+} , ce qui suggère la formation d'une espèce d'inhibiteur qui résulte de la présence d'ions Zn^{2+} dans la zone de cathode [61].

Le dépôt des alliages Zn-Co des solutions de sulfates présente un comportement anormal [62]. Bien que le dépôt d'alliages Zn-Co à partir des solutions de chlorure est anormal, ses caractéristiques changent progressivement un dépôt anormal à un dépôt normal avec l'augmentation de la concentration d'ions chlorure dans la solution. En outre, le dépôt d'alliage Zn-Co à partir des solutions de zincate $(\text{Zn}(\text{OH})_4)^{2-}$ présente un comportement anormal, qui dépend de manière significative de la température de solution, l'agitation et l'additif [63, 64, 65].

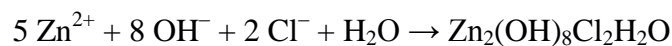
Le système d'alliage Zn-Co reste l'un des systèmes le plus utilisé pour la protection des matériaux contre la corrosion. Les alliages Zn-Co cristallisent d'une manière complexe et leur structure dépend des conditions opératoires et principalement de la quantité de cobalt contenu dans les dépôts. Par électrodéposition de Zn-Co, Gomez montre que la structure cristallographique de ces alliages dépend très fortement de la concentration de cobalt, et de la nature du substrat [66].

C'est ainsi que chaque phase offre des caractéristiques spécifiques. Pour une concentration de moins de 3 %, l'alliage Zn-Co présente une phase de structure hexagonale (η -phase) avec des paramètres de maille nettement différents de ceux du zinc pur [66]. Pour de faible concentration en Co dans l'alliage Zn-Co le zinc métallique peut incorporer les atomes de cobalt dans la maille cristallographique, l'inclusion de cobalt dans la matrice de Zn cause une déformation de la structure hexagonale. Avec une concentration de Co s'étendant entre 4 et 10 %, l'alliage Zn-Co est constitué de deux phases : η -phase et γ -phase de structure cubique à phase centrée (CFC) [66]. Le paramètre a de la phase γ varie entre 8.91 et 8.99 Å. Dans le dépôt électrolytique, la maille cristalline du zinc ne peut pas incorporer tout le zinc, c'est pourquoi il y a un dépôt hétérogène des formes de cobalt et d'alliages Zn-Co. Bien que le diagramme thermique de $Zn_{1-x}Co_x$ indique que la solubilité du cobalt en zinc est de l'ordre de 7 - 8 %, sous le dépôt électrolytique conditionné, le zinc peut incorporer le cobalt seulement jusqu'à 3 % [67]. Dans des études antérieures, d'autres auteurs ont constaté que l'électrodéposition de $Zn_{1-x}Co_x$ ($x = 6.6$ % at. Co) obtenu à partir d'un bain acide de sulfate est également hétérogène et constitué de Zn-Co ; ZnO et α -Co. Des résultats similaires ont été obtenus par Hayashi et al. qui ont détectés la présence du γ -phase dans les dépôts quand le pourcentage de cobalt est autour de 7 % [68-71]. Ils ont constaté que les dépôts de l'alliage $Zn_{1-x}Co_x$ au bas pourcentage de cobalt sont composés de deux phases : Zn_5Co_{21} et $Zn_{13}Co$, et la nature du substrat influence aussi la formation d'alliage. Récemment une nouvelle phase dans le composé $Zn_{1-x}Co_x$ a été déterminée avec $x = 11$ % par Lind [72]; c'est le composé $Zn_{13}Co_2$ qui possède une structure complexe décrite comme construite par des icosaèdres.

I.2.8.4.2. Propriétés anticorrosives des dépôts d'alliages Zn-Co

L'électrodéposition des revêtements d'alliage de zinc a gagné récemment un grand intérêt puisque ces alliages offrent une plus grande protection contre la corrosion que le zinc pur [73-77]. Pour la protection contre la corrosion, l'alliage a besoin d'une zone de faible surface soit avec une teneur élevée en Zn, qui est moins noble que l'acier (film sacrificiel), soit une forte teneur en Co plus nobles que l'acier (film barrière).

Si les alliages de zinc ont effectivement une grande quantité de zinc, ils peuvent toujours maintenir un potentiel suffisamment plus négatif que l'acier et offrir une meilleure protection contre la corrosion que le zinc seul [78]. Il est indiqué dans la littérature que le produit principal de la corrosion pour tous les revêtements de zinc est de l'hydroxychlorure de zinc, $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ (ZHC) [79, 80, 81]. Selon le mécanisme de corrosion suggéré par Lambert [66], le zinc se dissout préférentiellement au début du processus de corrosion, offrant une protection galvanique de l'acier. Ceci conduit à un enrichissement de l'alliage Zn-Co avec le composant plus noble (dézincification). Ce revêtement agit comme une couche barrière de protection, ce qui réduit la vitesse de corrosion [82, 83, 84]. Ce mécanisme a été confirmé par Short et al. [84] pour les alliages Zn-Co contenant 1 - 10 % de cobalt déposé. Il est connu que la présence de cobalt dans le revêtement de Zn-Co augmente la dissolution de zinc dans une solution de chlorure de sodium, ce qui provoque la réaction de l'ion métallique avec le chlorure pour former de ZHC selon la réaction suivante [85] :



Kirilove et al. [86] ont observé qu'un revêtement de zinc contenant une faible teneur en cobalt peut encore être considéré comme un revêtement sacrificiel, tandis que celui avec une quantité élevée en cobalt était plus noble que l'acier, jouant le rôle de barrière anticorrosion. L'électrodéposition de revêtement d'alliage Zn-Co avec environ 0.7 à 4 % en poids en Co présente une résistance à la corrosion de 5 à 6 fois plus élevée que le dépôt de zinc conventionnel [87, 88, 89]. Le pourcentage de présence de cobalt dans l'alliage reste un sujet d'étude [90, 91]. De leur part Lima-Neto et al. [92] ont étudié le comportement de l'alliage Zn-Co par rapport à la corrosion à partir d'un électrolyte acide. Ils ont trouvé que les revêtements élaborés avec un pourcentage de 1 à 18 at. % en Co confèrent au substrat une résistance maximale à la corrosion. Lichušina et al. [93] ont montré aussi que l'augmentation de pourcentage de cobalt de 15 - 18 % dans les alliages Zn-Co produit des revêtements avec une résistance à la corrosion environ trois fois plus élevés que les revêtements à faible teneur en cobalt (1 - 3 %). Ramanauskas et al. montrent eux que la présence des phases est en grande partie responsable de la résistance à la corrosion [94, 95]. Cependant, il n'y a pas de consensus dans la littérature concernant ce sujet. Alors que dans d'autres travaux, la performance anticorrosion de l'alliage diminue avec l'élévation de % en Co [96, 97].

I. Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'avoir une idée sur les données des principes fondamentaux sur l'électrodéposition des métaux, où on a vu les différents phénomènes qui interviennent lors de la déposition des métaux et alliages. Une étude bibliographique sur la codéposition anormale du Zn-Co a été présentée aussi, afin de voir les effets des différents paramètres sur le processus de la déposition anormale et les propriétés des dépôts.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les conditions de réparation de nos dépôts et les différentes techniques d'analyses physicochimiques et électrochimiques.

Références bibliographiques

- [1] Lutte contre la corrosion – EMILE MAURIN FIXATION
- [2] H. Bensabra, Cours de corrosion et protection des métaux (2016)
- [3] J. L. Crolet, Coût de la corrosion/prévention et lutte contre la corrosion (Théma-Cor 2002) ID1 p.1-20, (octobre 2002) Anglet
- [4] G. Béranger et H. Mazille, les facteurs de la corrosion/prévention et lutte contre la corrosion (Théma-Cor 2002) ID2 P.1-16, (octobre 2002) Anglet
- [5] M. G. Fontana, Corrosion Engineering, Mc Craw- Hill book company New York (1986)
- [6] A. Chala, Cours P. G Métallurgie, Université Mohamed Khider, Biskra (2006)
- [7] H. Marmi, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra (2017)
- [8] S. Marmi, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra (2017)
- [9] D. William, Jr. Callister, science et génie des matériaux, Modulo Editeur (2001) 505
- [10] A. E. Ben aissa, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, (2015)
- [11] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux.12^{ème} Ed. (1993) 489
- [12] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale, 3^{ème} Edition, Masson, Paris (1969)
- [13] R. François, Corrosion et dégradation des matériaux métalliques Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés, IFP Publication, Editions Technip, (2009)
- [14] Jean-Baptiste, Thèse de doctorat, 2012
- [15] H. Ben Temam, Thèse de doctorat, Université de Biskra (2007)
- [16] A. Merati, Thèse de doctorat (1994)
- [17] B. Baroux, La corrosion des métaux, Passivité et corrosion localisée, Dunod, Paris (2014)
- [18] E. Bardal, Corrosion and Protection, Engineering Materials and Processes, Springer, (2003)
- [19] P. Boulanger, D. Desmettre, « Les trois voies de l'énergie solaire », CLEFS CEA, 44 (2001) 25

- [20] Waldfried Plieth « Electrochemistry for Materials Science », Elsevier (2008)
- [21] B. Bouzidi, Mémoire de Magister, Université de Ferhat Abbas. Sétif
- [22] W. Schmickler, « Interfacial Electrochemistry », Oxford University Press (1996)
- [23] E. Nouicer, Thèse de doctorat, (2009)
- [24] F. Belhachemi, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (2001)
- [25] L. Achouri, Mémoire de master, Université Badji Mokhtar, Annaba (2017)
- [26] M. Paunovic, M. Schlesinger. « Fundamentals of Electrochemical Deposition », John Wiley & Sons Inc. second edition (2006).
- [27] J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, J. Appl. Electrochem. 9 (1979) 233
- [28] T. Watanabe, Elsevier, « Nano Plating » (2004)
- [29] A. Godon, Thèse de doctorat, Université de la Rochelle, (2010)
- [30] M. Diafi, N. Belhamra, H. Ben Temam, B. Gasmi, S. Benramache, Act. Metallurg. Slov., 21 (2015) 226
- [31] M. Diafi, S. Benramache, E. Guettaf Temam, M. L. Adaika, B. Gasmi, Act. Metallurg. Slov., 22 (2016) 171
- [32] M. Diafi, K. Degheche, H. Ben Temam, Journal of Fundamental and Applied Sciences, 9 (2017) 89
- [33] Y. Bade, Revêtements métalliques par voie électrolytique, technique de l'ingénieur, traité matériaux métallique, (1989)
- [34] J. B. Cambon, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2012)
- [35] J. C. Mahieu, B. Oury, A. Boulet, Caractéristique de l'émission d'aérosols des bains de nickelage, INRS, (1990) 621
- [36] A. Bouzriba, mémoire d'Ingénieur d'Etat en Chimie, Université Badji Mokhtar, Annaba (1997)
- [37] J. S. Santos, R. Matos, F. Trivinho-Strixino, E.C. Pereira, Electrochimica Acta 53 (2007) 644
- [38] L. L. Barbosa, G. A. Finazzi, J. Appl. Electrochem., 38 (2008) 115
- [39] I. Gacem, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra (2019)

- [40] G. Yogeewaran, C. R. Chenthamarakshan, A. Seshadri, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, *Thin Solid Films* 515 (2006)
- [41] M. Zarour, Mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra (2016)
- [42] M. G. Hosseini, H. Ashassi-Sorkhabi, H. A. Y. Ghiasvand, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2897
- [43] Y. Messaoudi, Thèse de doctorat (2014)
- [44] E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 556 (2003) 137
- [45] J. R. Davis, *Alloying : understanding the basics*, ASM International USA (2011)
- [46] M. H. Gharahcheshmeh, M. H. Sohi, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1563
- [47] H. Fukushima, T. Akiyama, J. Lee, M. Yamaguchi, K. Higashi, *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, 33 (1982) 574
- [48] H. Fukushima, T. Akiyama, M. Yano, T. Ishikawa, R. Kammel, *ISIJ Int.*, 33 (1993) 111
- [49] H. Nakano, S. Kobayashi, T. Akiyama, T. Tsuru, H. Fukushima, *Tetsu-to-Hagané*, 89 (2003) 64
- [50] H. Nakano, M. Matsuno, S. Oue, M. Yano, S. Kobayashi, H. Fukushima, *J. Jpn. Inst. Met.*, 69 (2005) 548
- [51] M. M. Abou-Krishna, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1035
- [52] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, vol. I-II, Academic Press, New York (1963)
- [53] C. M. Tomachuk, A. Freire, M. Ballester, R. Fratesi, and G. Roventi, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 6
- [54] M. F. Mathias, T. W. Chapman, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 102
- [55] M. E. Bahrololoom, D. R. Gabe, G. D. Wilcox, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) 144
- [56] S. Swathirajan, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 666
- [57] R. Valotkienė, K. Leinartas, D. Virbalytė, E. Juzeliūnas, *CHEMIJA* 12 (2001) 236
- [58] H. Dahms, *J. Electroanal. Soc.* 8 (1964) 5
- [59] H. Dahms, I. M. Coll, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 771

-
- [60] K. Higashi, H. Fukushima, V. Takayushi, T. Adaniya, K. Matsudo, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 2091
- [61] H. Nakano, S. Shibata, S. Arakawa, S. Oue, S. Kobayashi, *ISIJ International*. 53 (2013) 1858
- [62] H. Nakano, M. Matsuno, S. Oue, M. Yano, S. Kobayashi, H. Fukushima, *J. Inst. Met.* 69 (2005) 548
- [63] M. Kume, T. Oki, *J. Surf. Finish. Soc.* 46 (1995) 822
- [64] S. Rajendran, S. Bharathi, C. Krishna, T. Vasuderan, *Plat. Surf. Fini.* 84 (1997) 53
- [65] E. O. S. Carpenter, J. P. G. Farr, *Trans. IMF.* 76 (1998) 135
- [66] E. Gomez, X. Alcobe, E. Valles, *J. Electroanal. Chem.* 505 (2001) 54
- [67] H. Yan, J. Downes, P. J. Harris, *Philos. Mag. A* 70 (1994) 391
- [68] N. Koura, T. Endo, Y. demoto, *J. Non-Cryst. Solids* 207 (1996) 205
- [69] N. Koura, S. Matsumoto, Y. Idemoto, *Hyomen Gijustsu* 49, 913 (1998) 1215
- [70] P. Brown, *J. Acta Cryst.* 15 (1962) 608
- [71] Z. Ekman, *Phys. Chem.* 12 (1931) 57
- [72] H. Lind, M. Bostrom, P. Vaclav, S. Lidin, *Acta Cryst.* B59 (2003) 720
- [73] I. H. Karahan, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 10160
- [74] S. R. Rajagopalan, *Met. Finish.* 70 (1972) 52
- [75] M. Pushpavanam, S. R. Natarajan, K. Balakrishnam, L. R. Sharma, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 642
- [76] M. H. Gharahcheshmeh, M. H. Sohi, *Mater. Chem. Phys.* 117 (2009) 414
- [77] R. Fratesi, G. Roventi, R. Giuliani, C. R. Tomachuk, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1088
- [78] N. Boshkov, K. Petrov, S. Vitkova, S. Nemska, G. Raichevsky, *Surf. Coat. Technol.* 157 (2002) 171
- [79] R. Ramanauskas, R. Juskenas, A. Kalinichenko, L. F. Garfias-Mesias, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 416

-
- [80] W. Kautek, M. Sahre, W. Paatsch, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1151
- [81] R. Ramanauskas, L. Gudaviciute, L. Diaz-Ballote, P. Bartolo-Perez, P. Quintana, *Surf. Coat. Technol.* 140 (2001) 109
- [82] M. A. Pech-Canul, R. Ramanauskas, L. Maldonado, *Electrochem. Acta.* 42 (1997) 255
- [83] M. R. Lambert, G. R. Hart, H. E. Townsend, SAE Tech. Pap. Series N° 831817, Detroit, MI, (1983) 81
- [84] N. R. Short, A. Abibsi, J. K. Dennis, *Trans. Inst. Met. Finish.* 67 (1989) 73
- [85] M. H. Gharahcheshmeh, M. H. Sohi, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1563
- [86] I. Kirilova, I. Ivanov, S. T. Rashkov, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1380
- [87] N. Boshkova, K. N. Eliaz, E. Gileadi, C. G. Vayenas, *Modern Aspects of Electrochemistry* 42 (2008) 191
- [88] N. Boshkov, K. Petrov, S. Vitkova, S. Nemska, G. Raichevsky (2002) *surf. Coat. Techno* 157
- [89] G. Barceló, J. García, M. Sarret, C. Müller, J. Pregonas, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 191
- [90] L. Felloni, R. Fratesi, E. Quadrini, G. Roventi, *J. Appl. Electrochem.* 7 (1987) 574
- [91] C. R. Tomachuk, C. M. A. Freire, M. Ballester, R. Fratesi, G. Roventi, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 6
- [92] P. De Lima-Neto, A. N. Correia, R. P. Colares, W. S. Araujo, *J. Braz. Chem. Soc.* 18 (2007) 1164
- [93] S. Lichušina, A. Sudavičius, R. Juskenas, D. Bučinskienė, *Trans. Inst. Met. Finish.* 86 (2008) 141
- [94] R. Ramanauskas, L. Gudaviciute, R. Juskenas, *Chemija* 19 (2008) 7
- [95] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochemical phase formation and growth*, VHC Publisher, Weinheim (1996)
- [96] M. H. Gharahcheshmeh, M. H. Sohi, *Mater. Chem. Phys.* 117 (2009) 414
- [97] R. Fratesi, G. Roventi, C. Branca, S. Simoncini, *Surf. Coat. Technol.* 63 (1994) 9

CHAPITRE II

**METHODES EXPERIMENTALES
ET TECHNIQUES D'ANALYSES**

II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter une description générale de dispositif expérimental d'électrodéposition ainsi que les matériaux de départ utilisés pour élaborer les dépôts Zn-Co, Zn-Cr et Zn-Co-Cr, la procédure expérimentale ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées (structurale, morphologique et électrochimique, etc.). Les paramètres d'élaboration des revêtements ont été adoptés suite aux nombreuses expériences d'élaboration de couches minces réalisées dans le laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications (LPCMA), La description des conditions d'élaboration, de l'électrolyte, et le montage effectué permet dans un premier temps de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

Les méthodes de d'analyse de la structure, de la morphologique et de la composition élémentaire, permettent d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus par les techniques électrochimiques.

