



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

**UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**THESE DE DOCTORAT  
DE L'UNIVERSITE D'ANNABA**

Présentée par

AMIRAT Samia

**pour obtenir le grade de**

**DOCTEUR EN CHIMIE**

Spécialité :

**Traitements de surface et corrosion**

**Sujet de la thèse :**

**« ELECTRODEPOSITION DU Zn ET DE SON ALLIAGE Zn-Fe -  
OBTENTION ET CARACTERISATION DES DEPOTS »**

Thèse soutenue le 06/10/2012 devant le jury composé de :

<b>A. Messalhi</b>	Pr. à l'Université d'Annaba	Président
<b>R. Rehamnia</b>	Pr. à l'Université d'Annaba	Directeur de Thèse
<b>J. Creus</b>	Pr. à l'Université de La Rochelle	Co-directeur de Thèse
<b>M.S. Medjrem</b>	Pr. à l'Université de Skikda	Examineur
<b>A.M. Affoune</b>	Pr. à l'Université de Guelma	Examineur
<b>R. Bensalem</b>	Pr. à l'Université d'Annaba	Examineur

**Annaba 2012**

# ***DEDICACE :***

*Je dedie ce modeste travail à ma famille.*

*A la mémoire de mon très cher frère Fayçoula et ma très chère seour Aicha, qui jusqu'au jour où elle nous a quité n'a cessé de me donner espoir et courage .*

*Je n'ai pas de môts pour qualifier la reconnaissance et l'amour que je porte à mes parents et l'ensemble de ma famille, surtout, mon mari Othmane qui m'a beaucoup aidé et soutenu, mes enfants Ishak, Oulfa, Yaakoub, Lina et Amel, mes seours Monia et Sabrina et mon frère Mahmoud qui m'ont soutenue et encouragée.*

## REMERCIEMENTS

*Cette étude a été réalisée au Laboratoire d'Etude des Matériaux en milieu agressif **LEMMA** à l'Université de LA.ROCHELLE.*

*J'aimerais remercier en premier lieu mes directeurs de thèse Monsieur **Rehamnia Rabah**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba d'avoir dirigé ce travail, qu'il soit remercié pour sa disponibilité, ses conseils et ses encouragements qui m'ont été très précieux et permis de concrétiser ce travail.*

*Monsieur **Juan Creus**, Professeur à l'Université de LA. ROCHELLE en France de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir assuré la direction scientifique de ma thèse, je lui exprime ma profonde gratitude pour son soutien durant la réalisation et la rédaction ainsi que tout le temps qu'il m'a consacré .*

*Je tiens à remercier l'ensemble du laboratoire du LEMMA pour leur accueil chaleureux et pour l'aide qu'ils ont bien voulu m'apporter , en particulier Monsieur X. Feaugas, directeur du laboratoire LEMMA, Monsieur P .Refait ancien directeur, Cristel et Bruno.*

*Mes remerciements les plus chaleureux à Mme **Monique Bordes** du centre commun d'analyse de l'Université de La Rochelle d'avoir assuré la caractérisation des alliages par le MEB.*

*J'aimerai, exprimer ma profonde gratitude aux membres de jury, Monsieur **A.M. Affoune**, Professeur à l'Université de Geulma, Monsieur **M.S. Medjrem**, Professeur à l'Université de Skikda, **Monsieur A. Messalhi**, Profeseur à l'Université d'Annaba et Monsieur **R.Benssaleem**, Professeur à l'université d'Annaba d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Enfin, je remercie toute personne qui a contribuer de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

**Author: Amirat Samia**

**Title: “*Electrodeposition of Zn and Zn-Fe alloy- obtaining and characterization of deposits*”**

**Directors of thesis: Mr Rehamnia Rabah: Professor at Badji Mokhtar Annaba**

**University.**

**Mr Creus Juan : M.C HDR at La. Rochelle France University.**

### **Abstract**

Study of the kinetics of electrodeposition of Zn-Fe alloys from a chloride electrolyte was performed using stationar methods. We have inferred, from the techniques of cyclic voltammetry and potentiostatic elements on the kinetics of nucleation and growth of germs on a steel substrate E24. The influence of different parameters (current density, concentration ratio of Zn (II) / Fe (II), temperature) on the morphology and structure of deposits was discussed.

The EDS analysis for determining the composition of the alloys obtained gives an increase in the atomic percent of iron in the composition of the alloy with the elevation of the density and an increase in the run atomic percent oxygen with increasing temperature.

Anodic dissolution of electrodeposited coatings by the method ALSV allowed to see that the deposits formed in the electrolyte or ionic concentration ratio is 1/3 are uniform and especially single-phase, while when the ratio Zn (II) / Fe (II) is 1/6 the coatings are biphasic. The electrodeposition of the alloy Fe-Zn nucleation occurs via multiple 3D with a diffusion controlled by growth following the theoretical response of a nucleation instant.

The XRD analysis coupled with SEM microscopic observations showed that the elevation of temperature causes a change in the structure of deposits, a refinement of grain size and the presence of tow phases'  $\eta$ , and  $\zeta$ .

Finally, potantiodynamiques curves and impedance measurements, in a corrosive NaCl 3%, that gave resistance to corrosion is maximal for alloys made from an electrolyte or the concentration ratio of Zn (II) / Fe (II) is 1/3 and at a temperature of 50 ° C.

**Keywords: Zn-Fe alloy, chloride electrolyte, anomalous co deposition, électrocristaliation, steel, transient, structure and morphology, impedances, electroplating, ALSV, corrosion.**

**Auteur : Amirat Samia**

**Titre : « Electrodeposition du zinc et son alliage Zn-Fe- obtention et caractérisation des dépôts ».**

**Directeurs de Thèse : Mr Rehamnia Rabah : Professeur à l'Université**

**Badji Mokhtar d'Annaba.**

**Mr Juan Creus: Maître de Conférence HDR à l'Université de La Rochelle France.**

### **Résumé**

L'étude de la cinétique d'électrodeposition des alliages Zn-Fe à partir d'un électrolyte chlorure a été réalisée à l'aide des méthodes électrochimiques stationnaires. Nous avons pu déduire, à partir des techniques de voltamétrie cyclique et potentiostatiques des éléments concernant la cinétique de germination et de croissance des germes sur un substrat d'acier E24. L'influence des différents paramètres (densité de courant, rapport de concentration Zn(II) / Fe(II), température) sur la morphologie et la structure des dépôts a été discutée.

Les analyse EDS permettant de déterminer la composition des alliages révèlent une augmentation du pourcentage atomique en fer dans l'alliage avec l'élévation de la densité de courant et une augmentation du pourcentage atomique en oxygène avec l'élévation de la température.

La dissolution anodique des revêtements électrodeposés par la méthode ALSV a permis de voir que les dépôts formés pour l'électrolyte où le rapport de concentration ionique est de 1/3 sont uniformes et surtout monophasés, tandis que lorsque le rapport Zn(II)/Fe(II) est de 1/6 les revêtements sont biphasés. L'électrodeposition de l'alliage Zn-Fe se produit via une nucléation instantanée multiple en 3D avec une croissance contrôlée par la diffusion.

L'analyse DRX couplée aux observations microscopiques MEB, ont montré que l'élévation de la température entraîne une modification de la structure des dépôts, un affinement de la taille du grain ainsi que la présence des deux phases essentielles  $\eta$ ,  $\zeta$ .

Enfin, les courbes potentiodynamiques et les mesures d'impédances, dans un milieu agressif NaCl 3%, ont montré que la résistance à la corrosion est maximale pour les alliages réalisés à partir d'un électrolyte où le rapport de concentration Zn(II)/Fe(II) est de 1/3 et à une température de 50°C.

**Mots clés : Alliage Zn-Fe, co-déposition anormale, électrocristallisation, acier, structure et morphologie, impédances, électrodeposition, ALSV, corrosion.**

## العنوان: " الترسيب الكهروليتي للزنك و سبائكه زنك-حديد -التحصل على الرواسب وتوصيفها"

### ملخص

إن دراسة حركية الترسيب الكهروليتي للسبائك زنك-حديد المصممة بواسطة محلول كهروليتي كلوري قد أنجزت بالطرق الانتقالية.

لقد استطعنا الاستنتاج من تقنيات الفولتمتري الدوري و البوتانسويستاتك عناصر تخص حركية البذور و نموها على الأساس الفولاذي E 24.

تحليل DSE لتحديد مكونات السبائك التي تم الحصول عليها يعطي زيادة في النسبة المئوية الذرية للحديد لتكوين السبيكة مع ارتفاع شدة كثافة التيار الكهربائي و زيادة في النسبة المئوية الذرية للأكسجين مع زيادة درجة الحرارة.

الانحلال الانودي للسبائك بتقنية ALSV سمح برؤية أحادية الطور للسبائك التي شكلت في المحلول الكهروليتي التي نسبة زنك-حديد =  $1/3$  و ثنائية الطور بالنسبة لزنك-حديد =  $1/6$ .

الترسيب الكهروليتي للسبائك زنك-حديد يتم بواسطة انتشار D3 المسير بنمو يوافق نظرية حظية التنوي .

اضهر تحليل DRX مقرونا بملاحظات SEM المجهرية أن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي الى تغير في هيكل السبائك و صقل حجم الحبوب ووجود ثلاث أطوار  $\gamma$ ,  $\beta$  و  $\eta$ .

اخيرا المنحنيات و قياسات المقاومة القصوى للتآكل تكون للسبائك المصنوعة في المحلول الكهروليتي نسبة زنك-حديد =  $1/3$ . و درجة حرارة 50 درجة مئوية.

الكلمات المفتاحية: سبائك- زنك- حديد- كلوريد- ترسيب غير عادي- فولاذ- انتقالية- درجة حرارة مرتفعة- قياسات مقاومة- تآكل.

## Liste des tableaux et figures

---

Liste des tableaux	Pages
<b>Chapitre I :</b>	
<b>Tab I. 1 :</b> Composition d'un électrolyte chlorure.	<b>13</b>
<b>Tab I. 2 :</b> Composition d'un électrolyte chlorure.	<b>13</b>
<b>Tab I. 3 :</b> Composition d'un électrolyte chlorure.	<b>13</b>
<b>TabI.4:</b> Composition de l'électrolyte et paramètres d'électrodéposition	<b>14</b>
<b>Tab I. 5 :</b> Composition de l'électrolyte alcalin.	<b>14</b>
<b>Tab I. 6 :</b> Composition d'un électrolyte alcalin sulfate.	<b>14</b>
<b>Chapitre II :</b>	
<b>Tab .II.1 :</b> Composition du bain d'électrodéposition à base chlorures d'alliages Zn-Fe et conditions opératoires paramètres d'électrolyse. .	<b>28</b>
<b>Tab II.2 :</b> Les additifs utilisés au cours de ce travail.	<b>29</b>
<b>Chapitre III :</b>	
<b>Tab III. 1 :</b> Composition de l'électrolyte et les paramètres d'électrodéposition.	<b>43</b>
<b>Chapitre V :</b>	
<b>Tab V.1 :</b> Paramètres électrochimiques des alliages des Zn-Fe pour $R = 1/3$ et $T = 25^{\circ}\text{C}$ .	<b>103</b>
<b>Tab V.2 :</b> Paramètres électrochimiques des alliages Zn-Fe pour $R = 1/3$ et $T = 50^{\circ}\text{C}$ .	<b>104</b>
<b>Tab V.3 :</b> Paramètres électrochimiques des alliages Zn-Fe pour $R = 1/6$ et $T = 25^{\circ}\text{C}$ .	<b>105</b>
<b>Tab V.4 :</b> Paramètres électrochimiques des alliages Zn-Fe pour $R = 1/6$ et $T = 50^{\circ}\text{C}$ .	<b>106</b>

# Liste des tableaux et figures

## Liste des figures

### Chapitre I :

- Fig. I.1** : Schéma de la double couche électrique. (1) d'Helmholtz, (2) Couche de Gouy-Chapman. **6**
- Fig. I.2** : Structure de la double couche électrique à l'interface électrode- électrolyte S : molécules de solvant, + et - : anions et cations. **6**
- Fig. I.3** : Représentation schématique de la double couche à l'interface métal – solution. **7**
- Fig. I.4** : Les différentes étapes de l'électrocristallisation. **8**
- Fig. I.5** : Profil de concentration dans le modèle de la couche de Nernst en fonction de la distance. **9**
- Fig. I.6** : Différents modes de l'électrocristallisation. **11**
- Fig. I.7** : Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps. **18**
- Figure I.8** : Différentes représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique (a); diagramme de Nyquist(b) ou de Bode (c). **21**

### Chapitre II :

- Fig. II.1**: Schéma d'une électrode de travail. **25**
- Fig. II.2** : Diagramme potentiel-pH du Zinc dans de l'eau pure. **27**
- Fig. II.3** : Diagramme potentiel- pH du Fer dans de l'eau pure. **27**
- Fig. II.4**: Montage de la cellule de Hull. **30**
- Fig. II.5** : Cellule de Hull vue de dessus. **31**
- Fig. II.6** : Schéma du dispositif expérimental. **32**
- Figures II.7**: (a) Rampe de potentiel et (b) voltampérométrie cyclique d'un couple redox. **34**
- Fig. II.8**: Saut de potentiel (a) et courant induit (b) par chronoampérométrie. **35**
- Fig. II.9** : Courbes théoriques de nucléation 3D selon les modèles définis par Scharifker et Hills, fonctions sans dimension  $(I^2/I_{max}) = f(t/t_{max})$  pour une nucléation:  
a) Instantanée, b) Progressive. **37**
- Fig. II.10** : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » à dispersion d'énergie. **40**

### Chapitre III :

- Fig. III. 1** : Plaque de Hull  $R= 1/3$  sans additifs. **45**
- Fig. III. 2** : Plaque de Hull  $R=1/ 3$  en présence de saccharine. **45**