II.2. Electrodeposition des métaux

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs, etc.

Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre.

L'électrolyte est choisi en fonction du dépôt désiré. La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique.

Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface dont:

- la résistance à la corrosion,
- l'aspect (mat, semi-brillant, brillant, etc.),
- les propriétés optiques,
- la soudabilité, conductibilité, résistance de contact,
- la dureté,
- la ductilité,
- la résistance à l'usure, à l'abrasion et au frottement.

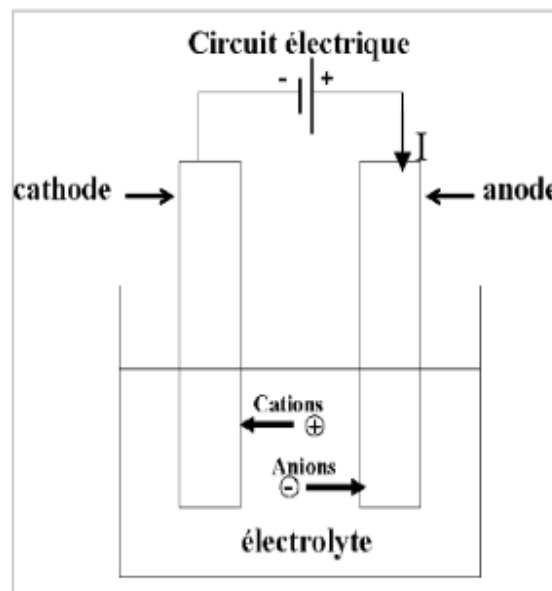


Figure II.1 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.

II.3. Produits chimiques utilisés

Toutes les solutions utilisées ont été préparées dans l'eau distillée avec les produits chimiques suivants :

- ✓ Sulfate de zinc hydraté ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).
- ✓ Sulfate de cobalt hydraté ($\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
- ✓ Sulfate de chrome hydraté ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
- ✓ Citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$).
- ✓ Acide borique (H_3BO_3).
- ✓ Sulfate de sodium (Na_2SO_4).
- ✓ Carbonate de sodium (Na_2CO_3).
- ✓ Chlorure de sodium (NaCl).
- ✓ Hydroxyde de sodium (NaOH).

II.4. Matériels utilisés

- Générateur de courant continu (Model GPS-1850D).
- PH-mètre (Model HANNA.HI 2210).
- Agitateur mécanique avec un barreau aimanté (JAB TECH).



Figure II.2 : Les différents matériels utilisés.

II.5. Matériaux utilisés

II.5.1. Substrat en acier doux (cathode)

Les pièces utilisées comme substrat des revêtements sont de l'acier doux (0.19 % C) de forme rectangulaire. La composition chimique (en masse %) de l'acier utilisé est représentée dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Composition chimique (mass %) de l'acier doux utilisé.

Eléments (autres que Fe)	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Nb	Ti
Teneur en wt. (%)	0.19	0.25	0.40	0.025	0.015	0.02	0.009	0.05	0.03



Figure II.3 : Un substrat en acier (électrode de travail) revêtu.

II.6. Procédure expérimentale

Avant de procéder la déposition des couches de Zn-Co, Zn-Cr et Zn-Co-Cr sur notre substrat, on fait des traitements de surface pour ce substrat afin d'obtenir des pièces adéquats à l'électrodéposition. Le bain qui contient les différentes espèces chimiques est mis à l'agitation pour assurer la bonne dispersion des particules lors de l'électrodéposition.

II.6.1. Préparation de la surface

Le but le plus important de traitement est d'éliminer de la surface tous les corps étrangers qui peuvent la recouvrir (solides ou liquides) et aussi de dissoudre ou de détacher les composés chimiques présents (couches d'oxydes ou autres composés du métal). Les techniques mises en œuvre en préparation de surface sont le polissage, le dégraissage, le décapage et le rinçage.

II.6.1.1. Polissage mécanique

Le polissage est essentiellement une opération de finition, employé pour améliorer l'aspect général des surfaces, avec l'amélioration de l'homogénéité superficielle permet une meilleure résistance à la corrosion. Le polissage préalable facilite l'obtention de dépôts réguliers de faibles épaisseurs et améliore l'aspect des dépôts obtenus. Les substrats sont préparés avant immersion dans les solutions par un polissage avec du papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1200.

II.6.1.2. Dégraissage électrolytique

Est une étape d'une gamme de transformations conférant à la surface traitée un état nécessaire et suffisant pour garantir la qualité du stade suivant et par la même du produit fini. Il s'agit d'un procédé de nettoyage de précision. Cette technique est employée pour débarrasser les surfaces des corps gras, et de toutes les matières étrangères qui les souillent. Pour les opérations de dégraissage on a utilisé l'électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du carbonate de sodium (Na_2CO_3). L'opération est réalisée pendant 2 minutes sous une densité de courant de l'ordre de 4 A/dm^2 et à une température d'environ $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

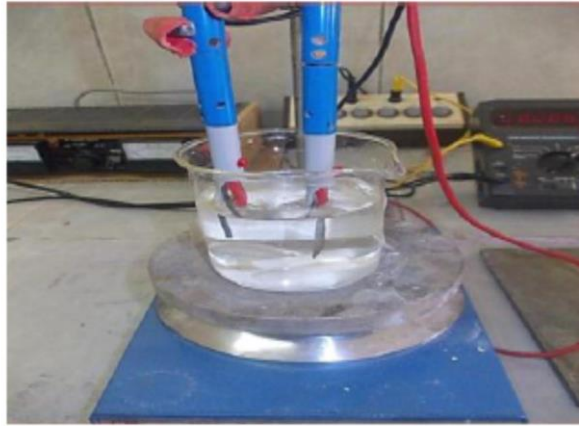


Figure II.4 : *Montage de dégraissage électrolytique.*

II.6.1.3. Décapage chimique

Le décapage chimique a été réalisé par l'immersion de substrat dans l'acide chlorhydrique (10 % en volume) pendant 2 min.

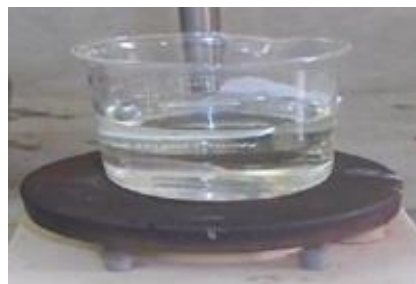


Figure II.5 : *Montage de décapage chimique.*

II.6.1.4. Rinçage

Après la réalisation de décapage chimique, le substrat est rincé avec l'eau distillée. Le substrat doit être utilisé rapidement après traitement.

II.6.2. Bain électrolytique

Les bains obtenus sont soumis à l'agitation pendant (24 à 48) heures pour obtenir une bonne dispersion. Les conditions opératoires optimales sont : pH = 3.5, T = 30° C, J = 30 mA/cm² et t = 30 min.

II.6.2.1. Bain de zincage

Le tableau suivant récapitule la composition et les concentrations utilisées pour dépôts de zinc pur :

Tableau II.2: Compositions chimiques de bain de sulfate pour l'électrodéposition de zinc.

Composition	Concentration massique (g/l)	Concentration molaire (mol/l)
ZnSO ₄ .7H ₂ O	57.5	0.2
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	56.8	0.2
H ₃ BO ₃	9.3	0.15
Na ₂ SO ₄	56.8	0.4

- La source principale d'ions Zn²⁺ est le sulfate de zinc qui favorise la dissolution anodique par réduction de la polarisation anodique. Elle accroît aussi la conductivité, le pouvoir de répartition et influence l'interface cathodique.
- Acide Borique faiblement ionisé :
 - Il agit en régulant le pH dans le film cathodique.
 - Et Il évite la précipitation d'hydroxyde de zinc [Zn(OH)₂]
 - Il minimise le dégagement d'hydrogène dans le voisinage immédiat de la cathode et permet ainsi de fixer le pH de la solution.
- le sulfate de sodium (Na₂SO₄) pour améliorer la conductivité du bain.
- Citrate de sodium (Na₃C₆H₅O₇) est un additif.

II.6.2.2. Bain de codéposition de Zn-Co

II.6.2.2.1. Types de bains de codéposition de l'alliage binaire Zn-Co

Il existe deux catégories de bains pour l'élaboration de revêtements d'alliage Zn-Co : les bains acides et les bains alcalins [1-5]. Plusieurs formulations d'électrolyte acide et basique sont rapportées dans la littérature [6-12]. Généralement chaque formulation contient deux sels spécifiques majoritaires à base de chlorure ou de sulfate de zinc, de cobalt, et aussi de l'acide borique qui permet de limiter les variations de pH. La composition de ces bains est donnée dans le tableau II.3.

Tableau II.3: Composition des bains pour l'élaboration de revêtements d'alliage Zn-Co.

Bain	composition	pH
Chlorure	Chlorure de zinc, Chlorure de cobalt et l'acide borique	5.5
Sulfate	Sulfate de zinc, Sulfate de cobalt et l'acide borique	2-5.5
Zincate	ZnO et NaOH	13-14

Dans la majorité des cas, les bains acides offrent une codéposition anormale avec un pourcentage de cobalt dans le revêtement nettement inférieur à son pourcentage dans les solutions. Ces bains acides ont également des propriétés intéressantes. Ils permettent d'avoir de grandes vitesses de dépôts, de grands rendements de courant mais, ils ont un faible pouvoir de distribution.

Pour les bains alcalins, on distingue :

1. Les bains alcalins aux cyanures : Ces bains sont en net recul suite à leur toxicité.
2. Les bains non cyanurés : Ces bains ont une bonne force de distribution, présente une bonne distribution des épaisseurs, contiennent un faible pourcentage de l'élément cobalt mais un faible rendement de courant.

A teneur équivalente dans le codépôt, les bains alcalins nécessitent des concentrations en cobalt plus faibles que ceux acides. De plus, leur pouvoir de pénétration est plus élevé [13, 14]. Parmi les bains alcalins les plus usuelles, on trouve le bain zincate.

II.6.2.2.2. Influence des paramètres principaux**II.6.2.2.2.1. Effet de la concentration**

Comme pour tous les revêtements, la composition du revêtement d'alliage Zn-Co déposé et sa teneur en cobalt dépend des conditions opératoires. C'est ainsi que la composition de l'électrolyte conditionne fortement la teneur du revêtement en cobalt. Ainsi, pour des codépôts contenant une quantité de cobalt égale ou inférieure à 1% en poids, l'addition d'agent nivelant ou brillanteur permet de conférer aux revêtements Zn-Co un aspect décoratif.

II.6.2.2.2.2. Influence du pH

Tous les alliages de zinc avec un métal du groupe du fer (fer, nickel, cobalt) sont obtenus avec la remarque d'alliages anormaux. Le métal le moins noble se dépose préférentiellement [15]. Les réactions au voisinage de l'électrode de travail durant l'électrolyse conduisent à des variations de pH [16, 17]. De récentes recherches montrent que la codéposition anormale de Zn-Co est un aboutissement de l'augmentation locale du pH à la surface de la cathode en raison de l'évolution de l'hydrogène, suite à la formation d'hydroxydes de zinc qui s'adsorbent à la surface de l'électrode inhibant la décharge des espèces plus nobles (métal du groupe du fer) d'après la théorie de Dahms et Croll [18]. Il faut contrôler ce paramètre régulièrement lors de l'élaboration de revêtement de Zn-Co. Le pH augmente avec l'augmentation du Co dans les codépôts de Zn-Co.

II.6.2.2.2.3. Influence de la densité de courant

Lors de l'électrodéposition de revêtement de Zn-Co en courant continu, celui-ci joue un rôle important sur l'apparence des dépôts et leur performance par rapport à la corrosion. En effet, l'augmentation du pourcentage de cobalt ainsi que la densité de courant dans un intervalle de 1 A/dm² à 5 A/dm² conduit à un dépôt anormal. De même, l'épaisseur du dépôt augmente substantiellement avec celle de la densité de courant.

Les codépôts peuvent être déposés en courant continu ou en courant pulsé. Les régimes pulsés sont connus pour leur attitude à améliorer la qualité des dépôts métalliques.

De nombreuses études rapportent qu'il est possible à l'aide de cette technique, d'affiner la taille de grain en réglant parfaitement les paramètres et d'avoir une épaisseur du dépôt plus homogène et enfin limiter les effets de bord qui sont souvent présent en régime courant continu [19, 20, 21]. Youssef et al. rapportent que les changements dans les paramètres de courant pulsé affectent la taille des grains ainsi que l'orientation des cristaux [22]. D'autre part Mouanga et al. dans leur étude sur la corrosion de ces dépôts de Zn-Co élaborés sous courant pulsé ont constaté l'augmentation de la résistance à la corrosion dans ces conditions [23, 20].

II.6.2.2.4. Influence des additifs

Notons qu'il est possible, lors de l'élaboration de les électrolytes, de rajouter des additifs tel que les nivelants, les brillanters en petites quantités, destinés à modifier certaines propriétés des revêtements [24, 25]. Les additifs les plus utilisés pour les électrolytes acides sont la coumarine, la thiourée et le formaldéhyde. Mouanga et al. ont étudié l'effet de la coumarine sur le revêtement Zn-Co réalisé à partir d'un bain sulfate [24]. Ils ont constaté qu'en plus de la réduction de la taille des grains des dépôts obtenus, la présence de la coumarine favorise une bonne structure du dépôt. Pour les électrolytes alcalins, on utilise la glycine, la triéthanolamine (TEA) comme additifs. Certains d'entre eux évitent la formation de piqures en réduisant le dégagement d'hydrogène [26].

II.6.2.2.3. Codéposition de Zn-Co

La composition du revêtement d'alliage Zn-Co déposé et sa teneur en cobalt dépend des conditions opératoires. C'est ainsi que la composition de l'électrolyte conditionne fortement la teneur du revêtement en cobalt. Donc nous avons ajouté 0.05, 0.1 et 0.15 mol/l de $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respectivement au bain de zinc; la concentration des ions Co^{2+} varie dans le bain, celle des ions Zn^{2+} est maintenue constante, les autres constituants ont été maintenus constants aussi. Le tableau II.4 récapitule les compositions et les concentrations utilisées.

Pour que deux éléments soient réduits simultanément à l'interface de l'électrode, il est nécessaire qu'ils se trouvent sous formes ioniques telles qu'ils aient un même potentiel de déposition. Ainsi, ce potentiel dépend du potentiel d'oxydoréduction des éléments chimiques. Pour rapprocher les potentiels d'oxydoréduction, nous préférons l'utilisation de l'agent complexant citrate de sodium $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

Tableau II.4: Compositions chimiques des bains de sulfate pour la codéposition de Zn-Co.

Composition	Concentration massique (g/l)	Concentration molaire (mol/l)
ZnSO₄.7H₂O	57.5	0.2
CoSO₄.6H₂O	13.15 - 26.31 - 39.46	0.05 - 0.1 - 0.15
Na₃C₆H₅O₇	56.8	0.2
H₃BO₃	9.3	0.15
Na₂SO₄	56.8	0.4

II.6.2.3. Bain de codéposition de Zn-Cr

Nous avons ajouté 10, 15 et 20 g/l de Cr₂(SO₄)₃.6H₂O respectivement au bain de zinc; la concentration des ions Cr³⁺ varie dans le bain, celle des ions Zn²⁺ est maintenue constante, les autres constituants ont été maintenus constants aussi. Le tableau II.5 récapitule les compositions et les concentrations utilisées.