## Liste des tableaux et figures

<b>Fig.III.3</b> : Plaque de Hull R = 1/3 en présence du glycérol.	46
<b>Fig.III. 4</b> : Plaque de Hull R= 1/9 sans additifs.	46
<b>Fig. III.5</b> : Plaque de Hull R= 1/3, pH=2, Agitation mécanique = 300 tr/mn.	47
<b>Fig. III.6</b> : plaque de Hull R= 1/6, pH=2, Agitation = 300 tr/mn.	48
<b>Fig.III.7</b> : Teneurs de Fe, Zn et O en fonction de La densité de courant pour R = 1/3 sans additif.	49
<b>Fig.III.8</b> : Teneurs en Fe, Zn et O en fonction de la densité de courant pour R =1/ 3 +1 g/l saccharin.	50
<b>Fig.III.9</b> : Teneurs en Fe, Zn et O en fonction de la densité de courant pour R = 1/3 en présence de 10 <sup>-3</sup> M glycérol.	
<b>Fig.III.10</b> : Teneurs en Fe, Zn et O en fonction de la densité de courant pour R = 1/9 sans additif.	51
<b>Fig.III.11</b> : Teneurs en Fe, Zn et O en fonction de la densité de courant pour R =1/9 en présence d' 1 g/l saccharin.	51
<b>Fig. III.12</b> : Teneurs en Fe, Zn et O en fonction de la densité de courant pour R = 1/9 en présence de 10 <sup>-3</sup> M glycérol.	52
<b>Fig. III.13</b> : Micrographie des dépôts obtenus avec R= 1/3 a- sans additif, b- en présence de saccharine. Agrandissement X 2000.	53
<b>Fig. III.14</b> : Micrographie des dépôts obtenus avec R= 1/9 a- sans additif, b- en présence de saccharine. Agrandissement X 2000.	53
<b>Fig. II.15</b> : Voltamétrie cyclique pour le rapport métallique 1/3 sans additif.	54
<b>Fig. III.16</b> : Voltamétrie cyclique pour le rapport métallique =1/3 en présence de saccharine (2g/L).	55
<b>Fig. III.17</b> : Voltamétrie cyclique pour le rapport métallique = 1/3 en présence de glycérol (10 <sup>-3</sup> M).	56
<b>Fig. III. 18</b> : Voltamétrie cyclique pour le rapport métallique = 1/3 en présence de saccharine 2g/l et de glycérol 10 <sup>-3</sup> M.	57
<b>Fig. III.19</b> : Voltamétrie cyclique pour le rapport métallique = 1/6 sans additif.	59
<b>Fig. III.20</b> : Voltamétrie cyclique pour le rapport métallique R= 1/6 en présence de 2g/L de saccharine.	60
<b>Fig. III.21</b> : Voltamétrie cyclique pour le rapport métallique R= 1/6 en présence de 10 <sup>-3</sup> M de glycérol.	61
<b>Fig. III.22</b> : Voltamétrie cyclique pour l'électrolyte dont le rapport métallique = 1/ 6 en présence de 2g/l de saccharine + 10 <sup>-3</sup> glycérol.	62

## Liste des tableaux et figures

- Fig.III.23** : Diffractogrammes des rayon X d'un alliage Zn-Fe,  $R = 1/3$ ,  $j = 20 \text{ mA/ cm}^2$  sans additif. **63**
- Fig.III.24** :Diffractogrammes des rayon X d'un alliage Zn-Fe,  $R = 1/3$ ,  $j = 20 \text{ mA/ cm}^2$  en présence de saccharine (2g/L). **64**
- Fig.III.25** : Diffractogrammes des rayon X d'un alliage Zn-Fe,  $R = 1/3$ ,  $j = 20 \text{ mA/ cm}^2$  en présence de saccharine (2g/L) et de glycérol ( $10^{-3}\text{M}$ ). **65**
- Fig.III.26** : Diffractogrammes en rayon X d'un alliage Zn-Fe,  $R = 1/6$ ,  $j = 20 \text{ mA/ cm}^2$  sans additif. **65**
- Fig.III.27** : Diffractogrammes en rayon X d'un alliage Zn-Fe,  $R = 1/6$ ,  $j = 20 \text{ mA/ cm}^2$  en présence de saccharine (2g/L). **66**
- Fig.III.28** : Diffractogrammes en rayon X d'un alliage Zn-Fe,  $R = 1/6$ ,  $j = 20 \text{ mA/ cm}^2$  en présence de saccharine (2g/L) et de glycérol ( $10^{-3}\text{M}$ ). **67**
- Chapitre IV :**
- Fig. IV.1** : Influence de la température sur la teneur en Fe, Zn et O Pour un bain  $R=1/3$  (a)  $t = 25^\circ$ (b)  $t = 50^\circ\text{C}$ . **70**
- Fig. IV.2** : Influence de la température sur la teneur en Fe, Zn et O pour un bain  $R=1/6$  (a)  $t = 25^\circ \text{C}$ , (b)  $t = 50^\circ\text{C}$ . **71**
- Fig. IV.3** : Evolution du potentiel avec le temps durant la formation des alliages à différentes densités de courant pour  $R=1/3$  et  $T=25^\circ\text{C}$ . **72**
- Fig. IV.4** : Evolution du potentiel avec le temps durant la formation des alliages à différentes densités de courant pour  $R=1/3$  et  $T=50^\circ\text{C}$ . **73**
- Fig. IV.5** : Dissolution anodique (ALSV) des dépôts synthétisés dans un électrolyte  $R=1/3$  et  $T=25^\circ\text{C}$  déposés sur carbone vitreux. **74**
- Fig. IV.6** : Dissolution anodique (ALSV) des dépôts synthétisés dans un électrolyte  $R=1/3$  et  $T=50^\circ\text{C}$ , déposés sur carbone vitreux. **74**
- Fig. IV.7** : Evolution du potentiel avec le temps durant la formation des alliages à différentes densités de courant pour  $R=1/6$  et  $T=25^\circ\text{C}$ . **75**
- Fig. IV.8** : Evolution du potentiel avec le temps durant la formation des alliages à différentes densités de courant pour  $R=1/6$  et  $T=50^\circ\text{C}$ . **75**
- Fig. IV.9** : Dissolution anodique (ALSV) des dépôts synthétisés dans un électrolyte  $R=1/6$  et  $T=25^\circ\text{C}$ . **76**
- Fig. IV.10** : Dissolution anodique (ALSV) des dépôts synthétisés dans un électrolyte  $R=1/6$  et  $T=50^\circ\text{C}$ . **77**
- Fig. IV.11** : Fonction sans dimension  $I^2/Im$  en fonction de  $t/t_m$  pour la formation du Zn-Fe  $R= 1/3$   $T=25^\circ\text{C}$  et à  $E = -1,175\text{V}$ . **78**

## Liste des tableaux et figures

- Fig. IV.12** : Modèles de Scharifker et Hills, fonctions sans dimension  $(I^2/I_{\max})= f(t/t_{\max})$  pour une nucléation: a) Instantanée, b) Progressive. **78**
- Fig. IV.13** : Fonction sans dimension  $I^2/Im$  en fonction de  $t/tm$  pour la formation du Zn-Fe  $R= 1/3$   $T=25^\circ\text{C}$  et à  $E= -1,17\text{V}$ . **79**
- Fig. IV.14** : Fonction sans dimension  $I^2/Im$  en fonction de  $t/tm$  pour la formation du Zn-Fe  $R= 1/3$   $T=25^\circ\text{C}$  et à  $E= -1,22\text{V}$ . **79**
- Fig. IV.15** : Fonction sans dimension  $I^2/Im$  en fonction de  $t/tm$  pour la formation du Zn-Fe  $R= 1/3$   $T=25^\circ\text{C}$  et à  $E= -1,29\text{V}$ . **80**
- Fig. IV.16** : Voltamogrammes d'alliages Zn-Fe à  $25^\circ\text{C}$  a-  $1/3$   $T=25^\circ\text{C}$  b-  $(1/6)$ . **81**
- Fig. IV.17** : Voltamogrammes d'alliages Zn-Fe à  $50^\circ\text{C}$  a-  $(1/3)$   $T= 50^\circ$  et b-  $(1/6)$ . **82**
- Fig. IV.18** : Micrographies du dépôt Zn-Fe à  $T= 25^\circ\text{C}$  ,  $R= 1/3$  a-  $j=10$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  , b-  $j = 20$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Grossissement X3000. **83**
- Fig. IV.19** : Micrographies du dépôt Zn-Fe à  $T= 25^\circ\text{C}$  ,  $R= 1/3$  a-  $j=30$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  , b-  $j = 50$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Grossissement X3000. **83**
- Fig. IV.20** : Micrographies du dépôt Zn-Fe à  $T= 50^\circ\text{C}$  ,  $R= 1/3$  a-  $j=10$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  , b-  $j = 20$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Grossissement X3000. **84**
- Fig. IV.21** : Micrographies du dépôt Zn-Fe à  $T= 50^\circ\text{C}$  ,  $R= 1/3$  a-  $j=30$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ , b-  $j = 50$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Grossissement X3000. **84**
- Fig. IV.22** : Micrographies du dépôt Zn-Fe à  $T= 25^\circ\text{C}$  ,  $R= 1/6$  a-  $j=30$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  , b-  $j = 50$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Grossissement X3000. **85**
- Fig. IV.23** : Micrographie du dépôt Zn-Fe à  $T= 50^\circ\text{C}$  ,  $R= 1/6$   $j=10$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Grossissement X3000. **85**
- Fig. IV.24** : Micrographie du dépôt Zn-Fe à  $T= 50^\circ\text{C}$  ,  $R= 1/6$ ,  $j=20$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Grossissement X3000. **86**
- Fig. IV.25** : Micrographies du dépôt Zn-Fe à  $T= 50^\circ\text{C}$  ,  $R= 1/6$  a-  $j=30$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ , b-  $j = 50$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Grossissement X3000. **86**
- Fig. IV.26** : Micrographies du dépôt Zn-Fe en coupe transversale,  $R= 1/3$   $j=20$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ , a-  $T=25^\circ\text{C}$ , b-  $T=50^\circ\text{C}$ . Grossissement X3000. **87**
- Fig. IV.27** : Micrographies du dépôt Zn-Fe en coupe transversale  $R= 1/6$   $j=20$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  , a-  $T= 25^\circ\text{C}$ , b-  $T = 50^\circ\text{C}$ . Grossissement X3000. **87**
- Fig. IV.28** : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe,  $R=1/3$ ,  $j= 10$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  et  $T=25^\circ\text{C}$ . **88**
- Fig. IV.29** : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe,  $R =1/3$ ,  $j= 20$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  et  $T=25^\circ\text{C}$ . **89**
- Fig. IV.30** : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe,  $R=1/3$ ,  $j= 30$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  et  $T=25^\circ\text{C}$ . **90**

## Liste des tableaux et figures

<b>Fig. IV.31</b> : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe, $R = 1/3$ , $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ et $T = 25^\circ\text{C}$ .	<b>90</b>
<b>Fig. IV.32</b> : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe, $R = 1/3$ , $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ et $T = 50^\circ\text{C}$ .	<b>91</b>
<b>Fig. IV.33</b> : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe, $R = 1/3$ , $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ et $T = 50^\circ\text{C}$ .	<b>92</b>
<b>Fig. IV.34</b> : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe, $R = 1/3$ , $j = 30 \text{ mA/cm}^2$ et $T = 50^\circ\text{C}$ .	<b>92</b>
<b>Fig. IV.35</b> : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe, $R = 1/3$ , $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ et $T = 50^\circ\text{C}$ .	<b>93</b>
<b>Fig. IV.36</b> : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe, $R = 1/6$ , $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ et $T = 25^\circ\text{C}$ .	<b>93</b>
<b>Fig. IV.37</b> : Diffractogrammes des rayons X d'un alliage Zn-Fe, $R = 1/6$ , $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ et $T = 25^\circ\text{C}$ .	<b>94</b>
<b>Fig. IV.38</b> : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe, $R = 1/6$ , $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ et $T = 50^\circ\text{C}$ .	<b>94</b>
<b>Fig. IV.39</b> : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe, $R = 1/6$ , $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ et $T = 50^\circ\text{C}$ .	<b>95</b>
<b>Chapitre V :</b>	
<b>Fig. V. 1</b> : Résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion des revêtements Zn-Fe immergés pour $R = 1/3$ et $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ dans une solution de NaCl 3%.	<b>99</b>
<b>Fig. V. 2</b> : Résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion des revêtements Zn-Fe immergés pour $R = 1/6$ et $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ dans une solution de NaCl 3%.	<b>100</b>
<b>Fig. V. 3</b> : Potentiel d'abondant en fonction du temps d'immersion des revêtements Zn-Fe immergés pour $R = 1/3$ et $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ dans une solution de NaCl 3%.	<b>101</b>
<b>Fig. V. 4</b> : Potentiel d'abondant en fonction du temps d'immersion des revêtements Zn-Fe immergés pour $R = 1/6$ et $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ dans une solution de NaCl 3%.	<b>102</b>
<b>Fig. V.5</b> : Courbes potentiodynamiques obtenues pour des dépôts Zn-Fe effectués dans un électrolyte $R = 1/3$ et à $T = 25^\circ\text{C}$ .	<b>103</b>
<b>Fig. V.6</b> : Courbes potentiodynamiques obtenues pour des dépôts Zn-Fe effectués dans un électrolyte $R = 1/3$ et à $T = 50^\circ\text{C}$ .	<b>104</b>
<b>Fig. V.7</b> : Courbes potentiodynamiques obtenues pour des dépôts Zn-Fe effectués dans un électrolyte $R = 1/6$ et à $T = 25^\circ\text{C}$ .	<b>105</b>
<b>Fig. V.8</b> : Courbes potentiodynamiques obtenues pour des dépôts Zn-Fe effectués dans un électrolyte $R = 1/6$ et à $T = 50^\circ\text{C}$ .	<b>106</b>

## Liste des tableaux et figures

---

- Fig.V.9** : Schéma du circuit électrique fréquemment rencontré modèle du film. **107**
- Fig. V.10**: Schéma du circuit électrique. **107**
- Fig V.11** : Evolution de la réponse d'impédance en fonction du temps d'immersion des alliages Zn-Fe pour  $R = 1/3$ ,  $j = 20\text{mA/cm}^2$  et  $T = 25^\circ\text{C}$  au potentiel circuit ouvert. **108**
- Fig V.12** : Evolution de la réponse d'impédance en fonction du temps d'immersion des alliages Zn-Fe pour  $R = 1/3$ ,  $j = 20\text{mA/cm}^2$  et  $T = 50^\circ\text{C}$  au potentiel circuit ouvert. **108**
- Fig V.13** : Evolution de la réponse d'impédance en fonction du temps d'immersion des alliages Zn-Fe pour  $R = 1/6$ ,  $j = 20\text{mA/cm}^2$  et  $T = 25^\circ\text{C}$  au potentiel circuit ouvert. **109**
- Fig V.14** : Evolution de la réponse d'impédance en fonction du temps d'immersion des alliages Zn-Fe pour  $R = 1/6$ ,  $j = 20\text{mA/cm}^2$  et  $T = 50^\circ\text{C}$  au potentiel circuit ouvert. **109**
- Fig. V. 15** : Influence du temps d'immersion sur  $C_{dc}$  et sur  $R_{tc}$ . **110**