Tableau II.5: Compositions chimiques des bains de sulfate pour la codéposition de Zn-Cr.

Composition	Concentration massique (g/l)	Concentration molaire (mol/l)
ZnSO₄.7H₂O	57.5	0.2
Cr₂(SO₄)₃.6H₂O	10 - 15 - 20	0.02 - 0.03 - 0.04
Na₃C₆H₅O₇	56.8	0.2
H₃BO₃	9.3	0.15
Na₂SO₄	56.8	0.4

II.6.2.4. Bain de l'électrodéposition de Zn-Co-Cr

Dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion des revêtements composites à base de Zn-Co, un procédé de dépôt électrochimique sera effectué pour élaborer les revêtements Zn-Co-Cr sur l'acier, la condition de préparation en électrolyte sera optimisée. Pour les dépôts obtenus par voie d'électrolyse, la structure dépend de la composition du dépôt et des conditions opératoires (concentrations des espèces électroactives en électrolyte). Pour cela nous avons ajouté 5, 10, 15 et 20 g/l de Cr₂(SO₄)₃.6H₂O respectivement au bain, les solutions obtenues sont soumis à l'agitation pendant (48-72) heures pour obtenir une bonne dispersion.

Les différentes compositions des bains d'électrodéposition du Zn-Co-Cr, sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau II.6: Compositions chimiques des bains de sulfate pour la déposition de Zn-Co-Cr.

Composition	Concentration massique (g/l)	Concentration molaire (mol/l)
ZnSO₄.7H₂O	57.5	0.2
CoSO₄.6H₂O	52.62	0.2
Cr₂(SO₄)₃.6H₂O	5 - 10 - 15 - 20	0.01 - 0.02 - 0.03 - 0.04
Na₃C₆H₅O₇	56.8	0.2
H₃BO₃	9.3	0.15
Na₂SO₄	56.8	0.4

II.6.3. Dispositif expérimental

Un montage électrochimique a été réalisé pour toutes les opérations de déposition électrolytique, figure II.6. Le substrat est pris comme cathode, alors que comme anode nous avons utilisé une électrode de platine.

Ces électrodes sont plongées dans un bain d'électrolyse avec un thermomètre et une électrode de verre à un pH-mètre. Le bain est soumis à une agitation magnétique pendant toutes les opérations d'électrodéposition. L'électrodéposition s'effectue à une densité de courant de l'ordre de 30 mA/cm², un pH d'environ de 3.5 et une température d'environ de 30 °C.



Figure II.6 : *Dispositif expérimental de l'électrodéposition de zinc pur.*

II.6.4. Caractérisation de revêtements électrodéposés

Pour comprendre bien l'incidence des différents dépôts Zn, Zn-Co, Zn-Cr et Zn-Co-Cr obtenus par la voie électrolytique sur les diverses propriétés, nous faisons des analyses par différentes techniques telle que : la diffraction des rayons X (DRX), Méthode potentiodynamique.

II.6.4.1. Diffraction des rayons X

Chaque cristal possède une unité chimique qui se répète régulièrement selon un système de trois axes formant ainsi des mailles. Ces mailles ont des longueurs d'arêtes et des angles qui leur sont propres. On peut donc identifier les solides cristallins selon leurs mailles. On peut aussi associer à un cristal plusieurs familles de plans (hkl), appelés réticulaires. Ces plans sont caractérisés par leur orientation, leur distance interréticulaire d_{hkl} , la densité des points dans chacun d'eux et le nombre de plans équivalents.

Sur le schéma suivant, on voit une famille de plans réticulaires (hkl) séparés par l'équidistance d_{hkl} . Exposés à un faisceau monochromatique de rayons X, ces plans agiront comme des surfaces réfléchissantes. On aura interférence constructive si la différence de chemin (marche) optique des rayons réfléchis provenant des différents plans, est un multiple entier de la longueur d'onde λ de rayons X. Pour λ fixe, cette condition est liée à l'espacement d_{hkl} et l'angle de diffraction θ selon l'équation :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin (\theta)$$

L'équation est connue sous le nom de loi de Bragg, et n est l'ordre de réflexion, qui peut être n'importe quel nombre entier (1, 2, 3...) à condition que $\sin(\theta)$ ne dépasse pas l'unité. En fait, la loi de Bragg est une condition nécessaire mais non suffisante pour que des cristaux réels produisent une diffraction. Elle permet de déterminer si une diffraction surviendra dans le cas des mailles élémentaires dont les atomes se situent exclusivement aux coins de la maille. Toutefois, les atomes qui se trouvent ailleurs (sur les faces et à l'intérieur de la maille) constituent d'autres sources de dispersion, et la dispersion ainsi produite peut être déphasée à certains angles de Bragg. Il en résulte une absence de certains faisceaux diffractés qui, selon la loi de Bragg, sont censés être présents.

Une des techniques courantes consiste à exposer à des rayons X monochromatiques un échantillon pulvérisé ou polycristallin fait de nombreuses particules fines et orientées aléatoirement. Puisque chaque particule (ou grain) est un cristal et que ces particules orientées de façon aléatoire sont très nombreuses, certaines d'entre elles sont nécessairement orientées de façon que tous les ensembles possibles de plans cristallographiques (hkl) permettant la diffraction soient présents.

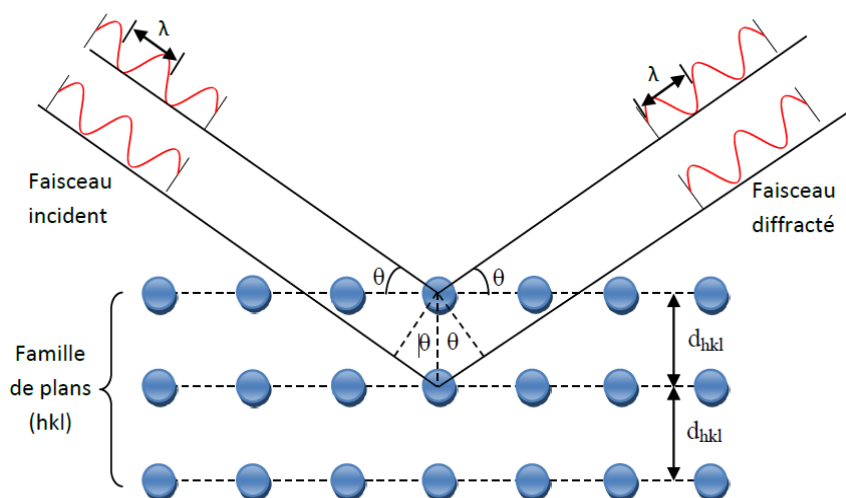


Figure II.7 : Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

La figure II.8 offre une représentation schématique d'un diffractomètre, avec un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano, appareil servant à mesurer les angles auxquels la diffraction se produit dans le cas des échantillons pulvérisés. Un échantillon en forme de plaque unie repose sur un point d'appui de façon à pouvoir tourner sur son axe qui est perpendiculaire au plan de la page. Un faisceau de rayons X monochromatiques est projeté à partir de la source RX, puis l'intensité des faisceaux diffractés est mesurée à l'aide d'un détecteur. L'échantillon, la source de rayons X et le détecteur sont tous coplanaires. Le détecteur est monté sur un chariot mobile qui peut aussi tourner sur l'axe perpendiculaire au plan de la page et sa position angulaire correspondant à 2θ . Le chariot et l'échantillon sont mécaniquement couplés de telle sorte qu'une rotation de θ de l'échantillon s'accompagne d'une rotation de 2θ du détecteur, ce qui garantit que les angles d'incidence et de réflexion demeurent égaux entre eux. Pendant que le détecteur se déplace à vitesse angulaire constante, un appareil enregistreur (PC) trace la courbe de l'intensité du faisceau diffracté (telle qu'elle est mesurée par le détecteur) en fonction de 2θ .

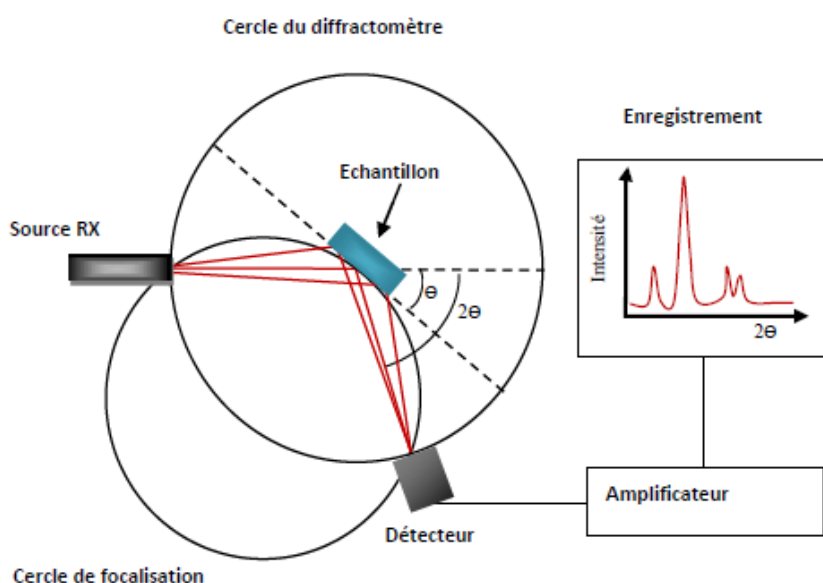


Figure II.8 : Un diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano.

Le diffractogramme constitue ainsi l’empreinte digitale de l’espèce cristalline, on peut l’utiliser pour son identification par une comparaison avec une base de données (fichiers JCPDS) dans laquelle sont répertoriées toutes les espèces connues avec leurs caractéristiques. Un logiciel adapté permet l’identification semi-automatique à l’aide de programme de comparaison des positions et intensités, avec l’emploi éventuel de critères de tri sur les éléments contenus dans l’échantillon. Les diffractogrammes ont été enregistrés, à température ambiante, sur un diffractomètre automatique *BrukerD8* équipé d’un système goniométrique ($\theta/2\theta$) et muni d’un monochromateur arrière permettant d’éliminer la raie K_{β} de l’anticathode de cuivre. La radiation utilisée correspond à la raie K_{α} du cuivre ($\lambda = 0,15406 \text{ \AA}$). L’acquisition des données a été effectuée selon la technique de Bragg-Brentano. Les échantillons ont été tassés sur le porte échantillon. Le logiciel HighScore Plus est utilisé pour l’enregistrement et l’analyse des diagrammes de diffraction. Les phases sont ensuite identifiées par interrogation de la base de données JCPDS du programme.

La méthode fournit une liste de valeurs (d_{hkl} , I_{hkl}) caractéristique d'une espèce cristalline :

- La liste de d_{hkl} est spécifique du réseau; les paramètres de maille et les angles entre les axes de la maille.
- La liste de I_{hkl} est spécifique de la structure; nature et arrangement des atomes dans la maille.

Dans notre cas, nos spectres de DRX ont été obtenus par un appareil de marque *BRUKER (D8 Advanced)* assister avec microordinateur, au niveau de Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications (LPCMA), de l'université de Biskra, figure II.9.

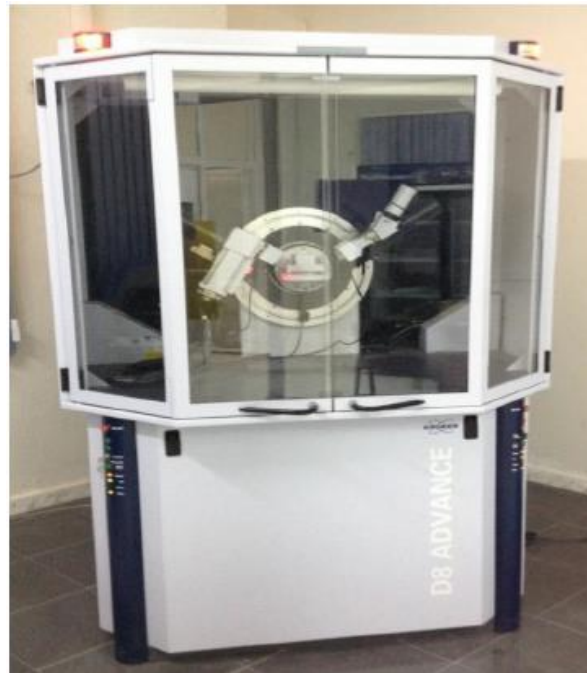


Figure II.9 : Diffractomètre de type « D8 Advance-Brucker ».

En plus de l'identification de la phase structurale, la technique de diffraction de rayons X nous permet aussi de calculer la taille de grains d'une matière cristalline grâce aux dimensions de pic principal du spectre obtenu (voir la figure II.10).

La taille des grains peut être déterminée à partir de largeur du pic principal à l'aide de l'équation de Debye Scherrer [27, 28] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où

D : taille moyenne des cristallites (nm).

0,9 : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.

λ : longueur d'onde des rayons X.

β : largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.

θ : angle de diffraction.

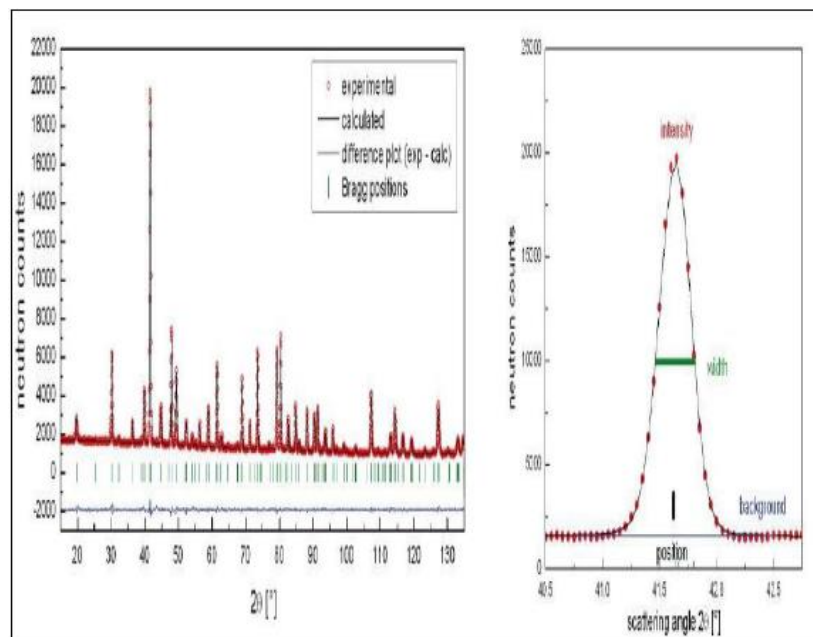


Figure II.10 : Le pic de Bragg.

La distance interréticulaire des plans (hkl) est reliée à la position 2θ de pic par l'intermédiaire de la loi de Bragg. Toute déformation élastique du cristal va se traduire par une variation de cette distance d_{hkl} , les plans (hkl) ayant tendance à se rapprocher dans les directions en compression et à s'éloigner dans les directions en traction. La déformation mesurée peut donc s'exprimer en fonction de d et par la suite en fonction de 2θ , par rapport à un état de référence du matériau que nous appelons état sans contrainte.

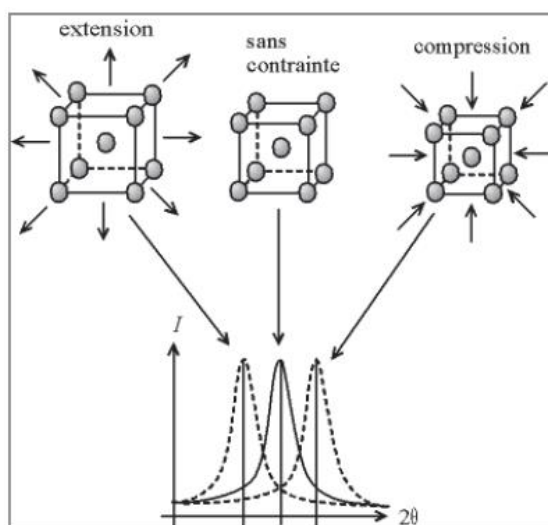


Figure II.11 : Un déplacement de pic dû à une contrainte.

La détermination des contraintes par DRX se fait comme pour la plupart des autres méthodes par la mesure des déformations et le calcul des contraintes à partir de l'équation de la mécanique. Les déformations correspondent aux variations des distances interréticulaires qui se traduiront par un déplacement de pic d'une quantité $\Delta 2\theta$ donnée par la différentiation de la loi de Bragg. Pour une déformation conventionnelle :

$$\varepsilon = \frac{d-d_0}{d_0} = \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta} - 1$$

Où d_0 est la distance interarticulaire initiale dans l'état non déformé, d est la distance interarticulaire dans l'état déformé, θ_0 est l'angle de diffraction initial et θ est l'angle de diffraction dans l'état déformé.

II.6.4.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour réaliser des micrographies de la surface des échantillons, afin de caractériser les différents dépôts et la corrosion des surfaces. Les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye comme une sonde point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés: les électrons rétrodiffusés (avec une énergie proche de l'énergie du faisceau incident), les électrons secondaires (de faibles énergie et produit sur une profondeur inférieure à 5 nm), les électrons Auger (émis depuis une zone encore moins profonde que les électrons secondaires), les rayons X caractéristiques et les électrons transmis si l'échantillon est suffisamment mince [29, 30].

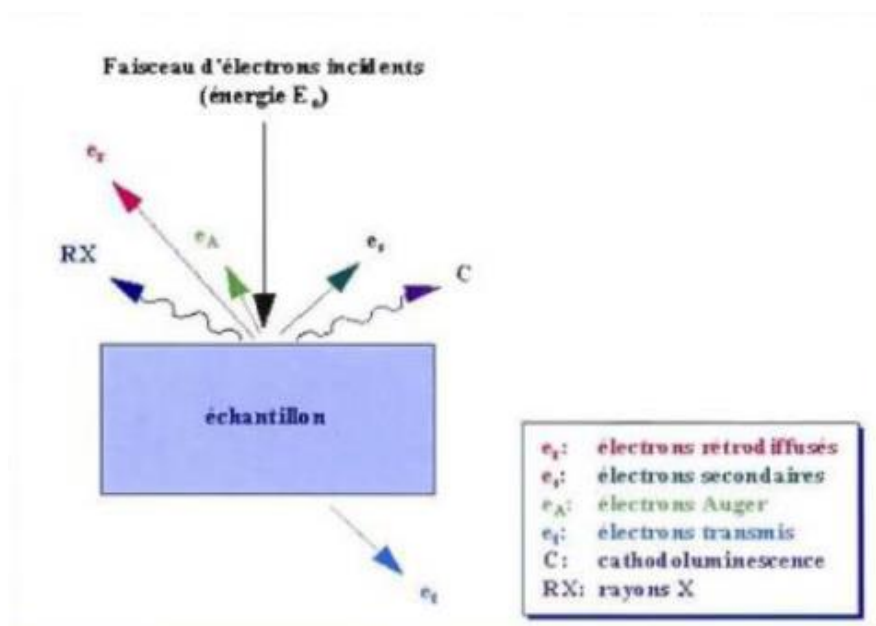


Figure II.12 : Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon solide.

L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface du solide provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible, inférieure à 50 eV, sont détectés par un détecteur couplé à une console vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau incident (Figure II.12). L'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité de l'écran de télévision donnant des images en noir et blanc.



Figure II.13 : Microscopie électronique à balayage.

II.6.4.3. La microdureté Vickers [31]

La dureté est définie comme étant la résistance qu'un corps oppose à la pénétration par un autre corps plus dur. Pour fixer les conditions de cette pénétration, il est possible par des essais préalables, de déterminer la nature et la forme des pénétrateurs à utiliser. La méthode Vickers a été retenue pour cette étude. Le pénétrateur est constitué d'une pointe pyramidale en diamant à base carrée et d'angle au sommet entre faces égale à 136° .

La dureté Vickers est alors définie par le rapport :

$$H_v = \frac{m}{S}$$

Avec

m : la charge appliquée (en Kg) par le pénétrateur

S : la surface latérale (en mm^2) de l'empreinte pyramidale, définie par :

$$S = \frac{\frac{1}{2} d^2}{\sin \frac{136}{2}}$$

Des deux relations, on obtient l'expression habituellement utilisée pour le calcul de la microdureté Vickers :

$$H_v = 1.8544 \frac{m}{d^2}$$

Le microduromètre utilisé comporte une colonne de microscope optique en réflexion, qui permet de viser la zone souhaitée sur un échantillon poli, le pénétrateur Vickers est ensuite placé dans l'axe optique pour effectuer l'essai, puis le microscope permet de mesurer les deux diagonales d_1 et d_2 du carré d'empreinte. On obtient la valeur de la grandeur d de la relation précédente en effectuant la moyenne arithmétique de d_1 et d_2 .

Les mesures de microdureté ont été effectuées grâce à un microduromètre automatique, à pénétration Vickers, avec une charge de 100g.

Chaque valeur représente la moyenne de 7 mesures prises en différents endroits de la surface de l'échantillon.



Figure II.14 : *Microduremètre.*

II.6.4.4. Mesures électrochimiques

La réactivité des matériaux étudiés est déterminée par le tracé des courbes de polarisation courant-potentiel qui donnent en outre accès aux paramètres cinétiques des réactions d'oxydo-réduction du processus de corrosion.

L'application de la polarisation non stationnaire et la mesure de la réponse en courant a été réalisé au laboratoire de chimie, université de Biskra en utilisant un appareillage comprenant: un potentiostat PGZ301 relié à un système d'acquisition de données équipé d'un logiciel (Volta Maser 4).

Une cellule électrochimique (Figure II.15) de volume 300-450 ml comportant :

- trois électrodes ;
 - une électrode de travail (échantillon élaboré).
 - une électrode de référence : Hg/HgO/1M KOH ($E_{\text{ref}} = 0.098 \text{ V/ENH}$).
 - une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode (en platine).
- un électrolyte, qu'est une solution de chlorure de sodium (3 et 3.5 %), naturellement aérée.



Figure II.15 : *Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.*

Les tests de corrosion peuvent être classés selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires (tests de polarisation) et les méthodes non-stationnaires dites transitoires (les spectroscopies d'impédance électrochimique).

II.6.4.4.1. Tests de polarisation

Le potentiostat est équipé par un micro-ordinateur et les données sont traitées par logiciel Volta Maser 4. Les pentes de Tafel cathodiques (β_c) et anodiques (β_a) et les densités de courant (i_{corr}) et potentiel de corrosion (E_{corr}) sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion (figure II.16) et les résultats de la résistance de polarisation (R_p) calculée à l'aide de l'équation de Stern-Geary [32] représenté ci-dessous, en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charge.

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_b}{2.303 (\beta_a + \beta_b) i_{corr}}$$

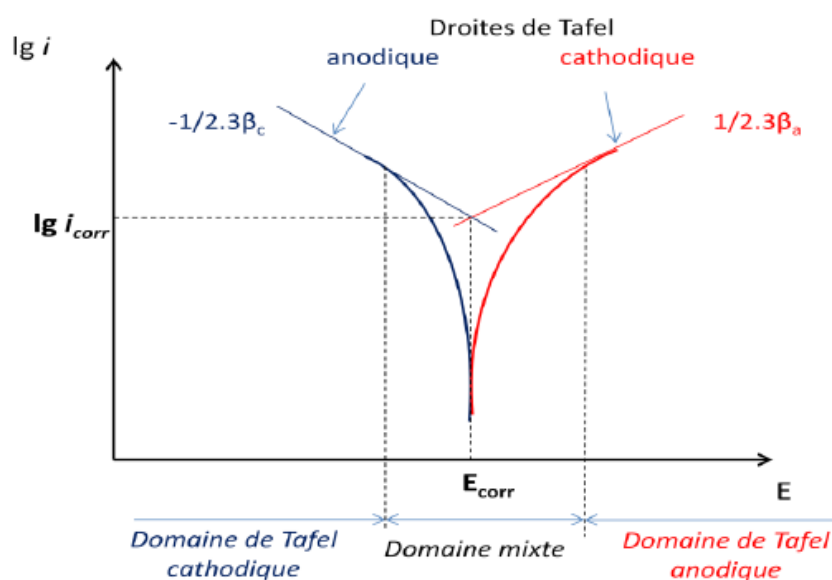


Figure II.16 : Détermination du courant i_{corr} et potentiel E_{corr} de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

II.6.4.4.2. Spectroscopies d'impédance électrochimique

Le trace des diagrammes d'impédance électrochimique a été effectuée à l'aide d'un Potentiostat / Galvanostat de type PGZ301 associé au logiciel (Volta Master 4) et avec une amplitude de signal 10 mV. Le domaine de fréquence exploré varie de 100 KHZ à 10 mHZ. Pour tous les essais électrochimiques réalisés, nous avons utilisé une cellule à trois électrodes; l'acier revêtu comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire et une électrode de référence. Cette dernière est placée en face de l'électrode de travail.

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet l'évaluation des paramètres tels que la résistance de la solution R_s , la résistance de transfert de charge R_t . La résistance de transfert de charge R_t est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence (figure II.17). La résistance de la solution R_s est la limite de l'impédance à haute fréquence. Les valeurs de résistances de transfert de charge R_t sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, comme suggéré par Tsuru et Haruyama [33, 34]. La capacité de double couche (C_{dl}) peut être calculée par l'expression ci-dessous, dans la quelle f_c est la fréquence au sommet du demi-cercle :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi R_t f_c}$$

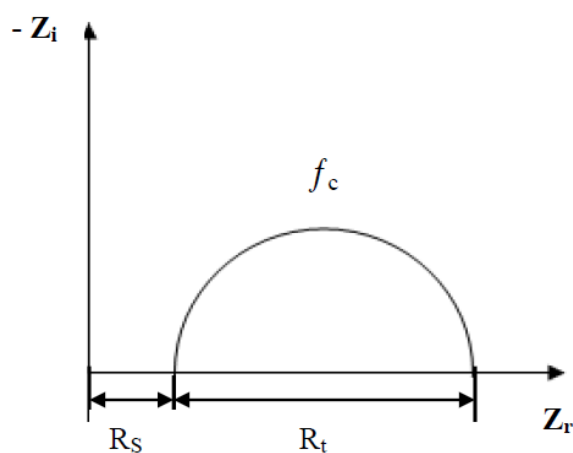


Figure II.17 : Diagramme théorique de nyquist d'impédance pour une réaction avec transfert de charges.

La spectroscopie d'impédance permet de déterminer le mode d'action de notre dépôt. Il peut s'agir d'un phénomène électrochimique rapide (transfert de charge) est sollicité dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

II.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différentes étapes de la préparation des substrats d'acier a revêtus, ainsi que les différents produits utilisés lors de préparation des bains électrolytiques et le dispositif expérimental pour l'élaboration électrochimique des dépôts métalliques. Ce chapitre est contient aussi la description des techniques d'analyse permettant; la caractérisation structurale par DRX et l'observation de la morphologie des films métalliques déposés par MEB.

Nous avons présenté aussi, le dispositif expérimental pour la caractérisation électrochimique des dépôts métalliques et qui est composé d'une cellule électrochimique et les trois électrodes (de référence, la contre électrode et l'électrode de travail).

Références bibliographiques

- [1] C. J. Lan, W. Y. Liu, S. T. Ke, T. S. Chin, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3103.
- [2] R. Ramanauskas, L. Muleshkova, L. Maldonado, P. Dobrovolskis, *Corros. Sci.* 40 (1998) 401.
- [3] R. Ramanauskas, L. Gudavicitute, R. Juskenas, *Chemija* 19 (2008) 7
- [4] C. J. Lan, W. Y. Liu, S. T. Ke, T. S. Chin, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3103
- [5] M. G. Hosseini, H. Ashassi-Sorkhabi, H. A. Y. Ghiasvand, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2897
- [6] S. Rajendran, S. Bharathi, C. Krishna, T. Vasudevan, *Plat. Surf. Finish* (1997) 84
- [7] D. E. O. S. Carpenter, J. P. G. Farr, *Proceedings of the 9th International Symposium on Advanced Materials. Kahuta Research Laboratory, Lahore, Abstracts* 101 (2005)
- [8] H. Yan, J. Downes, P. J. Boden, S. J. Harris, *J. Electrochem. Soc.* (1996) 143
- [9] D. E. O. S. Carpenter, S. D. Carpenter, J. P. G. Farr, *Trans. Inst. Metal Finish* (2000) 78
- [10] G. D. Wilcox, P. J. Mitchell, *Trans. Inst. Metal Finish* (1987) 65
- [11] O. Gircine, P. Ramanauskas, P. Castro, P. Bertolo-Perez, *Trans. Inst. Metal Finish* (2001) 79
- [12] P. Roland, S. Gernot, *Trans. Inst. Metal Finish* (1996) 74
- [13] C. J. Lan, W. Y. Liu, S. T. Ke, T. S. Chin, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3103
- [14] M. G. Hosseini, H. Ashassi-Sorkhabi, H. A. Y. Ghiasvand, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2897
- [15] A. Brenner vol.I-II, Academic Press, New York (1963)
- [16] G. Roventi, R. Fratesi, R. A. Della Guardia, G. Barucc, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 173
- [17] Y. Keith Sasaki, B. Jan Talbot, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 189
- [18] H. Dahms, I. M. Croll, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 771
- [19] S. O. Pagotto Jr., C. M. A. Freire, M. Ballester, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 10
- [20] M. Mouanga, L. Ricq, J. Douglade, P. Bercot, *Corros. Sci.* 51 (2009) 690

- [21] A. Godon, These Doctorat Grenoble (2010)
- [22] Kh. M. S. Youssef, C. C. Koch, P. S. Fedkiw, *Corros. Sci.* 46 (2004) 51
- [23] C. M. Tomachuk, A. Freire, M. Ballester, R. Fratesi, G. Roventi, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 6
- [24] M. Mouanga, L. Ricq, G. Douglade, J. Douglade, P. Bercot, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 762.
- [25] M. Mouanga, L. Ricq, L. Ismaili, B. Refouvelet, P. Bercot, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7143.
- [26] M. S. Chandrasekar, S. Shanmugasigamani, M. Pushpavanam, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 603
- [27] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA USA (1978)
- [28] Ya. S. Umanski, « X-ray investigation of metals and semiconductors », Moscow, Metallurgia (1969) 496
- [29] R. Castaing, thèse ONERA 55 (1952)
- [30] R. Castaing, J. Decamps, *J. Phys. Rad.* 16 (1955) 304
- [31] H. Nemour, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2017)
- [32] M. Stern, A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56.
- [33] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu, *J. Jap. Soc. Corros. Engng.*, 27 (1978) 573.
- [34] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edn, Alden Press, Oxford, 495 (1993).

CHAPITRE III

RESULTATS & DISCUSSIONS

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des électrodépôts de Zn-Co, Zn-Cr et Zn-Co-Cr. Dans cette étude nous présentons l'effet des concentrations des ions de cobalt et de chrome dans les bains électrolytiques sur les caractéristiques de dépôts des différentes couches minces élaborés. Les caractéristiques morphologiques des surfaces métalliques modifiées seront effectuées à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). La diffraction des rayons X (XRD) des surfaces modifiées sera réalisée. Les propriétés anticorrosion des couches minces préparées sur l'acier doux seront évaluées par une série d'expériences de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les tests de polarisation potentiométrique seront réalisés dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) avec deux concentrations en masse de 3 % pour Zn-Co et 3.5 % pour Zn-Cr et Zn-Co-Cr à la température ambiante.

III.2. Caractérisation des dépôts composites binaires Zn-Co

Dans cette partie nous avons fait une étude expérimentale sur les dépôts composite de Zinc-Cobalt. L'influence de la concentration de cobalt était l'objet principal, afin d'améliorer la résistance de la corrosion des couches électrodeposées, qui a été faite par l'électrodeposition sur des substrats d'acier précédemment traités. Ces électrodépôts ont été étudiés par plusieurs méthodes de caractérisation, comme diffraction des rayons X, mesure de microdureté, adhérence et microscopie électronique de balayage (SEM), la protection contre la corrosion une propriété a étudié par des mesures potentiodynamique de polarisation (Tafel) et par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

III.2.1. Adhérence

La mesure de la qualité d'adhérence des couches électrodépôts a été effectuée par la méthode du choc thermique (chauffage du dépôt jusqu'à 250 °C pendant 30 minutes, puis trempe rapide dans l'eau à température ambiante). Ces tests de choc thermique réalisés pour les différentes couches élaborées montrent que ces revêtements ont une très bonne adhérence.