# SOMMAIRE

---

<b>SOMMAIRE</b>	<b>Pages</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	
I.1 Généralités sur l'électrodéposition des alliages	4
I.2 Réactions électrochimiques	4
I.3 Potentiel d'électrode	4
I.4 Courant à l'interface électrolyte- électrode	5
I.5 La double couche électrochimique	6
I.6 Cellule électrochimique	8
I.7 Théorie d'électrocristaliation	8
I.7.1 Transport de matière	9
I.7.1.1 La migration	9
I.7.1.1 La diffusion	9
I.7.1.1 La convection	9
I.7.2 Transfert de chaleur	10
I.7.3 Electrocristaliation	10
I.8 Electrodéposition de l'alliage Zn-Fe	11
I.8.1 Influence des conditions expérimentales	12
I.8.1.1 Bains d'électrolyse	12
<b>a-</b> Les électrolytes acides	12
<b>b-</b> Les électrolytes alcalins	14
I.8.1.2 Additifs	15
I.8.1.2.1 Role et mécanisme des additifs	15
<b>a-</b> Adsorption spécifique ionique	15
<b>b-</b> Adsorption par transfert de charge	16
I.8.1.2.2 Application aux revêtements Zn-Fe	16
I.8.1.3 Densité de courant	17
I.8.3 Morphologie et structure cristalline	17

# SOMMAIRE

---

I.9 Comportement à la corrosion	17
I.9.1 Potentiel de corrosion des métaux	18
I.10.2 Détermination de la résistance de polarisation	19
I.10.3 Mesures d'impédances électrochimiques	20
Références bibliographiques	22
 <b>Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales</b>	
II.1 Cellules électrochimiques	25
II.1.1 Electrodes	25
II.1.1.1 Electrodes de travail	25
II.1.1.2 Electrode auxiliaire	26
II.1.1.3 Electrode de référence	26
II.1.2 Composition des électrolytes	26
II.2 Dispositifs expérimentaux	29
II.2.1 Cellule de Hull	29
II.2.2 Dispositif d'électrodéposition et de mesure électrochimique	31
II.3 Préparation des électrolytes	33
II.4 Préparation de la surface des échantillons	33
II.5 Techniques électrochimiques	34
II.5.1 Voltamétrie cyclique	34
II.5.2 Chronoampérométrie	35
II.5.3 Méthode de dissolution anodique ALSV	36
II.5.4 Nucléation- croissance	36
II.5.5 Mesures de corrosion	37
II.5.6 Mesure d'impédances électrochimiques	38
II.6 Caractérisation des revêtements	38
II.6.1 Aspect	38
II.6. Morphologie	39
II.6.3 Microstructure des revêtements de Zn-Fe	40
Références bibliographiques	42

# SOMMAIRE

---

## **Chapitre III : Etude de l'électrodéposition de l'alliage Zn-Fe**

III-1 Choix de l'électrolyte	43
III-2 Optimisation par la cellule de Hull	44
III-3. Influence de la densité du courant sur la composition des alliages	48
III.4 Etude morphologique des alliages Zn-Fe	52
III-5. Etude de la voltamétrie cyclique	54
III.6 Etude microstructurale des alliages Zn-Fe	63
Conclusion	67
Références bibliographiques	68

## **Chapitre IV : Etude de l'influence de la température sur l'électrodéposition de l'alliage Zn-Fe.**

IV.1 Composition chimique de l'alliage	69
IV.2 Formation et la dissolution des alliages Zn-Fe	72
IV. 3 Etude des premiers stades d'électrodéposition de l'alliage Zn-Fe par la chronoampérométrie	77
IV-4. Voltamétrie cyclique des électrolytes	80
IV.5 Morphologie des alliages Zn-Fe	82
IV.6 Etude microstructurale des alliages Zn-Fe	89
Conclusion	96
Références bibliographiques	97

## **Chapitre V : Etude du comportement a la corrosion de l'alliage Zn-Fe**

V.1 Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps	99
V.2 Evolution du potentiel d'abondant en fonction du temps d'immersion	100
V.3 Courbes de polarisation semi- logarithmiques	102
V.4 Mesures d'impédances électrochimiques	106
Conclusion	111

## **SOMMAIRE**

---

Références bibliographiques	<b>112</b>
Conclusion générale	<b>113</b>

## INTRODUCTION

La préparation d'alliages par voie électrochimique est une science pratique aussi ancienne que l'électrodéposition des métaux purs. En 1840 les dépôts de laitons ont été déjà développés.

Depuis une dizaine d'années, l'électrodéposition d'alliages fait l'objet d'un nombre de publications très élevé. La raison provient du nombre important de combinaisons possibles d'alliages et des applications pratiques potentielles très diverses. Cette technique est relativement simple à mettre en œuvre et elle permet, non seulement, de modifier les propriétés de surface des métaux, mais aussi de créer des structures variées de nanostructures ayant des propriétés spécifiques et de revêtir des substrats de formes complexes.

Les alliages électrodéposés présentent des propriétés physiques et chimiques distinctes de celles de leurs constituants ( dureté, résistance à la corrosion ou à l'usure supérieure, propriétés magnétiques plus intéressantes etc...)[1].

La composition et la morphologie dépendent des constituants et les caractéristiques peuvent être modifiées par l'utilisation de potentiel ou de courants pulsés.

Les revêtements de zinc offrent une excellente protection contre la corrosion aux substrats sous jacents. Cependant, il ya eu beaucoup d'intérêts dans l'utilisation d'alliages de zinc électrodéposés. Ces alliages sont habituellement une combinaison de zinc et d'un métal « groupe de fer » [ 2-10].

Dans la pratique et depuis 1970, les principales formulations d'électrolytes, disponibles sur un marché très concurrentiel, concernent les systèmes Zn- Ni, Zn- Co et Zn-Fe. Ces formulations permettent d'élaborer des revêtements présentant une résistance à la corrosion comparable, voir supérieure, à celle de leur homologue en Zn pur, de réaliser de bonnes fonctions( phosphatation, esthétique) à des fins d'applications spécifiques [11].

Les revêtements Zn-Fe ont particulièrement attiré l'attention de l'industrie automobile du fait qu'ils combinent une haute résistance à la corrosion à des excellentes performances mécaniques [12,13].

Les électrolytes acides aux sulfures ou aux chlorures permettent l'élaboration de revêtement à teneur en fer supérieure à 10%. Les électrolytes chlorures présentent plus d'avantages que les électrolytes sulfates [14]. D'après [15] un alliage possédant 15 à 25% de fer présente plus d'avantages (une excellente résistance à la corrosion, peintabilité, phosphatabilité...).

L'électrodéposition de l'alliage Zn-Fe est classifiée comme une codé-position anormale : le métal le moins noble (le zinc) est, préférentiellement, déposé. Le rapport de concentration Zn (II)/ Fe (II) dans le dépôt est supérieur à celui dans l'électrolyte.

La présence du zinc inhibe l'électrodéposition du fer, menant à une co-déposition anormale. Lorsqu'il y'a un appauvrissement important en zinc dans l'électrolyte l'inhibition n'a plus lieu et la co-déposition normale apparait, on assiste alors à la formation d'un alliage riche en fer et à structure cubique [16].

La présence d'un métal relativement plus noble confère au revêtement un potentiel d'équilibre plus positif [ 14]. Cette tendance à devenir plus noble avec la teneur du métal associé au zinc

## **INTRODUCTION**

---

ralentit la dissolution du revêtement Zn-Fe. La protection maximale est atteinte pour une teneur critique à partir de laquelle le revêtement cesse d'être sacrificiel et se comporte comme l'élément d'alliage ajouté, plus noble que le zinc.

L'utilisation d'additifs organiques : saccharine, phénolphtaléine et d'autres additifs contenant l'élément soufre a un effet sur l'électrodéposition des éléments des groupes du fer (iron- group metals) et les alliages binaires [15], notamment sur l'aspect des revêtements. Ces additifs peuvent agir localement par inhibition de la tendance à développer une croissance dendritique en diminuant les contraintes internes et de conduire à l'obtention des structures à grains fins et homogènes [ 16].

La présence des éléments d'alliage ainsi que de tout élément constitutif du bain d'électrolyse influe la cinétique d'électro-cristallisation et par conséquent, l'aspect, la composition, la morphologie et la structure cristalline du revêtement.

L'objectif fixé pour ce travail de thèse est d'élaborer des revêtements électrolytiques Zn-Fe sur acier E 24, et d'évaluer l'évolution des caractéristiques morphologiques, microstructurales et des propriétés en fonction de paramètres physiques et physico- chimiques associés au procédé d'électrodéposition.

Le manuscrit présente les résultats obtenus à partir d'un électrolyte chlorure comme recommandé dans l'industrie. Nous avons étudié l'influence des paramètres d'électrolyse ( rapport ionique Zn (II)/ Fe( II), ajouts d'additifs, densité de courant, température...) sur la cinétique d'électro-cristallisation des revêtements et aussi sur leurs caractéristiques physico-chimiques.

Nous avons, donc, obtenu une variété d'alliages Zn-Fe à différentes compositions, morphologies et structures.

Le manuscrit se compose de 5 chapitres :

Le premier chapitre correspond à la « **Synthèse bibliographique** » et concerne la présentation d'une synthèse de la littérature relative aux revêtements Zn-Fe.

Le deuxième chapitre « **Méthodes et techniques expérimentales** » illustre les différentes méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées au cours de ce travail, ainsi que les dispositifs expérimentaux et les conditions opératoires des techniques utilisées.

Dans le troisième chapitre « **Etude de l'électrodéposition de l'alliage Zn-Fe** », nous étudions l'électrodéposition de l'alliage Zn-Fe dans un électrolyte acide chlorure. Afin d'avoir les meilleurs conditions de réalisation des dépôts électrolytiques, nous avons procédé tout d'abord à une optimisation par la cellule de Hull qui permet de définir le comportement de l'électrolyte sur une large gamme d'intensité de courant. L'analyse EDS nous a renseigné sur l'évolution des teneurs en fer, zinc et oxygène dans le revêtements réalisés à différentes densités de courant et différents rapports de concentrations Zn/Fe. Nous avons, également étudié le comportement électrochimique des bains utilisés par voltamétrie cyclique en faisant varier plusieurs paramètres. Des observations au microscope électronique à balayage MEB et des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur les dépôts réalisés.

Le quatrième chapitre « **Etude de l'influence de la température sur l'électrodéposition de l'alliage Zn-Fe** » cerne les effets de la ratio et de la température sur la cinétique de la co-déposition de l'alliage Zn-Fe dans l'électrolyte chlorure en utilisant la voltamétrie cyclique. Celle-ci nous a permis de détecter une co-déposition anormale dont le mécanisme dépend du

## **INTRODUCTION**

---

rapport de concentration Zn(II)/ Fe(II) dans l'électrolyte. L'influence des paramètres du dépôt, surtout la température sur la morphologie et la structure des revêtements est discutée en utilisant les techniques de caractérisation MEB, DRX et la voltamétrie à balayage linéaire anodique ALSV.

L'étude du comportement électrochimique dans un milieu NaCl 3% dont la concentration en ions chlorures est proche de celle de l'eau de mer, milieu pour lequel les alliages Zn-Fe peuvent être exposés, sera présentée dans le chapitre V « **Etude du comportement à la corrosion** ».

Enfin, une conclusion et perspectives termine ce manuscrit, en présentant alors les faits marquants de nos travaux, l'approche scientifique et les résultats majeurs seront repris afin de décrire de manière précise les essais complémentaires à conduire.

### **Références bibliographiques**

- [1] E. Chassaing, Technique de l'Ingénieur, M1620, sep (2006).
- [2] K.R. Baldwin, M.J. Robinson, C.J.E. Smith, Corrosion Science, 35, (1993), 1267.
- [3] K.R. Baldwin, M.J. Robinson, C.J.E. Smith. Br. Corrosion, 29, (1994), 299.
- [4] G. Barcelo, J. Garcia, M. Sarret, C. Muller, J. Pregonas, J. Appl. Electrochem, 24, (1994), 1249.
- [5] G. Roventi, R. Fratesi, R.A. Della Guardia, G. Barucca, J. Appl. Electrochem, 30, (2000), 173.
- [6] D. Sylla, J. Creus, C. Savall, O. Roggy, M. Gadouleau, Ph. Refait. Thin Solid Films, 35, (2003), 171.
- [7] T. Iwagishi, K. Sawada, H. Yamamoto, K. Kojama, H. Shirai. Electrochem, 71, (2003), 318.
- [8] D. Sylla, C. Rebere, M. Gadouleau, C. Savall, J. Creus, Ph. Refait. J. Appl. Electrochem, 35, (2005), 1133.
- [9] D. Sylla, C. Savall, M. Gadouleau, C. Rebere, J. Creus, Ph. Refait, Surf. Coat. Technol, 200, (2005), 2137.
- [10] C. Savall, C. Rebere, D. Sylla, M. Gadouleau, Ph. Refait, J. Creus, Mater. Sci. Eng. A, 430, (2006), 165.
- [11] C. Cachet, F. Ganne, S. Joiret, G. Maurin , J. Petitjean, V. Vivier, R. Wiart, Electrochimica Acta, 47, (2002), 3409- 3422.
- [12] E. Gemez, E. Pelaez, E. Valles, 467, (1999), 139- 149.
- [13] S.S. Abd El Rahim, M. Emad, M. Khaled, M. Fethouhi, J. Scirokoff, TRANS IMF, (2001), 95.
- [14] V.Narasimkamunthry, B.Ssherhadi, Metal finishing, 79, (1997), 44- 46.
- [15] S.Diouldai. Thèse de l'Université de La Rochelle, France, (2005).

**CHAPITRE I :SYNTHESE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

## CHAPITRE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### I.1 Généralités sur l'électrodéposition des alliages

Les alliages métalliques obtenus par voie électrochimique sont opaques, possédant l'éclat métallique, sont bons conducteurs de chaleur et de l'électricité. Ils ont des propriétés physiques et chimiques distinctes de celles de leurs constituants. Ils sont, généralement, plus durs que les métaux qui les composent.