III.2.2. Analyse par Diffraction des rayons X

La structure cristalline des électrodépôts Zn-Co a été étudiée par la diffraction de rayons X à l'aide d'un diffractomètre de type D8 Advance. Les rayons X sont générés par une anticathode en cuivre, un système de filtrage nous permet de travailler avec la raie $K\alpha_1$ ($\lambda = 0,15406$ nm) dans une configuration de Bragg-Brentano θ - 2θ . L'angle θ varie d'un pas de $0,02^\circ$ entre 30° et 80° . Les diffractogrammes obtenus sont exploités à l'aide du logiciel HighScore Plus, qui permet notamment d'utiliser la banque de données cristallographiques JCPDS pour identifier les phases présentes dans les électrodépôts. Les paramètres de maille ont été calculés en utilisant le même logiciel. La taille des cristallites (D) est calculée en fonction de la largeur de la raie (largeur à mi-hauteur FWHM de l'intensité maximale de la raie), sa position et la longueur d'onde des RX utilisée selon la relation classique de Scherrer [1] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

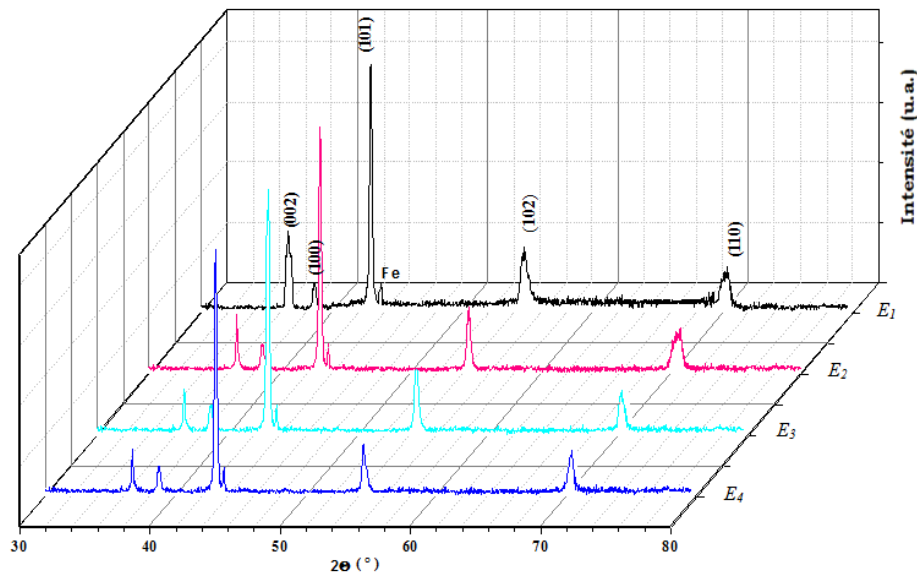


Figure III.1 : *Diffractogrammes de diffraction des rayons X pour les échantillons des dépôts électrolytiques Zn (E_1) et des alliages binaires Zn-Co électrodéposés (E_2 , E_3 , E_4) sur des substrats d'acier à partir des bains contenant différentes concentrations 0.05, 0.1, 0.15 M de Co^{2+} .*

L'ensemble des plans diffractant sont donnés sur la figure III.1. La phase de zinc se manifeste avec différentes orientations. A la position angulaire $2\theta = 43^\circ$, nous constatons que la raie correspond à l'orientation (101) est la plus intense. La concentration de cobalt à un effet différent sur la structure cristalline du dépôt Zn-Co élaboré avec 0.05 M que pour le dépôt Zn-Co réalisé avec la concentration molaire de 0.15 M. On constate un recul dans les intensités des raies sous l'effet de l'incorporation de cobalt dans la matrice de zinc.

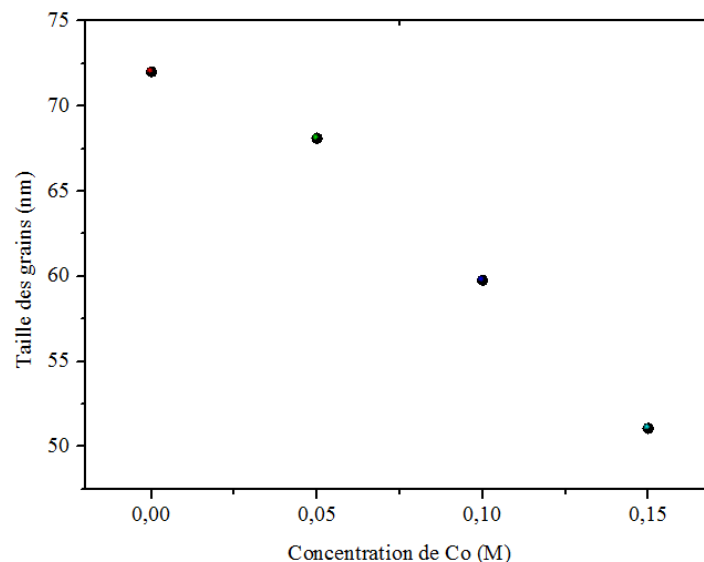
Les structures des électrodépôts en alliage Zn-Co dépend des conditions opératoires et principalement de la quantité de cobalt contenu dans les dépôts. Nous constatons que les dépôts de l'alliage Zn-Co élaborés, obtenu à partir d'un bain d'acide de sulfate, au bas teneur en cobalt sont composés d'une phase de structure hexagonale. Des résultats similaires ont été constatés par des chercheurs qui ont travaillé sur l'électrodéposition de Zn-Co. Gomez montre que la structure cristallographique de l'alliage Zn-Co dépend très fortement de teneur en cobalt déposé, pour un pourcentage moins de 3 % de Co, l'alliage présente la phase η et avec un pourcentage entre 4 et 10 %, l'alliage est constitué de deux phases : η -phase et γ -phase [2]. De leur part Hayashi et al. ont détectés la présence du γ -phase dans les dépôts quand le pourcentage de cobalt est autour de 7 % [3-6]. Ils ont constaté que les dépôts de l'alliage $Zn_{1-x}Co_x$ au bas pourcentage de cobalt sont composés de deux phases : Zn_5Co_{21} et $Zn_{13}Co$.

Par ailleurs, on observe que les raies des spectres sont légèrement décalées par rapport aux positions de raies de zinc pur tirées à partir du fichier JCPDS. Ceci met en évidence des modifications microstructurales de ces revêtements. Cela peut être expliqué par la variation des paramètres de maille du zinc qui est dû à l'incorporation des atomes de cobalt dans le réseau cristallin de zinc. Pour cela, on a estimé la taille des cristallites (D) des différents dépôts élaborés. Les différentes valeurs de ces tailles de cristallites calculées à partir de relation Scherrer sont rassemblées dans le tableau III.1. Ces tailles sont déterminées selon l'orientation (101); correspondent aux raies les plus intenses.

Tableau III.1 : Taille des cristallites de Zn et Zn-Co calculées selon le modèle de Scherrer.

Echantillon	Concentration de Co^{2+} (M)	FWHM	Taille de cristallite D (nm)
Zn pur (E_1)	0	0.11	72
Zn-Co (E_2)	0.05	0.12	68.1
Zn-Co (E_3)	0.10	0.23	59.77
Zn-Co (E_4)	0.15	0.28	51.08

Les résultats montrent que la taille des cristallites varie en fonction de teneur en cobalt déposé dans l'alliage Zn-Co. En effet, l'utilisation des électrolytes contenant 0.10 M et 0.15 M de l'ion de cobalt bivalent pour la déposition des échantillons E_3 et E_4 a permis de diminuer la taille des cristallites de ces deux échantillons jusqu'à 59.77 et 51.08 nm respectivement par rapport à celle du dépôt E_2 (68.1 nm). On constate que la taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la teneur en cobalt déposé dans l'alliage, l'inclusion de cobalt dans la matrice de Zn cause une déformation de la structure hexagonale; ceci est dû à la substitution des gros atomes originaux de réseau cristallin de zinc par les petits atomes de cobalt. La figure III.2 présente la variation de taille des cristallites en fonction des concentrations de Co^{2+} dans l'électrolyte utilisé.

**Figure III.2:** Variation de la taille des cristallites des dépôts Zn-Co en fonction de concentration de cobalt.

III.2.3. Morphologie des couches électrodéposées Zn-Co

Une étude morphologique a été réalisée sur la surface des couches minces de Zn-Co électrodéposées sur des substrats d'acier à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Une technique puissante et efficace, du point de vue du contrôle des morphologies des films élaborés. Les micrographies MEB des échantillons à grand agrandissement sont présentées, respectivement, si dessous.

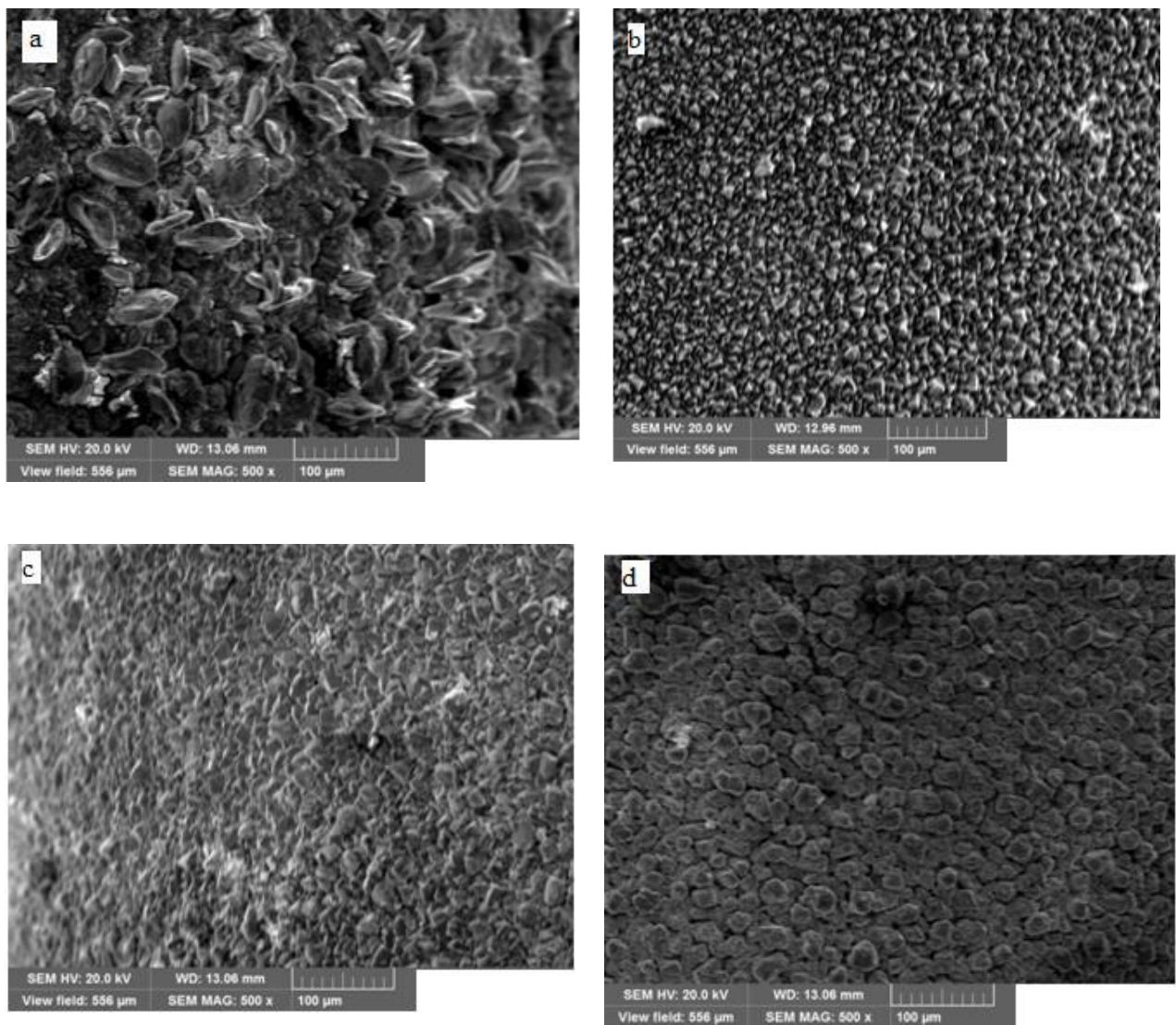


Figure III.3 : Micrographies MEB des surfaces des échantillons des dépôts électrolytiques Zn (a) et Zn-Co (b, c, d) déposés sur des substrats en acier à partir des bains contenant différentes concentrations de cobalt bivalent (0.05, 0.1, 0.15 M).

La surface des couches minces de Zn-Co électrodéposées avec un temps de croissance de 30 minutes, recouvrant ainsi toute la surface, de substrat de l'acier, effective exposée à l'électrolyte. Il est clairement visible que les morphologies des surfaces des dépôts obtenus à partir des bains contenant de faibles concentrations de Co^{2+} diffèrent des dépôts obtenus à partir des bains contenant de grandes concentrations de Co^{2+} . Il apparaît que la variation de teneur de cobalt déposé modifie considérablement la morphologie de revêtement Zn-Co. Les observations par la microscopie électronique, figure III.3.d, ont montré qu'un revêtement possédant une topographie plus fine et plus homogène est élaboré. En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure microcristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. Un phénomène qui est bien documenté dans la littérature [7-11]. La compacité est aussi fortement influencée par l'addition des quantités suffisantes de cobalt. Le dépôt étant compact, en effet, présentant une texture beaucoup plus compacte pour le film électrodéposé, donc ce revêtement présente des propriétés surfaciques supérieures permettant une meilleure protection contre la corrosion de substrat de l'acier.

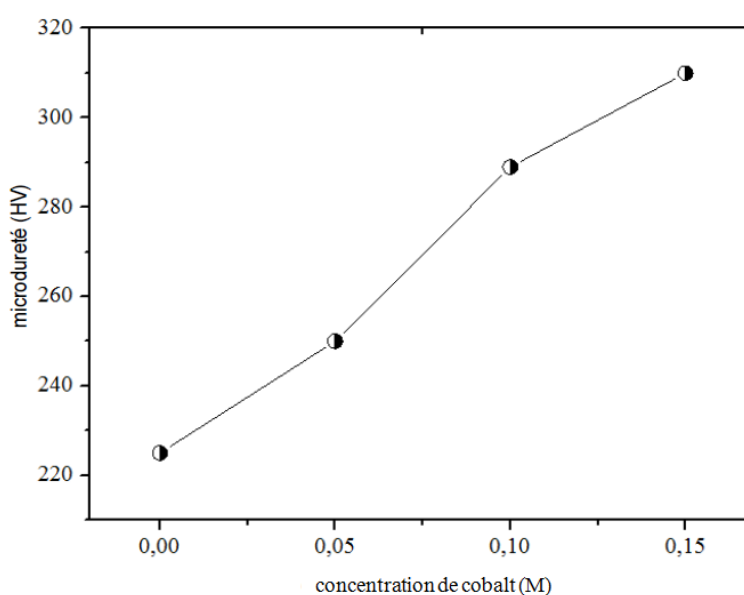
III.2.4. Microdureté

On appelle dureté la propriété d'un corps de s'opposer à la déformation plastique provoquée par des contacts de la couche superficielle. La rapidité et la simplicité de l'essai de dureté, ainsi que la possibilité de juger des propriétés d'une pièce sans la détruire, contribuent à sa large extension pour le contrôle de la qualité du métal des pièces et des produits métalliques. Pour cela on a utilisé la dureté Vickers avec un microduremètre automatique. La dureté est déterminée par l'empreinte laissée dans la surface mise à l'essai par une pyramide en diamant à base carrée sous une charge de 100 g. Les tests de microdureté ont été menés au niveau de l'université de Biskra et les résultats obtenus, pour les électrodépôts de Zn et de Zn-Co élaborés sont regroupés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Valeurs de la microdureté de différents électrodépôts Zn et Zn-Co.

Echantillon	Concentration de Co^{2+} (M)	Microdureté (HV)
Zn pur (E_1)	0	225
Zn-Co (E_2)	0.05	250
Zn-Co (E_3)	0.10	289
Zn-Co (E_4)	0.15	310

Les valeurs de la microdureté sont tracées en fonction de la concentration de cobalt dans les électrolytes (figure III.4). Ces résultats montrent que les revêtements préparés à partir du bain choisit possèdent une bonne dureté et l'addition de cobalt dans la matrice de zinc (l'effet de la teneur de cobalt déposé en Zn-Co) augmente la microdureté des revêtements, c'est ainsi que chaque phase déposées offre des caractéristiques spécifiques et par conséquent améliore les propriétés mécaniques des dépôts.

**Figure III.4 :** Variation de la microdureté des dépôts Zn-Co en fonction de la concentration de cobalt dans les électrolytes.

III.2.5. Etude du comportement à la corrosion par piqûre des revêtements

III.2.5.1. Courbes de polarisation de Tafel

Dans le but de mieux comprendre l'effet de teneur de Co déposé en alliage sur les processus de corrosion des électrodépôts Zn-Co, des mesures électrochimiques par la technique potentiostatique ont été effectuées sur différents dépôts élaborés avec différentes concentrations de l'ion bivalent de cobalt (0.05, 0.1, 0.15 M), dans les bains de déposition. Avant chaque test de corrosion le dépôt a été immergé dans une solution de chlorure de sodium (NaCl 3 %), milieu corrosif, pendant 60 minutes à température ambiante. Les courbes de polarisation ont été enregistrées en effectuant un balayage linéaire de potentiel de -0.8 à -1.3 V du potentiel d'abandon avec une vitesse de balayage de 5 mV/s. Les courbes de Tafel obtenues sont illustrées sur la figure III.5.

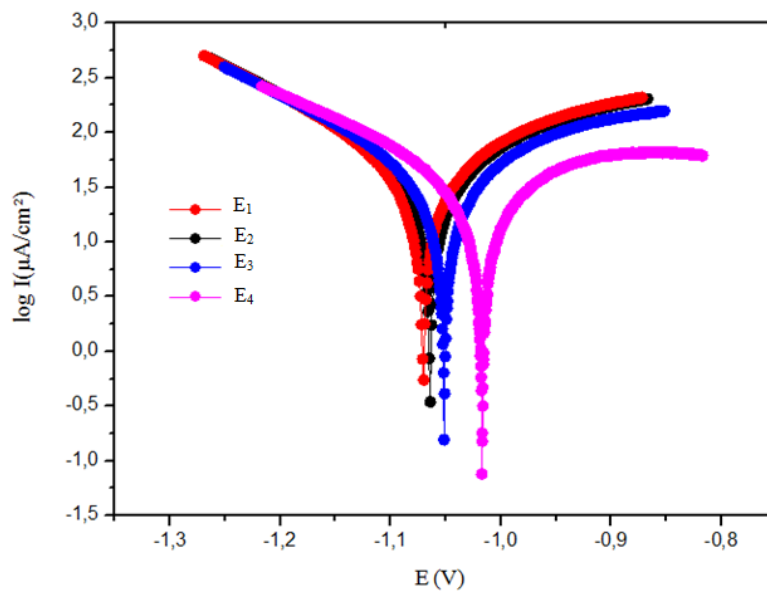


Figure III.5 : Courbes de polarisation anodique et cathodique obtenus, dans une solution NaCl (3 %), pour les dépôts Zn (E_1) et Zn-Co (E_2 , E_3 , E_4) déposés à partir des bains contenant différentes concentrations de Co^{2+} (0.05, 0.1, 0.15 M).

Le 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, quant aux valeurs de la résistance de polarisation R_p elles sont calculées à l'aide de l'équation de Stern-Geary [12]. Les valeurs de E_{corr} , I_{corr} et R_p sont rassemblées dans le tableau III.3.

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_b}{2.303 (\beta_a + \beta_b) I_{corr}}$$

Tableau III.3 : Paramètres électrochimiques obtenus par la technique potentiodynamique sur les dépôts Zn et Zn-Co dans une solution de NaCl (3 %).

Echantillon	Concentration de Co^{2+} (M)	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)
Zn pur (E_1)	0	- 1.1515	0.549	80.46
Zn-Co (E_2)	0.05	- 1.063	0.346	83.20
Zn-Co (E_3)	0.10	- 1.0515	0.1562	91.39
Zn-Co (E_4)	0.15	- 1.0297	0.0749	93.45

L'analyse des paramètres obtenus par l'interprétation des courbes de polarisation a mis en évidence des potentiels de corrosion (E_{corr}) moins négatifs, des densités de courant de corrosion (I_{corr}) plus petites et des résistances de polarisation (R_p) plus grandes pour les revêtements composites Zn-Co élaborés. La faible densité de courant de corrosion fait que la corrosion ne peut pas se produire sur toute la surface de l'échantillon, mais seulement dans certaines zones particulières (des défauts structurels peuvent être identifiés, des petits pores et des défauts de croissance qui n'ont pas complètement traversé l'épaisseur). Ces résultats nous indiquent une activité électrochimique réduite et une résistance à la corrosion plus grande dans le cas des dépôts composites par rapport au dépôt de Zn pur, étant confirmées les effets bénéfiques de l'incorporation du Co dans la matrice de Zn pur et de teneur de déposition de cobalt en électrodépôts composites; l'augmentation de concentration de l'ion bivalent de cobalt dans les bains électrolytiques, conduit à un enrichissement de l'alliage Zn-Co avec le composant plus noble. La concentration optimale des ions de Co^{2+} dans le bain électrolytique est de 0.15 M.

Les codépôts Zn-Co offre principalement une protection artificiel aux substrats en acier et par conséquent, pour des dépôts de mêmes épaisseurs en zinc et en alliage Zn-Co, le dépôt en alliage a la capacité de protéger l'acier pour une durée plus longue que le dépôt de zinc pur [13, 14]. Ces revêtements agissent comme des couches barrières de protection, ce qui réduit la vitesse de corrosion [15, 16, 17]. L'efficacité de teneur de cobalt en alliage Zn-Co vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu chloruré, a été confirmée par d'autres chercheurs. Si les alliages de zinc ont une grande quantité de zinc, ils peuvent toujours maintenir un potentiel suffisamment plus négatif que l'acier et offrir une meilleure protection contre la corrosion que le zinc pur [18]. Kirilove et al. [19] ont observé qu'un revêtement de zinc contenant une faible teneur en cobalt peut encore être considéré comme un revêtement sacrificiel, tandis que celui avec une quantité élevée en cobalt était plus noble que l'acier, jouant le rôle de barrière anticorrosion. L'électrodéposition de revêtement d'alliage Zn-Co avec environ 0.7 à 4 % en poids en Co présente une résistance à la corrosion plus élevée que le dépôt de zinc conventionnel [20-22]. Ces résultats ont été confirmés par Short et al. [17] pour les alliages Zn-Co contenant 1 - 10 % de cobalt déposé.

III.2.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures de l'impédance électrochimique ont été effectuées pour caractériser le comportement électrochimique des revêtements de Zn (E_1) et Zn-Co (E_2 , E_3 , E_4) sur l'acier en milieu corrosif de chlorure de sodium 3 %. La spectroscopie d'impédance électrochimique a été appliquée au potentiel d'abandon, selon le modèle de Nyquist, avec une amplitude de 10 mV, les mesures ont été effectuées dans une gamme de fréquences de 50 KHz à 10 mHz, après une heure d'immersion de nos échantillons. Les diagrammes d'impédances sont présentés sur la figure III. 6.

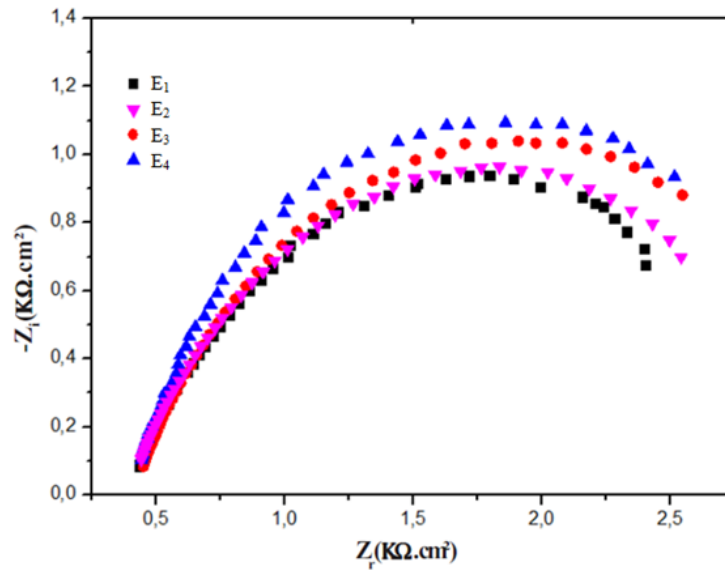


Figure III.6 : Diagrammes d'impédance des électrodépôts Zn pur (E_1) et Zn-Co (E_2 , E_3 , E_4), réalisés après l'immersion dans une solution de 3 % NaCl.

Les graphes, qui présentent des allures similaires, sont constitués d'une seule boucle capacitive sous forme de demi-cercle dans la région de haute fréquence. Ce type de diagramme indique généralement que le phénomène de transfert de charge se produit durant le processus de corrosion et sa localisation dans la région de haute fréquence indique que c'est un processus rapide. On observe de plus que le diamètre de la boucle capacitive, qui représente la résistance de transfert de charge R_t , est plus important dans le cas de dépôt préparé avec grande concentration de cobalt bivalent dans le bain de sulfate (0.15 M). Cette dernière observation montre bien que l'enrichissement de dépôt en Co, plus noble que le Zn, a permis d'améliorer la résistance de dépôt de Zn-Co à la corrosion, autrement dit, les électrons sont difficilement transférés de la surface des dépôts vers le milieu corrosif (capacité de la double couche diminue), c'est-à-dire réduire effectivement la surface électroactive. A partir des diagrammes de Nyquist, les formes des courbes d'impédances sont similaires à celles trouvées dans la littérature [23]. Les résultats d'impédance sont en concordance avec les résultats extraits des courbes de polarisation, les meilleurs étant observées dans le cas des dépôts composites Zn-Co enrichis de cobalt.

L'inclusion de cobalt de quantité suffisante dans la matrice de Zn cause la croissance de la résistance anticorrosive des dépôts en alliage Zn-Co. Plusieurs travaux concernant l'effet de concentration sur les caractéristiques du dépôt ont été rapportés dans la littérature [24, 25, 26].

Un des intérêts de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est la modélisation des diagrammes de Nyquist en circuit électrique équivalent. La décomposition des courbes en plusieurs composants électriques (résistance, capacité...) permet d'expliquer les phénomènes de transferts de masse, de transfert d'électron ou de diffusion à la surface des électrodes modifiées. Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité...) qui sont placés en parallèle ou en série dans un circuit électrique. Après plusieurs tentatives, nous avons obtenu les meilleurs fits avec un coefficient de corrélation $\chi^2 = 10^{-3}$. Cette modélisation a été effectuée en utilisant le circuit équivalent représenté dans la figure. III.7.

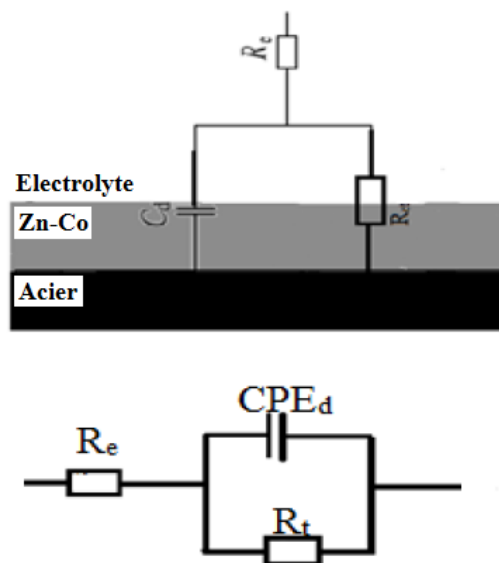


Figure III.7: Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface dépôt/électrolyte.

D'où

R_e est la résistance de l'électrolyte (solution NaCl).

CPE_d est utilisé à la place d'un élément capacitif équivalant de la double couche électrochimique (C_d).

R_t est la résistance de transfert de charge.

III.3. Caractérisation des dépôts composites binaires Zn-Cr

Notre étude, dans la deuxième partie, consiste à l'effet de la concentration de chrome sur l'électrodeposition d'un dépôt de zinc allié (Zinc-Chrome) sur des substrats en acier. La caractérisation des dépôts obtenus a été étudiée : la caractérisation structurale par DRX et l'observation de la morphologie des films métalliques déposés par MEB, microdureté, adhérence, la caractérisation électrochimique (technique potentiodynamique de polarisation (Tafel)).

III.3.1. Adhérence

La mesure de l'adhérence des couches électrodeposées Zn-Cr a été effectuée par la méthode du choc thermique (chauffage du dépôt jusqu'à 300 °C pendant 30 min, puis trempe à l'eau à température ambiante). Le test du choc thermique réalisé pour les différentes couches électrodeposées nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence. Des résultats similaires ont été cités dans la littérature [27, 28].

III.3.2. Analyse par Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des dépôts électrolytiques binaires Zn-Cr, sont donnés sur la figure III.8, révèlent une bonne cristallinité de la structure hexagonale [29]; les principaux raies de diffraction, la prédominante correspond au plan (101), sont bien identifiés, et sont en concordance avec la fiche ASTM (JCPDS).

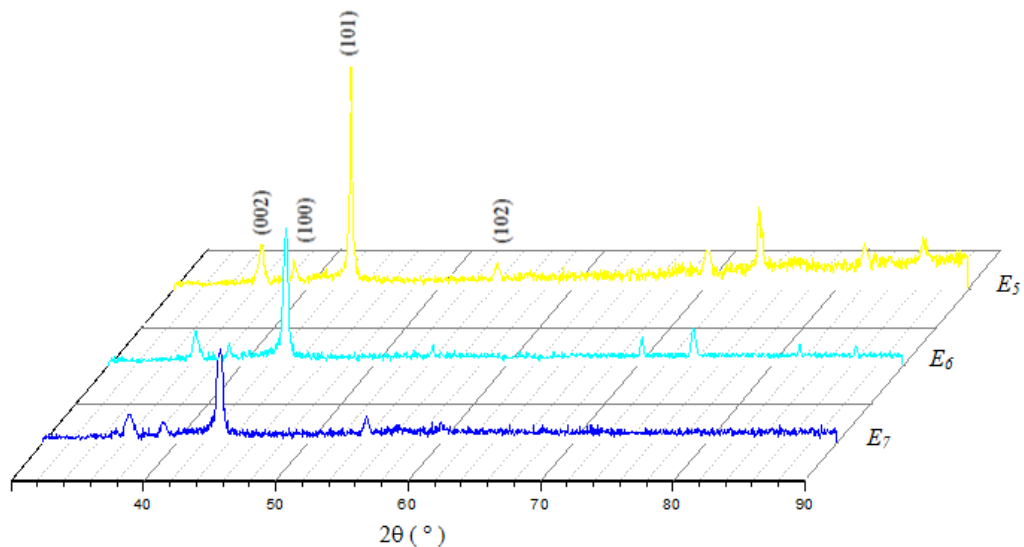


Figure III.8 : Diffractogrammes de diffraction des rayons X pour les échantillons des alliages binaires Zn-Cr (E_5 , E_6 , E_7) obtenus, sur l'acier, avec différentes concentrations 10, 15, 20 g/l de Cr^{3+} dans les bains d'électrolyse.

Les Diffractogrammes des dépôts électrolytiques Zn-Cr électrodéposés en fonction de la concentration de chrome ont montré que la raie liée à la phase hexagonale (η -phase), avec l'intensité la plus élevée, est possédée l'orientation préférée. L'augmentation de la concentration de chrome diminue les intensités des raies. Pour le dépôt Zn-Cr obtenu sur l'acier avec la concentration 20 g/l de chrome dans le bain d'électrolyse, une diminution importante des intensités des raies qui correspond à une structure compacte par rapport aux autres dépôts et par rapport au dépôt de Zinc pur [30]. On peut aussi remarquer un faible décalage des raies qui se traduit par la création des contraintes. Le zinc métallique peut incorporer les atomes de chrome dans la maille cristallographique, l'inclusion de chrome dans la matrice de Zn cause une déformation de la structure hexagonale.

Des résultats similaires ont été constatés par des chercheurs qui ont travaillé sur l'électrodéposition de Zn-Cr. Le pourcentage de présence de chrome dans l'alliage reste un sujet d'étude [31, 28, 32-34].

En ce qui concerne la taille des cristallites pour les dépôts composites obtenus, de la calcul mi-hauteur de la raie de diffraction (101), on observe qu'elle est influencée par les concentrations de chrome. Avec l'augmentation de la concentration de Cr^{3+} dans le bain on observe une diminution de la taille des cristallites (49.2 nm pour Zn-10 g/l Cr, 45.13 nm pour Zn-15 g/l Cr, 39.66 nm pour Zn-20 g/l Cr).

Tableau III.4 : Taille des cristallites des dépôts Zn-Cr calculées selon le modèle de Scherrer.

Echantillon	Concentration de Cr^{3+} (g/l)	Taille de cristallite D (nm)
Zn-Cr (E ₅)	10	49,2
Zn-Cr (E ₆)	15	45,13
Zn-Cr (E ₇)	20	39,66

III.3.3. Morphologie des couches électrodéposées Zn-Cr

Les résultats obtenus sont présentés si dessous.

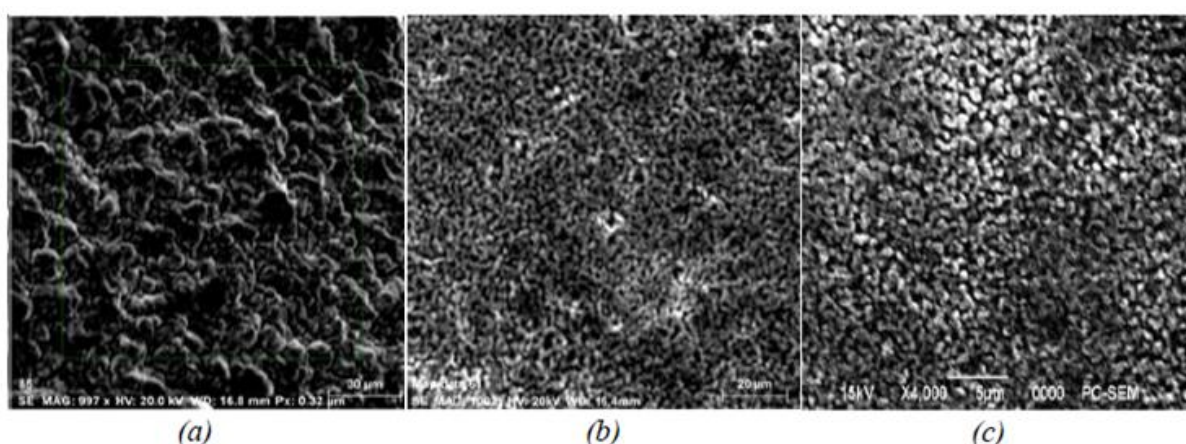


Figure III.9 : Micrographies MEB des surfaces des échantillons des dépôts électrolytiques Zn-Cr (a, b, c) déposés sur des substrats en acier à partir des bains contenant différentes concentrations de chrome (10, 15, 20 g/l).