### I.2 Réactions électrochimiques

On appelle réaction électrochimique tout processus électrochimique, impliquant un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'électrodes et d'un électrolyte (exemple : l'interaction matériau/ milieu, conduit à une corrosion). Elle peut aussi se produire en solution sans support d'électrode. Lors de ce transfert de charges, on assiste à une transformation chimique : l'oxydoréduction. Des réactions d'oxydation et de réduction suivent le schéma ci-dessous :



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

### I. 3 Potentiel d'électrode

Dans une interface électrochimique pour qu'il y ait passage d'ions de l'électrode métallique vers l'électrolyte celui-ci doit traverser une barrière de potentiel donnée par :

$$E_{\text{abs}} = E_{(\text{m})} - E_{(\text{l})}$$

$E_{\text{abs}}$  : potentiel absolu de l'électrode

$E_{\text{m}}$  : potentiel de l'électrode métallique

$E_{(\text{l})}$  : potentiel de l'électrolyte

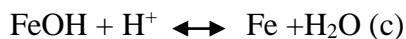
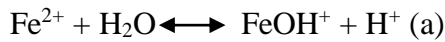
En pratique, cette grandeur n'est pas mesurable [1]. On mesure la différence de potentiel entre les deux phases solide/ liquide par rapport à une référence dont le potentiel est constant. Son potentiel est donné par l'équation :

$$E_{\text{abs/ref}} = E_{\text{ref}} - E_{\text{abs}}$$

Le potentiel relatif est égal à la différence des potentiels absolus des deux électrodes.

## I.4 Courant à l'interface électrolyte- électrode

Comme Faraday l'a démontré, un processus d'électrodéposition est équivalent à un courant qui passe à travers une interface électrolyte / électrode. En réalité les réactions à l'électrode sont souvent beaucoup plus complexes. Ainsi, dans le cas du fer, elles dépendent du pH de la solution [2 ,3]. Un des mécanismes proposés, intègre cette dépendance et suppose trois étapes :



Les réactions (a) et (c) sont rapides tandis que la réaction (b) est cinétiquement limitante. Le cas du zinc est particulièrement complexe, car le mécanisme diffère selon que le pH est acide ou basique. Ainsi, en milieu basique, ce mécanisme comprend un nombre d'étapes plus important car ces étapes mettent en jeu l'ion zincate  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ .

Quand une électrode est plongée dans une solution électrolytique contenant l'un de ses sels métalliques, il s'établit à l'équilibre thermodynamique une différence de potentiel entre une électrode et l'électrode de référence. Le potentiel d'équilibre de l'électrode, est alors donnée par la relation de Nernst :  $a_{\text{ox}}$

$$E_{\text{ox/red,eq}} = E^{\circ}_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$E_{\text{ox/red,eq}}$  : Potentiel d'équilibre de l'électrode immergée dans une solution contenant un de ces sels métalliques.

$E^{\circ}_{\text{ox/red}}$  : Potentiel standard du couple oxydo-réducteur.

R : Constante des gaz parfaits.

F : Constante de Faraday.

T : Température.

z : Nombre d'électrons.

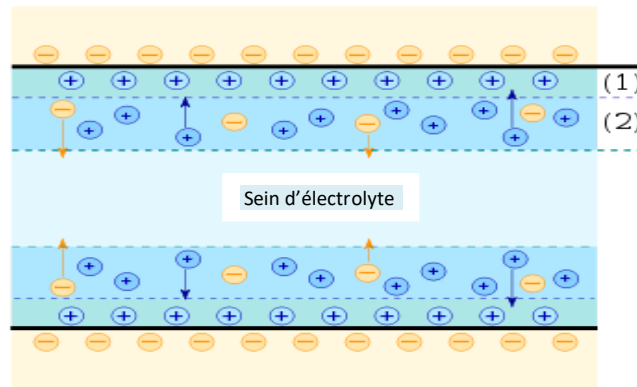
$a_1$  : activité de l'espèce oxydante.

$a_2$  : activité de l'espèce réduite.

Le passage du potentiel de l'électrolyte au potentiel de l'électrode se fait dans une zone appelée zone de séparation des charges, ou double couche dont la largeur est d'environ 1nm [4]. A l'équilibre le courant total qui passe à travers l'interface électrolyte / électrode est nul.

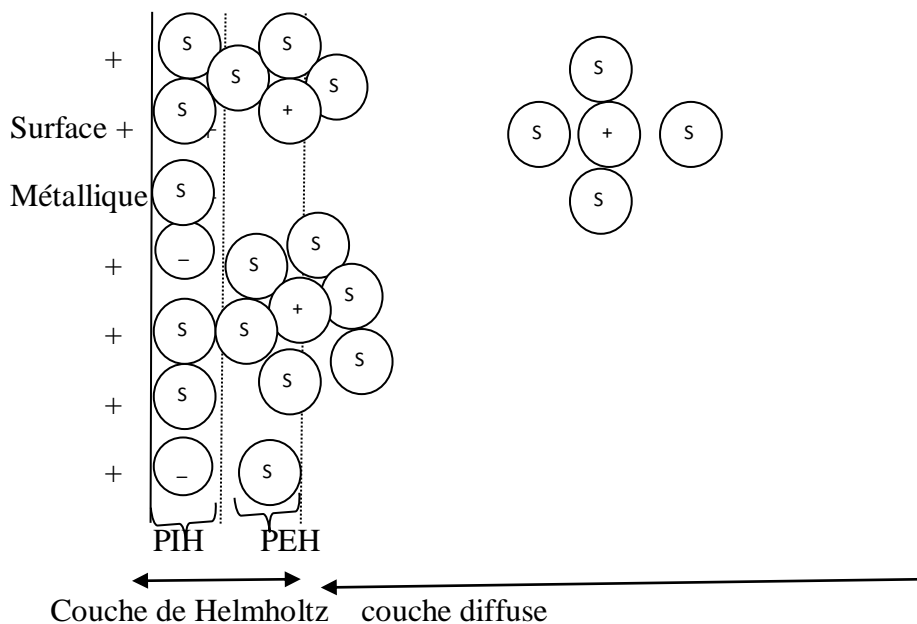
## I.5 La double couche électrochimique

A l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique, il existe une couche de solution appelée « double couche ». Elle possède des propriétés différentes de celles de la solution, suite à la différence de potentiel entre la surface chargée (électrode) et le sein de la solution, un transfert de charges a lieu au cours d'un phénomène transitoire qui provoque un excès de charge en surface de l'électrode et à son voisinage dans la solution (figure.1).



**Fig. I.1 : Schéma de la double couche électrique. (1) d'Helmholtz, (2) Couche de Gouy-Chapman [5].**

Du côté de la solution, la couche compacte (dite couche de Helmholtz ou couche de Stern) de quelques dixièmes de nanomètres d'épaisseur est formée. Le lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés est appelé plan interne de Helmholtz (PIH) (figure I.2).

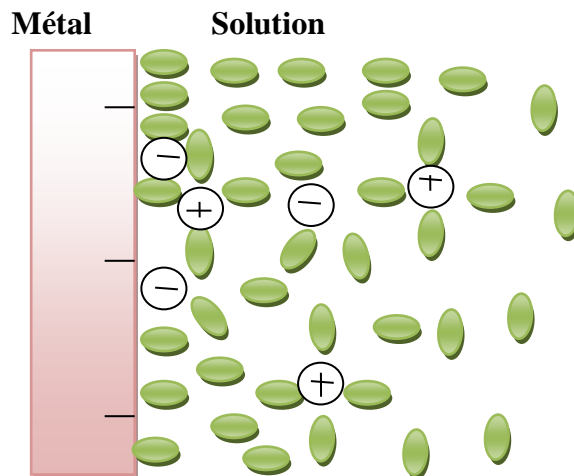


**Fig. I.2 : Structure de la double couche électrique à l'interface électrode- électrolyte S : molécules de solvant, + et - : anions et cations.**

## CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

L'eau étant formée de molécules dipolaires, ces dernières vont, lors de leur adsorption à la surface d'un métal s'orienter en fonction des charges présentes à la surface. Les cations dissouts étant, généralement, hydratés. Ils ne pourront s'approcher de la surface qu'à une distance au minimale équivalente au rayon de la sphère qu'ils forment avec leurs molécules d'eau associées.

Les anions sont par contre rarement hydratés. Ils peuvent s'adsorber chimiquement à la surface du métal, même si cette dernière est de charge négative et remplacer ainsi des molécules d'eau.



**Fig. I.3 : Représentation schématique de la double couche à l'interface métal – solution.**

Ces interactions font que les concentrations en ions près de l'interface diffèrent de leurs valeurs loin de l'électrode (au sein même de la solution). Cet excès d'ions est localisé dans une couche stationnaire proche de l'électrode, appelée couche diffuse dont l'épaisseur est de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.

Dans le cas le plus simple d'une solution aqueuse ne contenant qu'un électrolyte symétrique (anions et cations de même charge), l'épaisseur de la couche diffuse est égale à la longueur de Debye  $\lambda_D$ :

$$\lambda_D = \left[ \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot RT}{2 z F^2 C_s} \right]^{1/2}$$

R : constante des gaz parfait (8,31 J. Mol. K<sup>-1</sup>).

T : la température (Kelvin).

$\epsilon_r$  : la permittivité relative de la solution.

$\epsilon_0$  : la constante diélectrique du vide ( 8,854187X 10<sup>-12</sup> F /m).

z : le nombre de charge de l'anion et du cation.

# CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

F : la constante de faraday ( $96484,5C. Mol^{-1}$ ).

Cs : la concentration au sein de la solution.

L'ensemble couche d'Helmholtz (couche compacte) + couche de Gouy- Chapman (couche diffuse) constitue la double couche électrique (selon le model théorique de Stern) [6].

## I.6 Cellule électrochimique

Une chaine électrochimique est constituée de deux électrodes séparées par une ou plusieurs solutions électrolytiques. Si ces solutions contiennent des espèces capables de réagir aux interfaces, la chaine peut avoir deux types de fonctionnement [7].

- En mode électrolyse, un générateur fournit la tension nécessaire pour que les réactions se produisent aux électrodes.
- En mode pile, la réaction globale est spontanée et les réactions aux électrodes engendrent le courant qui circule dans la cellule.

## I.7 Théorie de l'électrocristalisation

En général l'électrocristalisation comprend trois étapes (figure I.4) [8] :

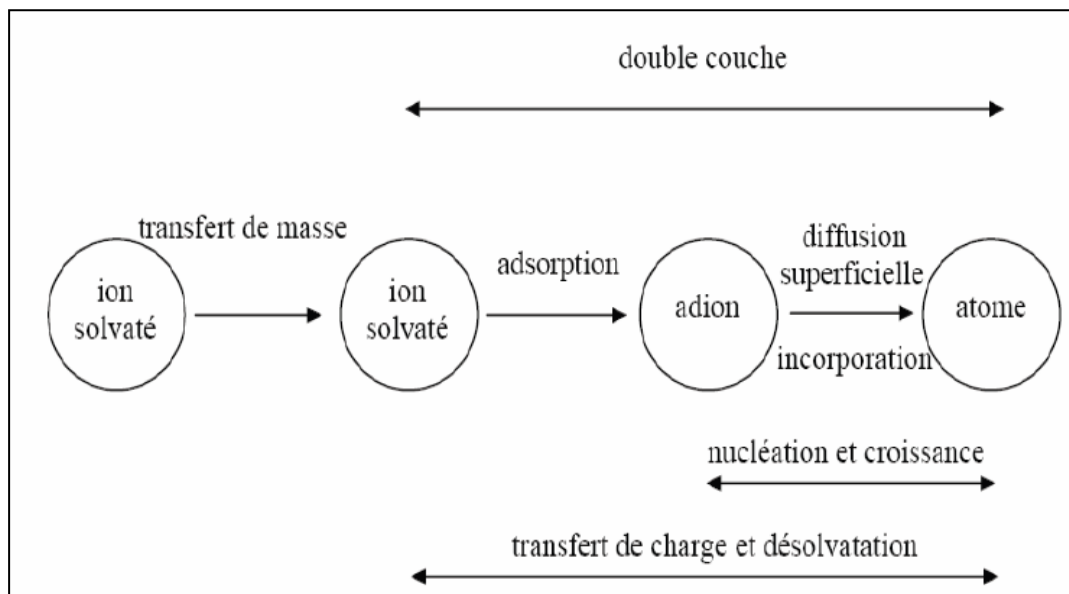


Fig. I.4 : Les différentes étapes de l'électrocristalisation.

- Le transport de matière de la solution vers l'interface (diffusion et /ou migration, convection).
- Le transfert de charge (adsorption de l'ion solvaté sur l'électrode et désolvatation de cet ion).

# CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

- La nucléation et la croissance des germes (incorporation de l'adotome dans le réseau métallique).

## I.7.1 Transport de matière

Une ou plusieurs étapes de transport de matière peuvent se produire et réguler le déplacement des espèces vers l'interface électrochimique. Ce transport peut se faire par migration, convection et diffusion. Le plus souvent l'un des trois modes l'emporte sur l'autre, ce qui permet de simplifier son étude [9].

### I.7.1.1 La migration

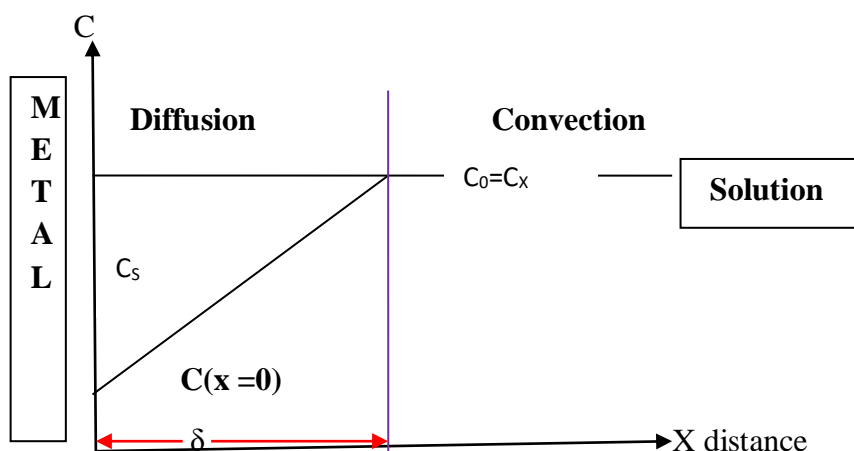
On appelle migration le déplacement des espèces sous l'effet du champ électrique. Au sein de la solution électrolytique la migration assure le passage du courant électrique pendant l'électrolyse, c'est pourquoi il est important d'avoir en solution des espèces de grande mobilité électrique et surtout un milieu électrolytique de forte conductivité.

### I.7.1.2 La diffusion

Lorsqu'une réaction se déroule à l'interface d'une électrode, la transformation des réactifs et l'apparition simultanée des produits à la surface de l'électrode créent naturellement des différences de concentrations dans une zone proche de la surface de l'électrode. La concentration d'une espèce électro active varie avec la distance à l'électrode.

### I.7.1.3 La convection

La convection provient du mouvement hydrodynamique du fluide par une agitation mécanique ou thermique. Par le mouvement qu'elle crée dans la solution, elle augmente le déplacement des espèces électro actives vers l'électrode. Ce qui a pour effet d'augmenter le gradient de concentration près de l'électrode, par conséquent, le courant diffusionnel augmente (figure I.5).