La figure montre les différentes morphologies obtenues par le microscope électronique à balayage des couches électrolytiques de Zn-Cr sur les substrats. On remarque que la morphologie évolue différemment selon la concentration de chrome.

- La figure (III.9 a) montre une morphologie de la surface à faible homogénéité avec des fissures et des cristallites irrégulières. La taille moyenne des cristallites est comprise entre 0,03 – 0,06µm.
- L'image obtenue d'un film mince de Zn-Cr déposé à une concentration de 15 g/l de chrome est présentée dans la figure (III.9 b), la morphologie de la surface est composée de grandes cristallites de structure homogène et compacte.
- Comme la concentration de chrome a été augmentée à 20 g/l, la taille des cristallites a diminué. La figure (III.9 c) montre que la structure métallique est homogène et compacte, et ne présente pas de dendritiques.

III.3.4. Microdureté

Tous les résultats d'essais effectués sont présentés dans le tableau III.5. Ces résultats montrent que les revêtements préparés possèdent une bonne microdureté et l'addition de chrome dans la matrice de zinc augmente la microdureté des revêtements [31, 35]. Cette augmentation est due à la phase η élaborée des dépôts Zn-Cr et de leur compacité et faible taille des cristallites, et par conséquent améliore les propriétés mécaniques des dépôts.

Tableau III.5 : Valeurs de la microdureté des électrodépôts Zn-Cr.

Echantillon	Concentration de Cr^{3+} (g/l)	Microdureté (HV)
Zn-Cr (E ₅)	10	221,4
Zn-Cr (E ₆)	15	365,3
Zn-Cr (E ₇)	20	421,15

III.3.5. Etude du comportement à la corrosion par piqûre des revêtements

III.3.5.1. Courbes de polarisation de Tafel

Les courbes de polarisation potentiodynamique pour les revêtements Zn-Cr dans un milieu agressif (NaCl 3.5%) à la température ambiante sont présentées dans la figure suivante:

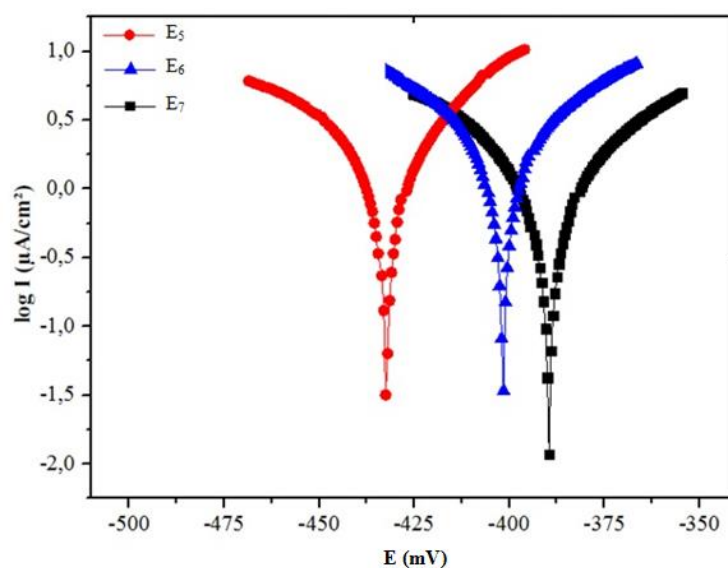


Figure III.10 : Courbes de polarisation anodique et cathodique obtenus, dans une solution NaCl (3.5 %), pour les dépôts Zn-Cr déposés à partir des bains contenant différentes concentrations de chrome.

Les valeurs de E_{corr} , I_{corr} et R_p sont rassemblées dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Paramètres électrochimiques des dépôts Zn-Cr dans une solution de NaCl.

Echantillon	Concentration de Cr^{3+} (g/l)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
Zn-Cr (E_5)	10	- 432.5	1.3839	49.47
Zn-Cr (E_6)	15	- 401.5	0.9241	57.11
Zn-Cr (E_7)	20	- 389.5	0.6815	75.76

Les Courbes de polarisation montrent que la résistance à la corrosion a été améliorée avec un potentiel de corrosion plus élevé et une densité de courant de corrosion plus faible grâce à l'incorporation du chrome dans la matrice de zinc pur et grâce à la teneur de déposition de chrome en électrodépôts composites. On peut voir que l'action de ces revêtements se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction anodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles. Le dépôt en alliage Zn-Cr a la capacité de protéger l'acier que le dépôt de zinc pur [36, 37, 38, 39, 31].

III.4. Caractérisation des dépôts composites ternaires Zn-Co-Cr

L'effet du teneur de chrome déposé sur les caractéristiques de dépôt Zn-Co-Cr a été étudié par les méthodes électrochimiques et par l'analyse morpho-structurale, en utilisant la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. La caractérisation du comportement électrochimique des dépôts nous a permis de l'évaluation de la résistance à la corrosion par l'intermédiaire des courbes de polarisation.

III.4.1. Adhérence

Le test du choc thermique réalisé pour les différentes couches électrodéposées nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence. Cette meilleure performance d'adhésion est indispensable pour tout genre de dépôt car un dépôt n'est bon et durable que si l'adhérence au substrat est meilleure.

III.4.2. Analyse par Diffraction des rayons X

Les échantillons des revêtements Zn-Co-Cr (E_8 , E_9 , E_{10} et E_{11}) ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) au laboratoire de physique de l'université de Biskra. L'analyse de différents dépôts électrolytes composites a conduit aux résultats présentés sur la figure III. 11. Les diffractogrammes obtenus, révèlent une bonne cristallinité de la structure hexagonale (η -phase), les principaux raies de diffraction sont bien identifiés et sont en concordance avec la fiche ASTM (JCPDS).

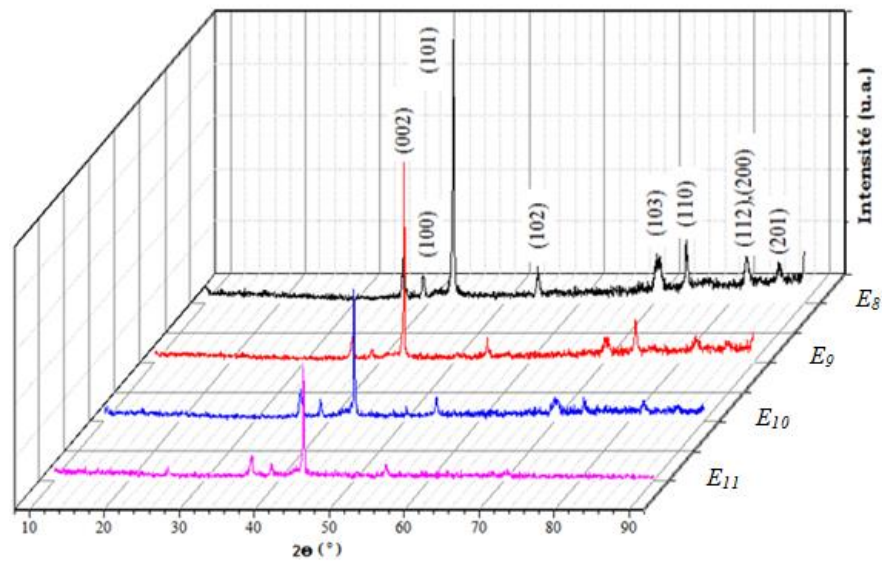


Figure III.11 : *Diffractogrammes de rayons X pour les échantillons des dépôts électrolytiques Zn-Co-Cr (E_8 , E_9 , E_{10} , E_{11}) obtenus, sur l'acier, avec différentes concentrations 5, 10, 15, 20 g/l de Cr^{3+} dans les bains d'électrolyse.*

En général, l'ensemble des diffractogrammes DRX, montrent la raie de diffraction la plus intense, correspondent au phase hexagonale qui a préférée l'orientation selon la direction du plan cristallographique (101), dont l'intensité et la position, semblent varier en fonction de la dose de l'ion de chrome en solution électrolytique de déposition de Zn-Co-Cr ; qui se déplace légèrement ($43.18^\circ - 43.39^\circ$) et leur intensité diminuer avec l'augmentation des valeurs de teneur de chrome déposé en alliage (l'intensité est environ 3.5 fois inférieure) et l'élargissement de la zone peuvent être attribués à l'évolution progressive de l'alliage, on peut déduire aussi la déformation de la maille (on parle de contraction), qui est dû à l'incorporation des atomes de Cr dans le réseau cristallin de zinc. Pour cela, on a estimé la taille des cristallites D, les paramètres de maille 'a' et 'c'. Les paramètres de maille ont été calculés en utilisant le logiciel HighScore Plus.

Concernant les paramètres de maille (a et c) pour la structure hexagonale, la comparaison des paramètres de maille tirés à partir des résultats DRX avec les valeurs du zinc massif ($a_{Zn} = 2.66 \text{ \AA}$, $c_{Zn} = 4.94 \text{ \AA}$ et $c/a = 1.85$) montre une différence qui est dû à l'introduction des atomes de chrome dans le réseau cristallin de zinc. Le rapport c/a est d'un grand intérêt puisque le rapport axial c/a reflète la compacité d'un dépôt (arrangement et entassement des atomes) et les effets électroniques des phases. Donc la diminution de ce rapport ($c/a = 1.83$ de l'alliage Zn-Co-Cr) a expliqué par la formation de structure dense et compacte.

L'analyse DRX permet d'obtenir la texture des dépôts, mais celle-ci peut aussi nous renseigner sur la taille des cristallites ou les microdéformations au sein des revêtements. Un élargissement des raies de diffraction est observé sur la figure. Cet élargissement est lié à un effet conjoint de la taille des cristallites et des microduretés. La dimension ou la taille moyenne des cristallites est déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie la plus intense (101) sur les spectres de diffractions en mode Brentano (θ - 2θ) en utilisant l'équation de Scherrer.

Tableau III.7 : Taille moyenne des cristallites de dépôts Zn-Co-Cr calculées selon le modèle de Scherrer.

Echantillon	Concentration de Cr^{3+} (g/l)	Position 2θ ($^\circ$)	Taille de cristallite D (nm)
Zn-Co-Cr (E ₉)	10	43.18	50
Zn-Co-Cr (E ₁₀)	15	43.28	41.53
Zn-Co-Cr (E ₁₁)	20	43.39	36.36

On constate que la taille des cristallites D diminue avec l'augmentation de la teneur en Cr dans les électrodépôts. Ceci est probablement dû à la substitution des gros atomes originaux de réseau cristallin de zinc par les petits atomes de chrome ce qui conduit à la diminution de la taille des cristallites.

III.4.3. Morphologie des couches minces électrodéposées Zn-Co-Cr

Dans le but de visualiser la morphologie des revêtements à base de zinc alliés, déposés électrolytiquement en présence de différentes concentrations de chrome, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage. Les images enregistrées sont illustrés sur la figure III.12.

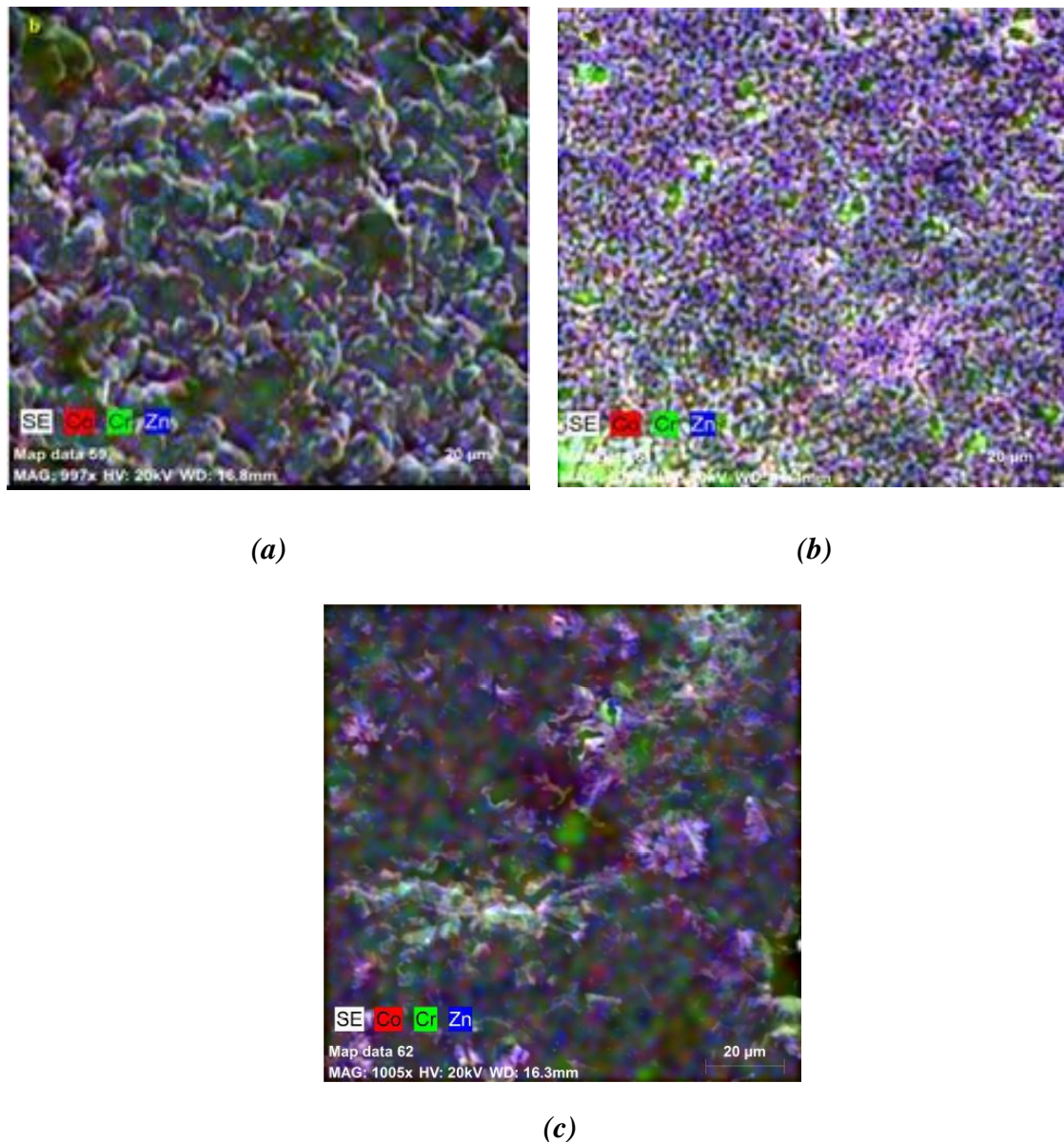


Figure III.12 : Micrographies MEB des surfaces des échantillons des dépôts électrolytiques Zn-Co-Cr (E_9 , E_{10} , E_{11}) déposés sur des substrats en acier à partir des bains contenant différentes concentrations de chrome (10, 15, 20 g/l).

L'observation de surface de l'échantillon E₉ (figure III.12 a) révèle une géométrie irrégulière. Un nivellement important des dépôts est constaté lors de la variation de teneur en chrome électrodéposé de l'alliage ternaire à différentes pourcentages. Ce dernier rend les dépôts plus homogènes, compacts et fin suite à la réduction de la taille des cristallites (figure III.12 b, c).

III.4.4. Microdureté

Des résultats d'essais effectués sont résumés dans le tableau III.7. Nous constatons, une croissance progressive de la microdureté en fonction de la concentration de chrome ajoutée dans les bains électrolytiques jusqu'à un optimum correspondant à une concentration de 20 g/l. La présence de chrome dans la matrice de zinc-cobalt améliore la microdureté de l'électrodépôt. Cette augmentation est due à l'hétérogénéité des dépôts composites Zn-Co-Cr et de leurs compacité et faibles tailles de cristallites.

Tableau III.8 : Valeurs de la microdureté de différents couches électrodéposés Zn-Co-Cr.

Echantillon	Concentration de Cr ³⁺ (g/l)	Microdureté (HV)
Zn-Co-Cr (E ₉)	10	268,4
Zn-Co-Cr (E ₁₀)	15	395
Zn-Co-Cr (E ₁₁)	20	491,25

III.4.5. Etude du comportement à la corrosion par piqûre des revêtements

III.4.5.1. Courbes de polarisation de Tafel

Dans le cadre de ces travaux de thèse, des essais de corrosion ont été mis en place. Un seul milieu corrosif a été étudié ; il s'agit d'une solution de chlorures de sodium. Ce milieu a été choisi d'une part, afin de pouvoir comparer les résultats d'essais de corrosion à d'autres types d'essais de corrosion présentés dans la littérature et d'autre part, car les ions chlorures sont parmi les plus agressifs. Les solutions utilisées sont préparées à partir de chlorures de sodium solide dilués dans l'eau distillée.