FigI. 5 : Profil de concentration dans le modèle de la couche de Nernst en fonction de la distance.

## I.7.2 Transfert de charge

Le transfert de charge dans le cas d'un dépôt métallique réalisé par voie électrochimique se produit de la manière suivante :

Le métal se dépose sur la cathode selon la réaction simplifiée:



$M^{n+}$  : Ion métallique.

$M^0$  : Atome métallique.

$n$  : Charge de l'ion métallique.

$e^{-}$  : Électron.

Le transfert de charge au cours de l'électrocristallisation correspond à l'association des électrons du métal aux cations métalliques adsorbés la surface après l'étape de désolvatation. Cette réaction électrochimique est caractérisée par une résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  qui permet d'évaluer la cinétique réactionnelle de cette étape. Cette valeur  $R_{tc}$  indique la facilité avec laquelle se produit le transfert d'électrons de l'électrode vers  $M^{n+}$ .

Les ions solvatés, situés près de l'interface électrode- électrolyte sont alors adsorbés, on parle alors d'adions. Puisque, les électrons ne sont pas transférés en une seule étape, cette équation ne décrit naturellement pas le mécanisme du transfert de charge entre le métal et les espèces adsorbés [10].

La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris [11,12]. Elle suppose que les adions migrent par diffusion superficielle vers des imperfections du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se dissolvent et se déchargent. Ils sont, ensuite, incorporés au réseau cristallin.

## I.7. 3 Électrocristallisation

Les adatoms ( ou atomes adsorbés) au cours de cette étape vont favoriser, soit la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites (Cristaux de dimensions extrêmement réduites). Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination cela favorise la formation de petits cristaux.

Malgré la complexité des phénomènes et la diversité des modes de germination pour la croissance des dépôts on peut les classer en trois grandes catégories [13].

- **La croissance bidimensionnelle (Frank Vander Merve) :** Correspond à une croissance bidimensionnelle ou couche par couche. Elle se produit pour des vitesses de germination lentes lorsque les atomes vont recouvrir toute la surface du substrat.

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

A l'état idéal l'électrodéposition donne naissance à une couche complète avant que la deuxième ne commence à germer. Mais, souvent la couche n+1 se forme en certains endroits alors même que la couche n n'est pas encore complète en d'autres endroits, on assiste alors à une croissance par palier ou en étage.

- **La croissance tridimensionnelle 3D (Volmer Weber) :** Correspond à une croissance tridimensionnelle avec formation d'îlots. La croissance en îlot est la plus fréquente. Des agglomérations éventuelles entre les différents îlots formés peuvent donner lieu à un film continu. Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction entre les atomes adsorbés est grande. Les dépôts obtenus sont relativement lisses [10].
- **La croissance Stranski-Krastanov :** La germination commence par une croissance bidimensionnelle, par la suite une ou plusieurs couches en îlots donnant lieu à une croissance tridimensionnelle avec coalescence des cristallites. Elle correspond à une croissance mixte.

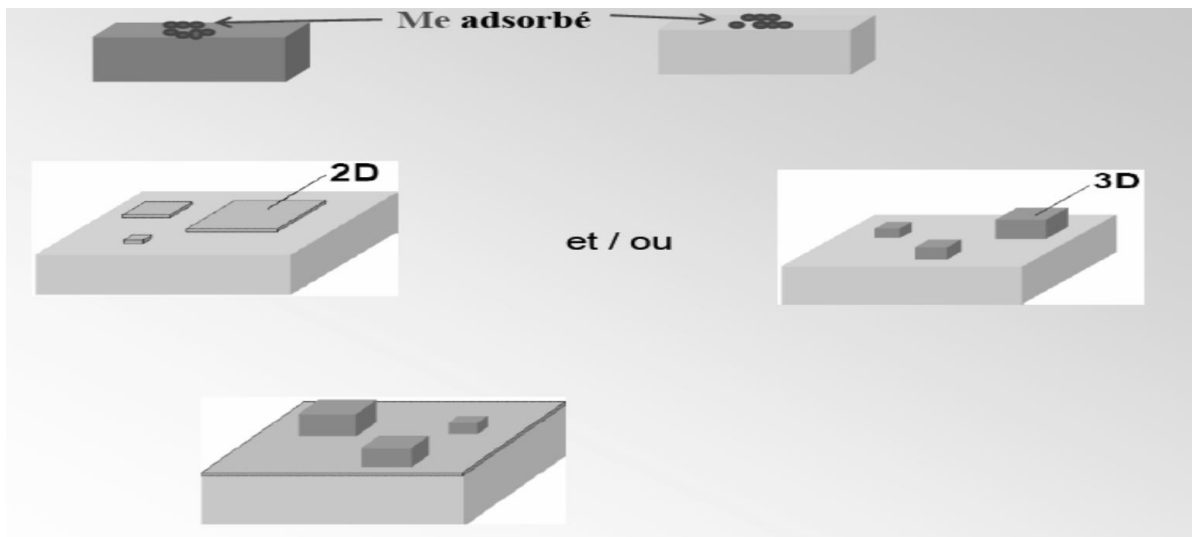


Fig. I.6 : Différents modes de l'électrocrystallisation.

La compétition entre la croissance et la nucléation détermine la granulométrie du métal déposé. L'apparence générale et la structure du dépôt sont déterminées par la forme de la croissance du cristal [5].

Le premier stade de la formation d'une nouvelle phase sur un substrat différent est admis généralement par le processus de nucléation et croissance tridimensionnelle (3D), et également par les réactions d'adsorption et la formation des systèmes à faible dimensionnalité: localisée préférentiellement à des surfaces hétérogènes des substrats [14,15].

### I.8 Electrodeposition de l'alliage Zn-Fe

Malgré la diversité des électrolytes et des résultats obtenus, nous pouvons tirer quelques généralités concernant l'électrocrystallisation des revêtements Zn-Fe et l'influence de divers paramètres sur leurs composition, morphologie et structure.

## **CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

Une co-déposition anormale peut se produire dans le cas de l'électrodéposition d'alliages, par exemple dans le cas des alliages Zn avec les triades du fer : Fe, Ni et Co. Elle se caractérise par un dépôt préférentiel du zinc, l'élément le moins noble, pour de faibles surtensions cathodiques. De ce fait, on définit ce type de co-déposition comme anormal. Les mécanismes à l'origine de ce comportement très particulier sont à l'heure actuelle mal définis.

Allely et al. [16] propose un mécanisme susceptible d'expliquer les caractéristiques essentielles de la co-déposition du Zn-Ni en milieu chlorure. Il définit en particulier l'existence de deux domaines de potentiels où des mécanismes différents se produisent et ces domaines sont délimités par le potentiel d'équilibre du zinc. Dans le domaine où la co-déposition est normale ( $E \geq E_{eq,Zn}$ ), de fortes interactions entre le zinc et le nickel conduisent à une inhibition importante de la vitesse d'électrocristallisation de nickel. Elle est provoquée par le recouvrement des cristallites de nickel par des adatoms de zinc. Cette particularité est à l'origine de la formation de co-dépôts Zn-Ni à des potentiels plus nobles que  $E_{eq,Zn}$  et détermine en partie le caractère anormal de la co-déposition. A des potentiels plus négatifs que  $E_{eq,Zn}$ , la co-déposition devient de type normale ; deux raisons à cela :

- 1- La vitesse de dépôt du zinc est beaucoup plus rapide que celle du nickel.
- 2- La surtension d'électrocristallisation du nickel est plus élevée encore sur un substrat riche en zinc.

La présence du zinc inhibe l'électrodéposition du fer menant à une co-déposition anormale. S'il ya un appauvrissement important en zinc près de l'électrode l'inhibition disparaît et la co-déposition normale apparaît [17].

D'après [18] le zinc peut s'adsorber initialement, en favorisant l'électrodéposition ultérieure de zinc au détriment du fer, c'est à dire que l'on assiste à une co-déposition anormale.

### **I.8.1 Influence des conditions expérimentales**

Les propriétés physiques du revêtement dépendent énormément des paramètres d'électrodéposition tels que : la densité de courant, la température, le pH, la présence d'additifs etc... [19-22]. Par conséquent, il est nécessaire d'étudier les effets des conditions du dépôt pour élaborer l'électrolyte optimal conduisant à des dépôts avec des propriétés physico-chimique uniformes.

#### **I.8.1.1 Bains d'électrolyse**

Différents électrolytes acides (chlorures, sulfates ect...) ou alcalin sont utilisés pour déposer l'alliage Zn-Fe. Nous présentons quelques uns d'entre eux, mais les plus promoteurs s'avèrent les électrolytes chlorures.

##### **a- Les électrolytes acides**

Des études réalisées par un grand nombre de chercheurs [23,24 ,25 ,26 ,27] ont montré qu'un alliage Zn-Fe contenant 10-20% de fer (épaisseur 5-10 $\mu$ ) présente une grande aptitude à la peinture et une bonne résistance à la corrosion.

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Un revêtement Zn-Fe adhérent, brillant et contenant 10 à 20% en fer est réalisé à partir d'un électrolyte maintenu à une température 30° à 60° C (Tableau1).

**Tab I. 1 : Composition d'un électrolyte chlorure [27]**

Elément	Concentration : g/L
FeCl <sub>2</sub>	4-10
ZnCl <sub>2</sub>	50- 80
KCl	240-300
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6-12
Agents chélateur tels que Acide citrique	0,05-5
Additifs	0,5-2ml

Des travaux réalisés par Baboser et al ont montré que l'analyse EDS renseigne que l'alliage est formé de 29,5% de fer et 70,5% de zinc et l'analyse DRX montre la présence d'une phase Zn pure et Fe pure ainsi que deux phases Fe<sub>4</sub>Zn<sub>9</sub> et Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub> [ 28,29,30].

Un autre électrolyte utilisé par Z.N Yang et al [31] contenant (tableau I.2) :

**Tab I. 2 : Composition d'un électrolyte chlorure [31]**

Elément	Concentration : g/L
ZnCl <sub>2</sub>	70- 100
FeCl <sub>2</sub>	10- 20
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> .2H <sub>2</sub> O	25
EDTA-2Na	4
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	16
KCl	160
Additifs	15
pH	4,5
j	10-20 mA/cm <sup>2</sup>

E Gomez et al [32] recommandent l'électrolyte chlorure suivant (tableau I.4) pour l'obtention d'un alliage Zn-Fe.

**Tab I. 3 : Composition d'un électrolyte chlorure [32]**

Elément	Concentration
ZnCl <sub>2</sub>	0,025mol/dm <sup>2</sup>
FeCl <sub>2</sub>	0,075mol/dm <sup>2</sup>
NaCl	0,8 mol/dm <sup>2</sup>

### b- Les électrolytes alcalins

L'électrolyte alcalin (Tableau I.4) est proposé par les auteurs [32, 33] :

## **CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

**Tab I.4 : Composition de l'électrolyte et paramètres d'électrodéposition [32, 33]**

<b>Elément</b>	<b>Concentration</b>
ZnO	0,25- 0,13M
FeSO <sub>4</sub> 6H <sub>2</sub> O	0,01M
TEA( triéthanol- amine)	0,2M
KOH	6,6M
pH	>14
Température	25°
Densité de courant	25-200mA/cm <sup>2</sup>
Agitation	Sans agitation
Conductivité	197÷ 567 ms/cm

Zhu [34] a exploré un bain zincate alcalin dont l'électrolyte de base est (tableau.5) :

**Tab I. 5 : Composition de l'électrolyte alcalin [34]**

<b>Elément</b>	<b>Concentration</b>
ZnO	12 g/L
NaOH	120 g/L
FeCl <sub>2</sub>	1 g/L
H <sub>2</sub> O	4 g/L
Agent chélatant (triéthanolamine)	10 mL/L
Brillanteur (oxypropane, diéthylamine)	8 mL/L

V.Narasimhamuthry et al [35] annoncent qu'un alliage Zn-Fe contenant 15 à 25 % de fer présente des propriétés très intéressantes dont : bonne soudabilité, malléabilité, paintabilité, phosphatabilité et surtout une excellente résistance à la corrosion. Cependant, selon [36,37], l'inconvénient du bain alcalin est la perte d'ammoniac lorsque la température s'élève, ce qui rend difficile son contrôle et son entretien. De plus, ce bain alcalin nécessite l'utilisation d'agent complexant pour maintenir les espèces métalliques stables en solution, ce qui rend les bains complexes et leur maintenance délicate.

Un autre électrolyte alcalin sulfate a pour formulation (tableau I.6) :

**Tab I. 6 : Composition d'un électrolyte alcalin sulfate [37]**

<b>Elément</b>	<b>Concentration</b>
ZnSO <sub>4</sub>	0,09M
FeSO <sub>4</sub>	0,01M
Triéthanolamine	0,1M
Acide ascorbique	0,02M
Sulfate de sodium	30g/L
NaOH	8g/L
pH	≥14
T	50° C
Agitation	Sans

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

j densité de courant cathodique
---------------------------------

20mA/cm <sup>2</sup>
----------------------

### I.8.1.2 Additifs:

#### I.8.1.2.1 Rôle des additifs

Les additifs modifient les processus d'électrodéposition, en particulier les cinétiques des réactions par adsorption ou complexation. Le phénomène d'adsorption à l'interface métal/ électrolyte peut se faire selon trois modes particuliers suivant la composition de l'électrolyte (pH, etc...), la nature chimique de l'additif, la nature et l'état de surface du substrat. Il s'agit d'une interaction à courte distance entre les sites actifs de l'électrode et les espèces chimiques.

##### a- Adsorption spécifique ionique

Il existe des forces spécifiques qui permettent l'adsorption d'ions sur un métal malgré des charges de même signe. Dans ce cas d'adsorption, il ya une accumulation d'ions en excès à l'interface, en l'absence d'une couche d'eau où le solvant intercale entre le métal et les ions. Ils remplacent ainsi les molécules d'eau à la surface.

L'adsorption spécifique concerne plus les anions qui ne possèdent pas de sphère d'hydratation, que les cations généralement hydratés [18].

##### b- Adsorption par transfert de charge

Elle se manifeste quand une liaison forte s'établit entre les espèces en solution et les atomes du substrat. C'est un phénomène analogue à la chimisorption pour l'interface métal-gaz. La modification de différents paramètres expérimentaux tels que la température, la densité de courant et surtout le pH, la concentration de l'espèce adsorbante et l'état de surface de l'électrode peut induire une orientation préférentielle d'adsorption. L'orientation peut être plane ou perpendiculaire au substrat suivant les conditions opératoires et les mécanismes de croissance modifiés [18].