Le comportement à la corrosion de l'acier revêtu par les dépôts électrolytiques ternaires Zn-Co-Cr préparés avec différentes concentrations de chrome (10, 15, 20 g/l), a été étudié moyennant l'enregistrement des courbes de polarisation en milieu corrosif. Le tracé a débuté après une heure d'immersion, dans une solution de NaCl (3.5 %) à température ambiante. Au cours de cette période, nous avons enregistré l'évolution du potentiel des systèmes étudiés (Figure III.13).

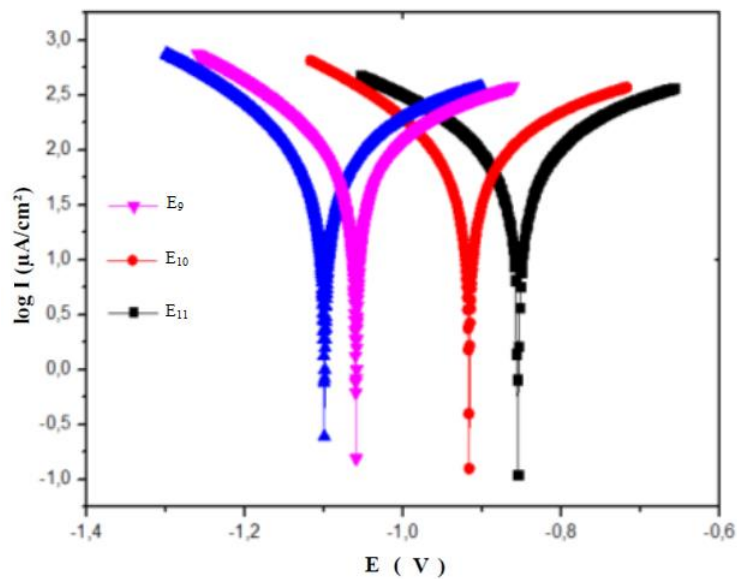


Figure III.13 : Courbes de polarisation anodique et cathodique obtenus, dans une solution NaCl (3,5 %), pour les dépôts Zn-Co et Zn-Co-Cr (E_9 , E_{10} , E_{11}) déposés à partir des bains contenant différentes concentrations de chrome (10, 15, 20 g/l).

Le tableau III.8 rassemble les paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation. Il est important de noter que lorsque la teneur en chrome augmente dans le dépôt Zn-Co-Cr, le potentiel de corrosion E_{corr} se déplace vers des valeurs moins négatives et la densité de corrosion I_{corr} diminue, ce qui indique que la résistance à la corrosion dans le milieu étudié augmente significativement avec l'augmentation de teneur en chrome [40]. Le dépôt Zn-Co-Cr préparé avec 20 g/l de chrome présente donc la meilleure résistance à la corrosion. Ce revêtement peut atteindre des propriétés améliorées par rapport aux revêtements traditionnels [41, 42].

On remarque aussi que les valeurs de R_p augmentent au fur et à mesure que les valeurs de I_{corr} diminuent. Ces résultats sont en bon accord car la résistance R_p est inversement proportionnelle à I_{corr} et peut être obtenue par l'intermédiaire de la relation de Stern-Geary. Il apparaît que ce dernier électrodépôt offre une bonne barrière vis-à-vis de la diffusion des chlorures. Il s'ensuit d'un ralentissement de la réaction de l'oxydation métallique, entraînant l'anoblissement du potentiel E_{corr} .

Tableau III.9 : Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation des dépôts Zn-Co-Cr dans une solution de NaCl (3.5 %).

Echantillon	Concentration de Cr^{3+} (g/l)	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)
Zn-Co-Cr (E_9)	10	-1,0595	0,646	12,04
Zn-Co-Cr (E_{10})	15	-0,916	0,4562	49,57
Zn-Co-Cr (E_{11})	20	-0,855	0,2749	57,01

L'augmentation de teneur de Cr déposé est en faveur de la formation de film de passivation Cr_2O_3 sur la surface [43, 44]. La passivation est la propriété fondamentale de la résistance naturelle à la corrosion d'un certain nombre de métaux tels que le chrome. En effet, après plus d'une heure d'immersion les courbes de polarisation de ces revêtements présentent un grand domaine de passivation et une repassivation rapide des piqûres préexistantes qui dû à l'enrichissement avec le chrome. Ceci montre que, dès qu'une dissolution se produit, le milieu corrosif oxyde le Cr pour former un composé insoluble (Cr_2O_3) qui retarde la dissolution et bloque les piqûres formées. L'adsorption de l'oxygène dans le film passif augmente la surtension anodique de la dissolution des ions métalliques et par la suite déplace le potentiel critique de rupture de la passivité dans le sens noble.

Ces résultats nous indiquent une activité électrochimique réduite et une résistance à la corrosion plus grande dans le cas des dépôts composites Zn-Co-Cr par rapport au dépôt de Zn-Co, étant confirmées l'effet bénéfique de l'incorporation du Cr dans la matrice de Zn-Co. Les électrodépôts Zn-Co-Cr sont d'autant plus résistants que leur teneur en chrome est élevée.

Références bibliographiques

- [1] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA USA (1978)
- [2] E. Gomez, X. Alcobé, E. Valles, *J. Electroanal. Chem.* 505 (2001) 54
- [3] N. Koura, T. Endo, Y. demoto, *J. Non-Cryst. Solids* 207 (1996) 205
- [4] N. Koura, S. Matsumoto, Y. Idemoto, *Hyomen Gijustu* 49, 913 (1998) 1215
- [5] P. Brown, *J. Acta Cryst.* 15 (1962) 608
- [6] Z. Ekman, *Phys. Chem.* 12 (1931) 57
- [7] J. L. Ortiz-Aparicio, Y. Measa, G. Trejo, R. Ortega, T. W. Chapman, E. Chainet, P. Ozil, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4742
- [8] M. S. Chandrasekar, S. Shanmugasigamani, M. Pushpavanam: *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 603
- [9] M. Diafi, K. Degheche, H. Ben Temam, *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 9 (2017) 89
- [10] A. M. Alfantazi, U. Erb, *Materials Science and Engineering A* 212 (1996) 123
- [11] M. Mouanga, L. Ricq, P. Berçot, *Journal of Applied, Electrochemistry* 38 (2008) 231
- [12] M. Stern, A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56
- [13] W. Kautek, M. Sahre, W. Paatsch, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1151
- [14] R. Fratesi, G. Roventi, R. Giuliani, C. R. Tomachuk, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1088
- [15] M. A. Pech-Canul, R. Ramanauskas, L. Maldonado, *Electrochem. Acta.* 42 (1997) 255
- [16] M. R. Lambert, G. R. Hart, H. E. Townsend, *SAE Tech. Pap. Series N° 831817*, Detroit, MI, (1983) 81
- [17] N. R. Short, A. Abibsi, J. K. Dennis, *Trans. Inst. Met. Finish.* 67 (1989) 73
- [18] N. Boshkov, K. Petrov, S. Vitkova, S. Nemska, G. Raichevsky, *Surf. Coat. Technol.* 157 (2002) 171
- [19] I. Kirilova, I. Ivanov, S. T. Rashkov, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1380

- [20] N. Boshkova, K. N. Eliaz, E. Gileadi, C. G. Vayenas, *Modern Aspects of Electrochemistry* 42 (2008) 191
- [21] N. Boshkov, K. Petrov, S. Vitkova, S. Nemska, G. Raichevsky (2002) *surf. Coat. Techno* 157
- [22] G. Barceló, J. García, M. Sarret, C. Müller, J. Pregonas, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 191
- [23] F. Azizi, Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas, Sétif (2016)
- [24] F. Azizi, A. Kahoul, *International Journal of Surface Engineering and Coatings* 94 (2016) 43
- [25] A. Kahoul, F. Azizi, M. Bouaoud, *International Journal of Surface Engineering and Coatings* 95 (2017) 106
- [26] J. B. Bajat, S. Stanković, B. M. Jokić, S. I. Stevanović, *Surface and Coatings Technology* 204 (2010) 2745
- [27] US Patent 6, 682, 828 B2 (2004)
- [28] C. Scott, C. Olier, A. Lamande, P. Choquet, D. Chaleix, *Thin Solid Films* 436 (2003) 232
- [29] I. H. Karahan, *Optoelectron. Adv. Mat.* 2 (2008) 788
- [30] Tz. Boiadjeva-Scherzer, G. Avdeev, T. Vassilev, V. Chakarova, H. Kronberger, M. Monev, *Surface Engineering* 35(12) (2019) 1055
- [31] L. Guzman, M. Adami, W. Gissler, S. Klose, S. De Rossi, *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000) 218
- [32] S. Hashimoto, M. Nagoshi, S. Ando, T. Urakawa, M. Sagiya, GALVATECH'98, Chiba, Japan, (1998) 537

- [33] M. Miyake, T. Hirato, E. Matsubara, Y. Awakura, Second International Conference on Processing Materials for Properties, San Francisco, CA, (2000) 779
- [34] Tz. Boiadjievaa, K. Petrovb, H. Kronberger, A. Tomandld, G. Avdeev, W. Artnera, T. Lavric, M. Moneve, Journal of Alloys and Compounds 480 (2009) 259
- [35] M. R. E. Sharif, Y. J. Su, C. U. Chisholm, A. Watson, Corrosion Science 35 (1993) 1259 (1993)
- [36] V. Medeliene, E. Matulionis, Protection of Metals 38 (2002) 275
- [37] V. Chakarova, Tz. Boiadjieva-Scherzer, D. Kovacheva, H. Kronberger, M. Monev, Corrosion Science 140 (2018) 73
- [38] Y. Miyoshi, H. Odashima, Y. Shindo, M. Yoshida, T. Kamanaru, Nippon Steel Technical Report 57 (1993) 16
- [39] T. Ichida, Galvatech'95 Conference Proceedings, Iron and Steel Society, Chicago, (1995) 359
- [40] T. Yang, C. Peng, L. Xiang, H. Cao, Applied Mechanics and Materials 456 (2013) 438
- [41] K. Matsudo, T. Adaniya, M. Ohmura, M. Ogawa., Tetsu-to-Hagane 66 (1980) 814
- [42] T. Adaniya, M. Ohmura, K. Matsudo, H. Naemura, Plating and Surface Finishing 68 (1981) 96
- [43] E. Sugiarti, R. Sundawa, R. D. Desiati, K. A. Zaini, J. Phys.: Conf. Ser. 985 012041 (2018)
- [44] R. Fratesi, G. Roventi, C. Branca, S. Simoncini, Surf. Coatin. Techno. 63 (1994) 97

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif d'améliorer les propriétés physicochimiques et anticorrosives, des couches minces de Zn-Co, Zn-Cr et Zn-Co-Cr élaborés par voie électrochimique à partir des bains de sulfates contenant différentes concentrations de cobalt et chrome, sur des substrats en acier. L'étude a été menée par application de plusieurs techniques analytiques et électrochimiques. Avant de procéder à l'élaboration des dépôts, une étude préliminaire a été conduite pour définir les conditions opératoires optimales autorisant la synthèse de dépôts homogènes en composition et en épaisseur, ce qui nous permet de faire une comparaison entre les propriétés des différentes couches déposées et de bien voir l'effet de teneur en cobalt et en chrome électrodéposés.

La caractérisation morphologique menée par MEB indique une différence notable dans la forme et la taille des cristallites des dépôts élaborés, indiquant que les concentrations de cobalt et de chrome dans les bains d'électrolytes influent de façon significative la morphologie des alliages Zn-Co, Zn-Cr et Zn-Co-Cr. L'action générale de la variation de teneurs de cobalt et de chrome en alliages est exprimée à travers le raffinement de la taille des cristallites des électrodépôts.

Les résultats relatifs à l'étude structurale par DRX ont montré que les dépôts préparés ont une structure cristalline hexagonale compacte et les effets de teneurs en cobalt et en chrome déposés sont remarquables sur les propriétés microstructurales tel que les tailles des cristallites et les paramètres de maille.

La résistance à la corrosion des films de Zn-Co, Zn-Cr et Zn-Co-Cr préparés a été caractérisée à l'aide des courbes de polarisation et par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces méthodes ont révélé que l'augmentation de teneur en chrome déposé dans le dépôt Zn-Co-Cr a amélioré remarquablement les propriétés anticorrosion des dépôts, ceci est traduit par une diminution de la vitesse de corrosion, un anoblissement du potentiel de corrosion et une augmentation de la résistance de polarisation des films électrodéposés.

conclusion générale

Néanmoins, notre travail ouvre de larges perspectives, à titre d'exemple, nous pouvons citer ces points suivants :

- Elargir la gamme des concentrations de chrome (alliages Zn-Co-Cr dont la concentration de chrome $[\text{Cr}^{2+}] > [\text{Zn}^{2+}]$).
- Elaboration des alliages Zn-Co-Cr dans des bains différents (sulfates, Watts, chlorures)
- Elaboration des alliages Zn-Co-Cr dans un bain en présence d'additifs organiques (citrate, tartrate, gluconate). Ces additifs ont une influence énorme sur la morphologie des dépôts (forme et taille des cristallites).

Liste des publications

- 1 - M. Diafi, L. Tahraoui, K. Digheche, F. Khamouli, « The influence of Co^{2+} concentration on the properties of the electrodeposited zinc-cobalt alloy coatings », *Act. Metallurg. Slov.* 24 (2018) 241
- 2 - L. Tahraoui, M. Diafi, A. Aidi, B. Benhaoua, « Chromium-rich Zn-Cr alloys: electrochemical deposition, structure and corrosion resistance », *Dig. J. Nanomater. Bios.* 16(1) (2021) 191
- 3 - L. Tahraoui, M. Diafi, A. Fadel, « The influence of Chromium concentration on the corrosion resistance of the electrodeposited Zn-Co-Cr alloys », *Dig. J. Nanomater. Bios.* 16(2) (2021) 555

ملخص

قمنا في هذا العمل باجراء دراسة تجريبية خاصة بالتغليفات المعدنية المركبة من الزنك و الكوبالت و الكروم. تم ترسيب هذه التغليفات باستعمال الطريقة الكهروكيميائية على قطع من الصلب. اخذت بعين الاعتبار في هذه الدراسة عدة متغيرات مثل التركيز . من أجل دراسة خصائص هذه التغليفات قمنا بالإختبارات التالية

التآكل في ماء البحر و الصلادة و نوعية الالتصاق و الدراسة البنيوية باستعمال الأشعة السينية و الدراسة المرفولوجية باستعمال المجهر الماسح الإلكتروني.

بينت هذه الاختبارات أن هذه التغليفات تلتصق جيدا بالمسند و لها مقاومة كبيرة ضد التآكل و ذات صلادة متينة و مرفولوجيا متجانسة.

الكلمات المفتاحية ترسيب كهروكيميائي و تغليفات مركبة و التآكل و الصلادة و المرفولوجيا.

Résumé

Dans ce travail on a mené une étude expérimentale des revêtements Zn-Co, Zn-Cr et Zn-Co-Cr. Ces revêtements ont été réalisés par électrodéposition sur des substrats en acier. L'influence des différentes conditions expérimentales a été considérée en faisant varier de la concentration de cobalt et de chrome dans un bain de sulfate. Les différentes couches électrodéposés ont été caractérisées par différentes techniques d'analyse à savoir: la qualité d'adhérence, la tenue à la corrosion dans l'eau de mer, la microdureté Vickers, la diffraction des rayons X, la morphologie par microscopie électronique à balayage. Les revêtements préparés ont une très bonne adhérence, résistent mieux à la corrosion, une bonne dureté, une morphologie homogène et compacte et présente un haut degré de codéposition de cobalt et de chrome incorporées dans les matrices de Zn et de Zn-Co.

Mots clés : Electrodéposition, Zn-Co, Zn-Cr, Zn-Co-Cr, Corrosion, Microdureté, Morphologie, résistance.

Abstract

The present study consists an experimentation of Zn-Co, Zn-Cr and Zn-Co-Cr composite coatings. For this, the cobalt and the chromium concentration influence was the principal object to improve the corrosion resistance of the coatings, which has been made by electroplating on steel substrates previously treated; it has been studied by several characterization methods such as the X-ray diffraction, microhardness measurement and scanning electron microscopy (SEM). The protection against corrosion properties has been studied by potentiodynamic polarization measurements (Tafel) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to the potential of corrosion-free. The parameters characterizing the corrosion behaviour, can be determined from the Nyquist plots. It has been observed that the ternary Zn-Co-Cr alloy is characterized by enhanced the corrosion resistance compared to the binary Zn-Co and Zn-Cr alloys. Also, the addition of Cr in the Zn-Co increases the microhardness, XRD and SEM results and identifies any coatings Zn-Co-Cr alloy composition reveals that zinc phase.

Keywords: Electrodeposition, Zn-Co, Zn-Cr, Zn-Co-Cr, Microhardness, Corrosion, resistance.