##### c- adsorption par transfert de matière

Elle peut être modifiée suite à la limitation de la mobilité des espèces au sein de l'électrolyte ou près de l'électrode. Il est connu que la diffusion des espèces a une influence considérable sur la croissance des dépôts, puisqu'elle peut conduire à la formation de dépôts dendritiques et spongieux.

Selon leur mode d'action, les additifs sont susceptibles d'agir en tant que :

- **brillanteurs et affineurs** : Capables de produire des dépôts à grains fins avec une structure orientée, ils interviennent en augmentant le nombre de germes de cristallisation et/ou en inhibant les processus de croissance des grains [18].
- **Nivelants** : Agissent tels des inhibiteurs pendant l'électro-cristallisation. Il s'ensuit une modification de la cinétique du transfert de charge ainsi qu'une surtension de réaction suivant le lieu géométrique par conséquent, la déposition s'effectue plutôt

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

dans les cavités que sur les saillies, d'où un certain nivellement du dépôt lors de sa croissance.

- **Tensio-actifs** : Les surfactants sont ajoutés à l'électrolyte afin de modifier la tension superficielle en formant un film hydrophobe excluant les molécules d'eau de la surface et inhibant ainsi l'approche de tout cation.

### I.8.1.2.2 Applications aux revêtements Zn-Fe

Dans le cas des revêtements Zn-Fe, divers additifs ont été introduits dans les électrolytes, essentiellement, pour permettre l'amélioration de la qualité des dépôts [38].

Il y'a plusieurs études concernant les effets relatifs des additifs sur le phénomène d'électrocristallisation [39-45]. Les additifs organiques tels que la saccharine, la phénolphtaléine et d'autres additifs contenant des groupements sulfures (o toluène sulfamide) ont un effet sur l'électrodéposition de Zn-Fe, Zn-Co, Zn-Ni (iron- group métal) à partir des électrolytes sulfates.

Les additifs organiques contenant les groupements sulfonides (R-SO<sub>2</sub>-NHR) améliorent les propriétés anticorrosif des dépôts Co-Fe, contrairement, aux groupements carbonyle qui semblent interférer avec la composition métallique.

La saccharine est connue pour être utilisée comme agent nivelant et affineur de grains en diminuant les contraintes internes des dépôts Zn-Fe, Zn et Fe [4, 40], par contre, elle n'a aucun effet sur la composition des alliages binaires [44,45].

Selon [46], la présence de glycérol dans l'électrolyte déplace les potentiels vers les valeurs plus électronégatives, ce qui suggère que le glycérol polarise la réaction de dégagement de l'hydrogène observée et qui concurrence le dépôt de Zn-Fe.

### I.8.1.3 Densité de courant

La distribution du courant dans une cellule électrochimique dépend, principalement, des facteurs suivants :

- géométrie d'électrolyseur
  - conductivité des électrolytes et des électrodes
  - cinétique des réactions : surtension d'activation, surtension de concentration
- a- **une distribution primaire** s'établit quand l'influence de la surtension est négligeable, elle ne dépend que de l'électrolyseur et non de la conductivité de la solution.
  - b- **une distribution secondaire** intervient lorsque l'on prend en compte la surtension d'activation tout en négligeant la surtension de concentration.
  - c- **une distribution tertiaire** intervient lorsque l'on tient compte de la surtension de concentration. Cette distribution dépend du rapport de la dimension caractéristique par rapport à l'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta$ .

## **CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

Dans le cas où plusieurs éléments sont déposés, la distribution des densités de courant partielles détermine l'uniformité de la composition chimique du dépôt et l'homogénéité de l'épaisseur [18]. La cellule de Hull permet d'obtenir une distribution importante de courant primaire et d'étudier ainsi rapidement l'effet d'une grande variation de densités de courant.

### **I.8.2 Morphologie et structure cristalline**

La morphologie des revêtements est, fortement, liée à la composition d'électrolyte. L'identification des diverses phases est faite en comparant les diffractogrammes à des fiches répertoriées dans la base de données J.C.P.D.S (joint comitee for powder diffraction standards- International centre for diffraction data).

L'identification de la composition des revêtements électrodéposés n'est pas facile à cause du phénomène de co-déposition anormale.

Tout d'abord, les diagrammes de diffraction montrent que les revêtements sont des alliages et non une juxtaposition de zinc et de fer pur [18].

Certains additifs inhibent la diffusion superficielle des adatoms et ralentissent la croissance cristalline sans que la vitesse de germination ne soit affectée. Influant sur l'électro-cristallisation, Fisher [47] a mis en évidence l'importance de l'attribution et de la valeur du courant appliqué par rapport aux concentrations des électrolytes. Le transport de la matière influe, également, sur la croissance du dépôt. Ainsi, si la croissance du dépôt est limitée par la diffusion, une situation instable se développera : les protubérances vont croître plus vite car elles sont plus accessibles. Des dépôts dendritiques ou poudreux auront tendance à se former dans ces conditions.

Selon [48] les couches d'alliages Zn-Fe sont caractérisées par les compositions suivantes :  $\text{FeZn}_{13}$  : phase  $\zeta$  (5,6% de fer),  $\text{FeZn}_7$  et  $\text{FeZn}_{10}$  : phase  $\delta$  (7- 11,5% de fer),  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  : phase  $\Gamma$  (23,5- 28% de fer),  $\text{Fe}_{21}\text{Zn}_{21}$  : phase  $\Gamma_1$  (17- 11,5% de fer) et la phase  $\eta$  (riche en zinc) ainsi que la phase  $\alpha$  (riche en fer). Les phases Zn-Fe sont très dominantes dans l'alliage électrodéposé [49,50].

### **I.9 Comportement à la corrosion**

Un métal conservé dans le vide ou ayant une surface parfaitement isolée reste stable indéfiniment. Si l'isolation est imparfaite, la surface du métal en contact avec le milieu ambiant peut dans certains cas subir des modifications. Dans ces conditions, en effet le métal n'est en général plus stable, il devient sensible à la corrosion qui se manifeste sous des aspects très variés.

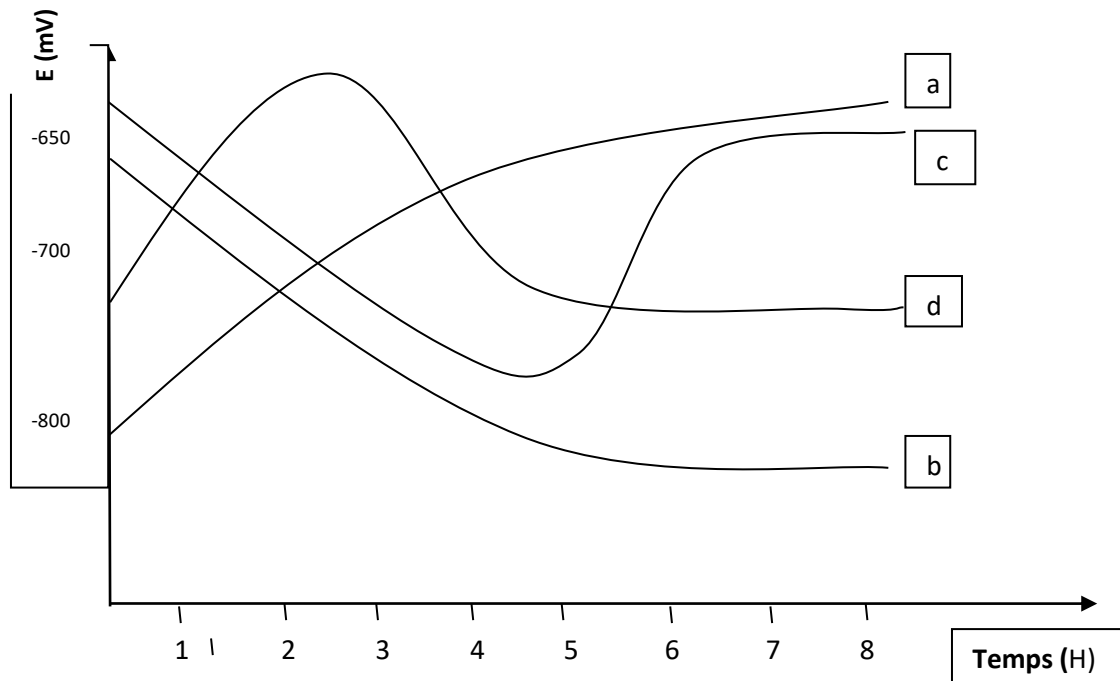
La corrosion est donc définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même.

## I.9.1 Potentiel de corrosion des métaux

Le potentiel mixte d'une électrode est une grandeur dépendant des facteurs cinétiques des réactions contrairement au potentiel de Nernst qui dépend de facteurs thermodynamiques.

Lorsqu'un métal est en contact avec une solution, son potentiel varie en fonction du temps avant d'atteindre un état stationnaire. On l'appelle aussi potentiel de dissolution ou potentiel en circuit ouvert [51].

La figure I.7 présente la variation temporelle du potentiel de corrosion d'un matériau ou chaque courbe caractérise un comportement propre.



**Fig. I.7: Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion.**

La courbe a : le potentiel évolue, dès l'immersion, vers des valeurs plus nobles avant de se stabiliser.

La courbe b : le potentiel évolue vers des valeurs plus électro-négatives caractérisant un phénomène de dissolution spontanée avant de se stabiliser au bout d'un certain temps d'immersion dans la solution corrosive.

La courbe c : l'évolution spontanée du potentiel vers des valeurs plus électro-négatives peut identifier une destruction d'une couche passive préexistante à la surface d'un matériau.

La courbe d : dès l'immersion le potentiel évolue vers des valeurs plus nobles caractérisant un phénomène de passivation spontanée. Le potentiel décroît brusquement vers des valeurs plus électro-négatives, donc, rupture de la couche passive formée.

## I.9.2 Détermination de la résistance de polarisation

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage au potentiel de quelques millivolts de l'ordre de  $\Delta E = \pm 10mV$  autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant  $\Delta I$  correspondant. Elle est, également, connue sous le nom de polarisation linéaire (formule de Stern et Geary).

$$R_p = \left( \frac{\Delta E}{\Delta I} \right) \Delta E \rightarrow 0 = \frac{1}{2,303 i_{corr}} \left( \frac{ba \cdot bc}{ba + bc} \right)$$

La résistance de polarisation  $R_p$ , est définie comme la tangente à la courbe de polarisation au potentiel de corrosion. Une méthode indicatrice de détermination de la vitesse de corrosion consiste à appliquer la formule de Stern et Geay valable pour des réactions de transfert de charge.

$$i_{corr} = \frac{ba \cdot bc}{2,303 (ba + bc)}$$

Ou  $ba$  et  $bc$  sont les pentes anodique et cathodique de Tafel. Lorsque le processus cathodique est sous contrôle diffusionnel,  $bc$  est infini et la formule de Stern et Geay est réduite à :

$$i_{corr} = \frac{ba}{2,303 R_p}$$

Lorsque le processus cathodique est sous contrôle de transfert de charge,  $ba$  est infini et la formule de Stern et Geay est réduite à :

$$i_{corr} = \frac{bc}{2,303 R_p}$$

## I.9.3 Mesures d'impédances électrochimiques

La corrosion d'un matériau s'accompagne souvent d'une perte de matière par passage en solution et de la formation d'une couche de produits de corrosion plus ou moins protectrice ayant pour effet de diminuer la vitesse de dissolution du matériau. C'est, notamment, le cas lorsque l'alliage est passif dans le milieu considéré.

Lorsque l'on ne s'intéresse pas seulement à la perte de matière mais aussi au comportement de la couche protectrice, il peut être nécessaire d'avoir recours à la méthode de mesure d'impédances électrochimique.

La spectroscopie d'impédance Electrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal solution [52].

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence. Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires. D'un point de vue expérimental, la précision et la commodité de la mesure déterminent le signal perturbateur le plus approprié. Cependant, étant donné l'appareillage de mesure disponible sur le marché, l'analyse à l'aide d'un signal sinusoïdal se révèle souvent la plus adéquate pour les études électrochimiques.

L'impédance de l'interface électrochimique  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires, soit en coordonnées cartésiennes ( $\text{Re } Z$ ,  $\text{Im } Z$ ) :

$$Z(\omega) = |Z| \exp j \rho = \text{Re } Z + j \text{Im } Z$$

Les relations entre ces quantités sont :

- d'une part,

$$|Z|^2 = (\text{Re } Z)^2 + (\text{Im } Z)^2 \text{ et } \rho = \arctang \frac{\text{Im } Z}{\text{Re } Z}$$

- d'autre part,

$$\text{Re } Z = |Z| \cos \rho \text{ et } \text{Im } Z = |Z| \sin \rho$$

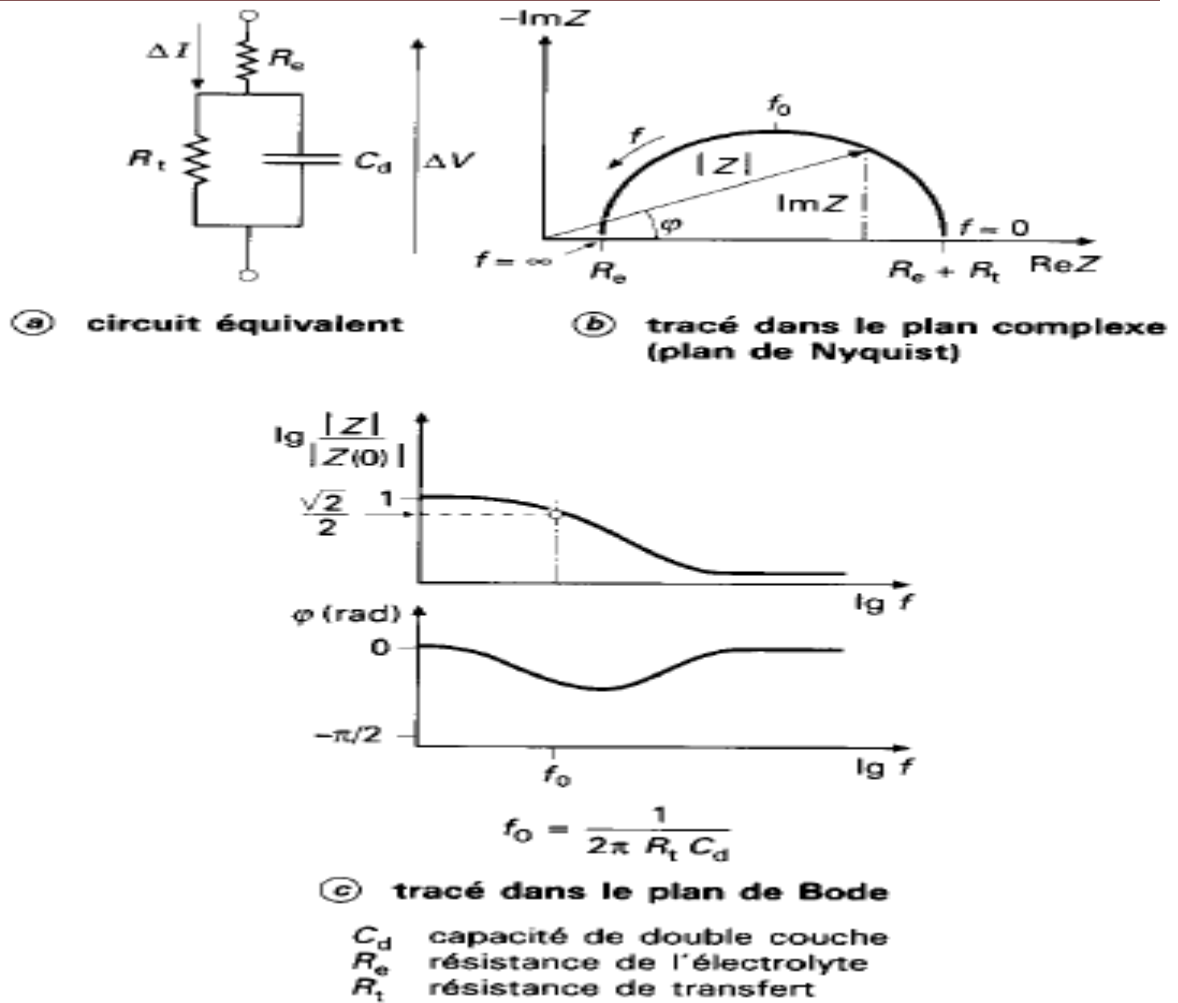
Deux types de tracé sont utilisés pour décrire ces relations ; ils sont illustrés sur la figure I. 8. dans le cas d'une interface électrochimique constituée : d'un métal en cours de corrosion , l'impédance est  $Z(\omega)$  avec :

$$Z(\omega) = R_e + 1 / \frac{1}{R_t} + j C d$$

$Z(\omega)$  est tracé sur la figure I.8 a selon le formalisme de Nyquist dans le plan complexe ( $- \text{Im } Z, \text{Re } Z$ ) avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. Dans la figure I.8 b, un tracé dans le plan de Bode permet d'observer les variations de logarithme décimal du module de  $Z$  en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. C'est grâce à ces configurations précises que l'on peut compter le nombre d'étapes mises en jeu dans le mécanisme [53].

L'admittance  $Y(\omega) = Z^{-1}(\omega)$  peut être analysée de la même façon.

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE



**Figure I.8 :** Différentes représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique (a); diagramme de Nyquist (b) ou de Bode (c) [54].

Il importe donc de bien préciser le rôle des circuits électriques : ils interviennent comme intermédiaires de calcul destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance.

## **CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

### **Références bibliographiques**

- [1] Thèse S.Boudinar de l'Université M'Hamed Bougara- Boumerdes, (2010).
- [2] A. R. Despic, *Electrochimica acta*, 4(1961), 4135.
- [2] D. M. Drazic, *Electrochimica acta*, 7( 1962), 293.
- [2] J.Bockris, A.K.N . Reddy, M.Gamba , Kluwer Academic Plenum publisher, (2000).
- [5] G. Paumier, <http://commons.wikimedia>. (2008).
- [6] B. Tremillion, *Eds Masson*, 17 (1993), 357-366.
- [7] C. Cristophe, Thèse Toulouse, France, (2010).
- [8] A. Azizi, *Rencontres Rennes- Sétif*, (2007).
- [9] L. Rabah, Thèse REIMS Champagne Ardenne, (2007).
- [10] A. Boukhouite, Thèse la Rochelle France, (2010).
- [11] J. Bockris, G.A. Razumney, Plenum press, New York, 27, (1967).
- [12] J. Bockris, B.E Conway, *Electrochimica Acta*, 3, (1961), 340.
- [13] A. Zangwill, *Physics at surfaces*, Cambridge University press, 428, (1998).
- [14] Budevski et al. *Electrochim. Acta*, 45, (2000), 2559.
- [15] Lorentz et al. *J. Electrochem. Soc*, 149, (2002), K47.
- [16] C. Alley, J.Catonie, Thèse de l'Université de Paris, France.
- [17] E. Chassaing, *Techniques de l'ingénieur*, M1620, ( 2006).
- [18] Diouldai. Thèse de l'Université de La Rochelle, France, (2005).
- [19] S. Hessami, C.W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* 136, (1989), 3611.
- [20] H. Dahms, I.M. Croll, *J. Electrochem. Soc.* 112, (1965), 771.
- [21] N. Zech, E.J. Podlaha, D. Landolt, *J. Appl. Electrochem.* 28, (1998),1251.
- [22] K.-M. Yin, J.-H. Wei, J.-R. Fu, B.N. Popov, S.N. Popova, R.E. White, *Appl. Electrochem.* 25 (1995) 543.
- [23] Johnson et al. (2006-2011).patentgerin.com.
- [24] AP.Ordine, S. L..Diaz, I.C.P.Marfait, O.R.Matton, *Electrochimica acta*,49, (2004), 2815-2823.

## **CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

- [25] L.L. Barbosa, G.A.O. Brito, M.C. Lopez, R.L. Broggi, I.A. Carlos, *Electrochimica Acta*, article in press, (2005).
- [26] F. Galvani, A. C. Ivani, *Metal finishing*, 2, (1997), 70-72.
- [27] A. Besseyrias, F. Dalard, J. Rameau, H. Baudin, *Corrosion Science*, 39, (1997), 1883-1896.
- [28] L.L. Barbosa, I.A. Carlos, G.A.O. Brito, M.C. Lopez, XIII Simposio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Araraquara, Brazil, (2002).
- [29] L.L. Barbosa, G.M. Oliveira, I.A. Carlos, *Surf. Coat. Technol*, 192, (2005), 185.
- [30] L.L. Barbosa, G.A.O. Brito, M.C. Lopez, *Electrochimica acta*, 50, (2005), 4710-4714.
- [31] Z. N. Yang, Z. Zhang, J.Q. Zhang, *Surface & coating technology*, 200, (2006), 4810-4815.
- [32] E. Gomez, X. Alcobe, E. Vallés, *Journal of Electroanalytical chemistry* 475, (1999), 66-72.
- [33] C.J. Lan, W.Y. Lin, S.T. Ke, T.S. Chin, *Surface and coatings technology*, 201, (2006), 3103-3108.
- [34] Z. Hu Li Q un, *Metal finishing*, 11, (1998), 54-57.
- [35] V. Narasimkumunthy, B. Ssherhadi, *Metal finishing*, 9, (1997), 44- 46.
- [36] T. Tsuchida, I. Suzunki, U.S. Patent, 4, (1986), 110.
- [37] V. Sree, T.L. Ramacha, *Journal of Science Indian res*, 17B, (1958), 439.
- [38] R. Winand, *Journal de Physique IV Colloque Cl, supplément au Journal de Physique III*, 4, (1994).
- [39] F. Lallemand, L. Riq, M. Wery, P. Berçot, . Pagetti, *Applied Surface Science*, 228, (2004), 326-333.
- [40] C.J. Lan, W.Y. Liu, S.T. Ke, T.S. Chim, *Surface & coatings technology* 201, (2006), 3103-3108.
- [41] Z. Zhang, W.H. Leng, H.B. Shao, J.Q. Zhang, J.M. Wang, C.N. Cao, *Journal of electroanalytical chemistry* 516, (2001), 127-130.
- [42] Z.N. Yang, Z. Zhang, J.Q. Zhang, *Surface & coating technology* 200, (2006), 4810-4815.
- [43] S.L. Diaz, O.R. Matos, O.E. Barcia, F.J. Fabri Miranda, *Electrochimica Acta*, 47, (2001), 4091- 4100.
- [44] F.Y. Ge, S.B. Yao, S.M. Zhou, *Surface and coating technology*, 88, (1996), 1-4.
- [45] E. Gomez, E. Pelaez, E. Valles, *Electroanalytical chemistry*, 469, (1999), 139-149.
- [46] F. Galnam, A. Ivani, Carlos, *Metal finishing*, 8, (1997), 70-72.
- [47] H. Fisher, *Electrodeposition and surface treatment*, 1, ( 1973), 3-19, 337.
- [48] A.P. Yadav, H. Kaatayena, K. Noda, H. Masuda, A. Nishikata, T. Tsum, *Corrosion science*, 49, ( 2007), 3716-3731.
- [49] H. H. Lee, D. Hiam, *Corrosion NACE Publication*, 45, (1989), 852- 856.
- [50] S.S. AbdEl rehim, M. Emad, M. Khaled, M. Fettouhi, J. Shirokoff, *Trans IMF*, 3, ( 2001), 79.
- [51] C. Fiaud, *Technique de l'ingénieur*, COR 1005, (1990).

## ***CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE***

---

[52] C. Gabrielli, Techniques d'Ingénieur, traité Analyse et caractérisation, 2210, (2002), 1-21.

[53] C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, Vu Quang Kinh, F. Bourelier, Electrochimica Acta, 24, (1979), 61-65.

[54]Thèse E. Luminata de l'Université de Lyon- France ( 2005).

**CHAPITRE II : METHODES ET**  
**TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## CHAPITRE II

### METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre nous présentons l'appareillage et les méthodes électrochimiques mis en œuvre pour l'étude du dépôt électrolytique de l'alliage Zn-Fe sur un substrat en acier E24.

#### II.1 Cellules électrochimiques

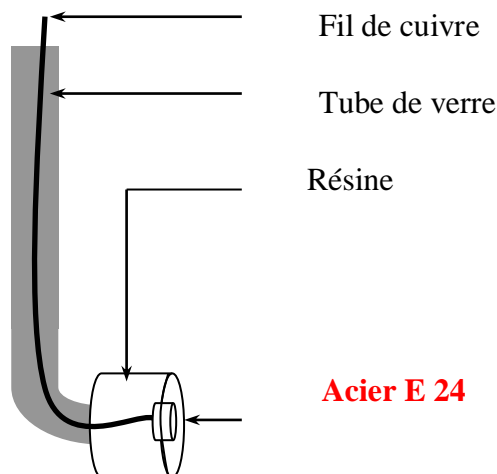
##### II.1.1 Electrodes

###### II.1.1.1 Electrodes de travail

La nature chimique et l'état de la surface des substrats métalliques conditionnent les réactions électrochimiques se produisant à l'interface de ces électrodes.

L'essentiel de l'étude cinétique s'effectue sur un substrat d'acier E 24, acier non allié principalement utilisé dans la construction mécanique. Des études complémentaires sont réalisées sur un substrat en carbone vitreux dont la structure amorphe permet une étude fondamentale des premiers stades de germination- croissance des revêtements métalliques.

Les électrodes en acier ou en carbone vitreux sont montées sur un support constitué par une canne de verre coudée et une enveloppe de résine polymérisable à froid et inerte chimiquement. Le contact électrique est assuré par un fil de cuivre soudé sur une des faces des substrats métalliques. Les surfaces utiles des électrodes d'acier et de carbone sont de 2 cm<sup>2</sup>. L'électrode de travail et son support sont représentés sur la figure suivante :



**Fig. II.1: Schéma d'une électrode de travail**

Ce montage facilite un polissage parfait et rapide par l'intermédiaire d'une polisseuse automatique. Le polissage automatique assure une planéité de l'échantillon et la régularité de

## CHAPITRE II METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

l'état de surface. Les disques de polissage utilisés sont à base de carbone de silicium dont le grade varie de 320 à 4000, et la lubrification est assurée par un jet d'eau.

Le carbone vitreux est un substrat d'une parfaite homogénéité. Son caractère amorphe est non métallique font de lui un substrat inerte qui n'influe pas sur la structure des dépôts car il n'induit pas de croissance épitaxiale.

### II.1.1.2 Electrode auxiliaire

La contre électrode permet la mesure et le contrôle de l'intensité de courant qui passe dans la cellule électrochimique. Elle est constituée d'une plaque de zinc soluble, permet de maintenir une composition relativement constante en ions  $Zn^{2+}$  dans l'électrolyte. Elle est disposée parallèlement à l'électrode de travail afin d'obtenir une uniformité et homogénéité des lignes de courant entre la contre électrode et l'électrode de travail.

### II.1.1.3 Electrode de référence

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en KCl (ECS) qui permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail. Le potentiel standard de cette électrode, à 25°C par rapport à l'électrode standard à hydrogène est de 240 mV.

Dans ce travail, toutes les valeurs des potentiels sont exprimées par rapport à cette électrode de référence.

$$E_{cal,t} = E_{cal,25^{\circ}C} + a(t-25)$$

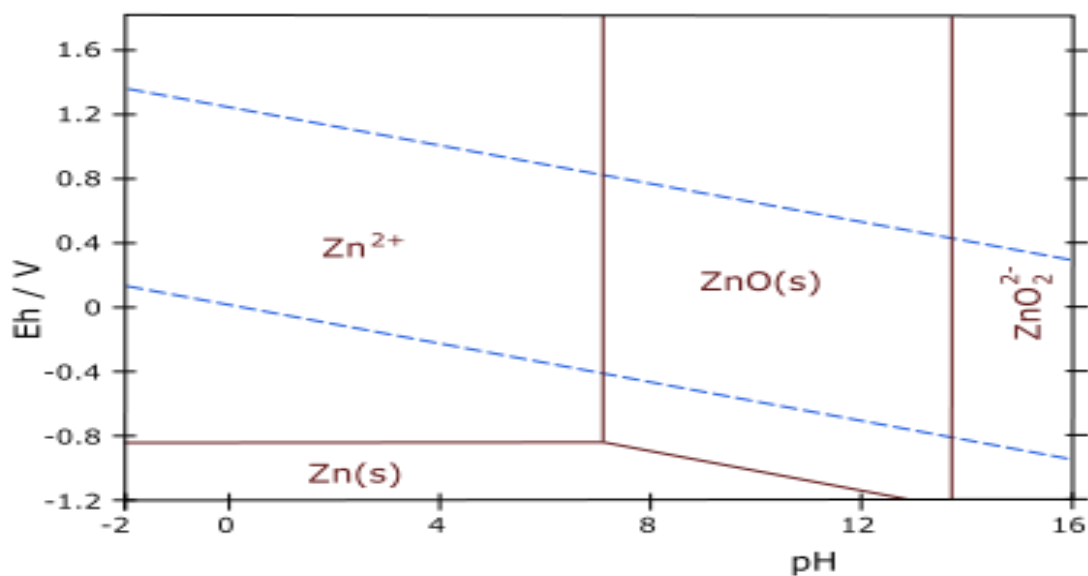
a(t- 25) : correction de la température

### II.1.2 Composition des électrolytes

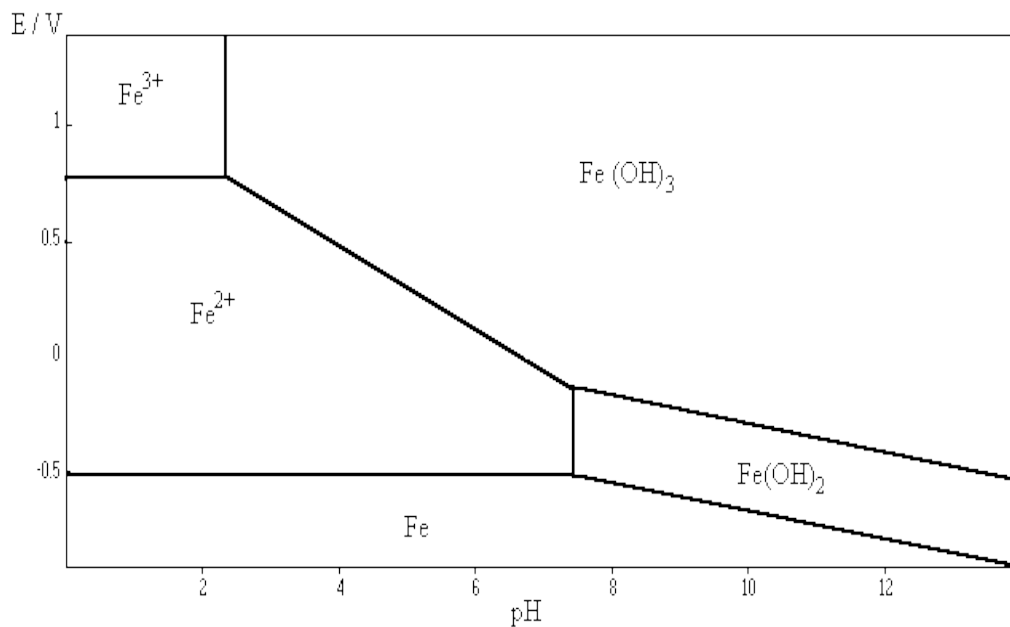
Le choix d'une voie électrochimique pour la synthèse des alliages Zn-Fe impose, en premier lieu, la recherche des conditions opératoires appropriées, notamment en termes de formulation du bain d'électrolyse. Cette formulation doit tenir compte de la chimie spécifique des différents éléments et de leurs interactions [1].

De façon générale, l'incorporation de fer dans le zinc permet de modifier le potentiel de corrosion. Celle-ci devient moins active qu'une couche de Zn pur. La couche d'alliage déposée reste sacrificielle par rapport au substrat d'acier, et l'anoblissement du potentiel de corrosion liée à l'incorporation de fer dans l'alliage permet par la suite de limiter la gravité des couplages galvaniques entre pièces revêtues et acier nu. Les alliages Zn-Fe ont une vitesse de corrosion relativement basse. La conductivité des alliages Zn-Fe est plus faible que pour une couche de Zn pure ce qui explique la meilleure résistance à la corrosion.

Les figures II.2 et II.3 donnent le diagramme potentiel- pH pour le zinc et le fer [2]



**Fig. II.2 : Diagramme potentiel-pH du Zinc dans de l'eau pure.**



**Fig. II.3 : Diagramme potentiel- pH du Fer dans de l'eau pure**

L'électrodéposition de l'alliage Zn-Fe est classifiée selon Brenner [3] comme une co-déposition anormale : Le métal le moins noble (le zinc) est, préférentiellement déposé à faible surtension cathodique. L'une des explications réside dans la différence de cinétique de dépôt entre les deux

## CHAPITRE II METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

éléments, le zinc se déposant plus rapidement que le fer. Le rapport de concentration Zn / Fe dans le dépôt est supérieur à celui dans l'électrolyte.

L'alliage Zn- Fe a plusieurs applications : protection contre la corrosion, application décorative, résistance à l'usure etc.... La principale utilisation fondée sur sa classification en tant que revêtement possédant une excellente résistance à la corrosion [4].

L'étude portera sur l'électrodéposition d'alliages Zn-Fe sur acier à partir d'un électrolyte acide chlorure.

Selon [5, 6], cet électrolyte a plus d'avantages que l'électrolyte sulfate. En effet, les conductivités sont plus élevées permettant l'application de densité de courant plus forte, ce qui élargit la gamme de composition des alliages élaborés. Cependant, ces bains acide à base chlorures sont agressifs vis à vis des installations et nécessitent des précautions d'usage. Nous avons orienté notre choix sur l'électrolyte de référence suivant, correspondant à un électrolyte commercial recommandé pour l'élaboration de dépôts de Zn -Fe [7] :

**Tab .II.1 : Composition du bain d'électrodéposition à base chlorures d'alliages Zn-Fe et conditions opératoires paramètres d'électrolyse.**

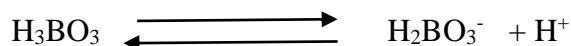
Produits	Concentration (mol /L)	Concentration (g/L)
Chlorure de Potassium KCl		180
Chlorure de Zinc ZnCl <sub>2</sub>	0.15	
Chlorure de Fer FeCl <sub>2</sub>	0.55	
Acide Borique H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		25
Acide L- ascorbique C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	0.02	
pH= 2 Température= ambiante Agitation= sans Gamme de densité de courant= 0.5÷2 A/dm <sup>2</sup>		

Les ions chlorure présentent un rôle double: ils déstabilisent le film passif qui peut se former sur la contre-électrode de zinc aux fortes densités de courant [7] et ils permettent d'augmenter le coefficient de diffusion des ions Zn<sup>2+</sup> en solution par complexation. En milieu

## CHAPITRE II METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

chlorure, il est souvent cité que la réaction de réduction permettant la formulation du film de zinc passe par l'intermédiaire  $[Zn(Cl_4)]^{2-}$ .

Lors de la réaction cathodique le dégagement d'hydrogène conduit à une alcalinisation locale à l'interface métal/ solution. Pour maintenir le pH constant on ajoute de l'acide borique ( $H_3BO_3$ ) qui permet de compenser la perte des ions  $H^+$  selon la réaction :



L'acide borique joue le rôle d'un agent tampon, local limitant l'alcalinisation de l'interface et le risque d'incorporation d'oxyde de zinc qui conduirait à un dépôt peu adhérent (type brûlé).

D'après la littérature l'adsorption de l'acide borique conduit à une diminution de la vitesse de germination, ce qui permet un affinement de la morphologie du dépôt.

L'acide ascorbique est utilisé comme agent antioxydant permettant de limiter l'oxydation des ions  $Fe^{2+}$  en ions  $Fe^{3+}$ , ce qui nuit au rendement d'électrolyse. Enfin, le chlorure de potassium est le sel porteur permettant d'augmenter la conductivité du bain d'électrolyse.

Il est possible d'utiliser des additifs organiques tels que la saccharine, la phtalimide, le o-toluène sulfonamide afin de modifier les mécanismes de germination-croissance et ainsi les propriétés des films formés. Les additifs contenant la sulfonamide réduisent les contraintes éventuellement présentes dans le dépôt. La saccharine est utilisée comme affineur de grains et réduit, tout comme la phtalimide, la proportion de fer présente dans le dépôt [8].

L'influence de différents paramètres (le rapport de concentrations entre ions métalliques, ajout d'additifs, agents complexant, variation de la température et la densité de courant) sur la morphologie et structure de l'alliage élaboré sera étudiée.

**Tab II.2 : Les additifs utilisés au cours de ce travail.**

Additif	Composition chimique
Thio-urée	$CH_4N_2S$
Gélatine	$C_{102}H_{151039}N_{31}$
Glycérol	$C_3H_8O_3$
Saccharine	$C_7H_4O_3NSNa.2H_2O$

## II.2 Dispositifs expérimentaux

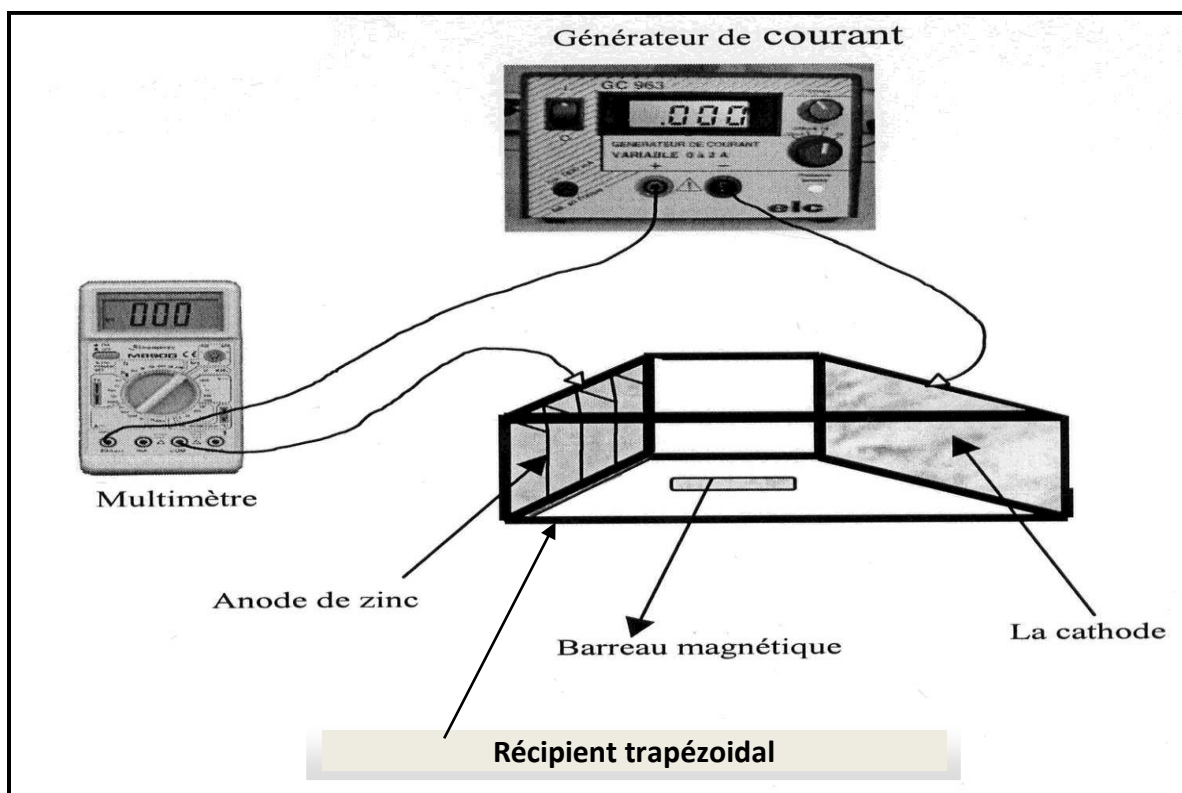
### II.2.1 Cellule de Hull

## CHAPITRE II METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Avant de commencer l'élaboration des dépôts, il est préférable d'effectuer des essais préliminaires. L'utilisation de la cellule de Hull permet de définir en quelques essais le comportement d'un électrolyte sur une gamme d'intensités étendue. Elle permet l'optimisation de la concentration en additifs, la reconnaissance des effets d'impuretés ect.. [8- 10].

La cellule de Hull simule le bain d'électrodéposition sur une échelle de laboratoire.

Le dispositif expérimental est composé de la cellule de Hull remplie de solution d'électrodéposition, la cellule est munie d'une contre électrode en zinc (Fig. II.4). Cette cellule est de forme trapézoïdale d'un volume de 267ml. Cette forme permet de placer le panneau de test (cathode) sous un angle de  $60^\circ$  par rapport à l'anode. En conséquence, le dépôt est obtenu à différentes densités de courant. Le volume d'électrolyte permet une optimisation quantitative de la concentration de l'additif.



**Fig. II.4: Montage de la cellule de Hull.**

Les densités de courant locales appliquées sont fonction de l'intensité totale et de la distance à la contre électrode. La géométrie spécifique de la cellule de Hull utilise astucieusement cette propriété, car une lecture directe sur des abaques permet de déterminer la distribution des densités de courant locales. Une agitation est produite par bullage d'air et par rotation d'un barreau magnétique. Le courant est fourni par un générateur qui délivre une intensité maximale de 10 A.

## CHAPITRE II METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

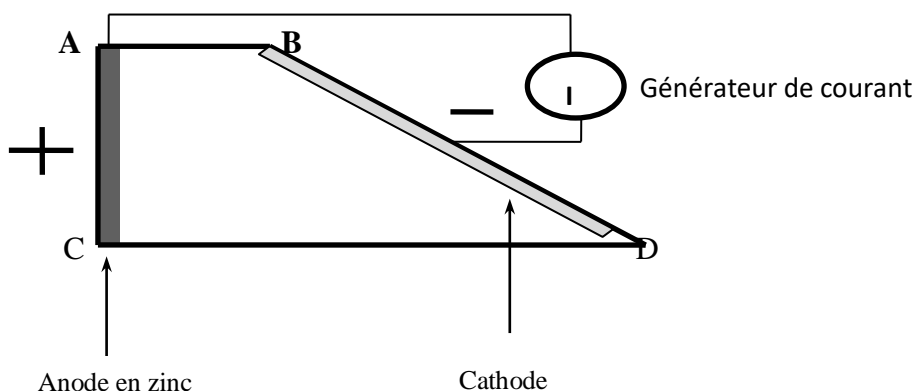
La relation empirique qui traduit l'évolution de la densité de courant en fonction de l'intensité de courant et de la distance dans le cas d'une cellule de Hull de 267 ml de contenance est [11] :

$$j = I \cdot (5,1 - 5,24 \text{ Log } L)$$

-I : courant total imposé au niveau du générateur.

-L : Distance par rapport au point B

-j : densité de courant située au niveau du point distant de L par rapport au point B.



**Fig.II.5 : Cellule de Hull vue de dessus**

L'électrode à revêtir est une tôle en acier de 10 cm<sup>2</sup> préparée selon le protocole suivant :

- Décapage dans une solution d'acide chlorhydrique diluée à 50% pendant 10 s.
- Rinçage à l'eau ultrapure.
- Dégraissage à l'éthanol dans un bac à ultra-son.
- Séchage à l'air sec.

### II.2.2 Dispositif d'électrodéposition et de mesure électrochimique

Les dépôts électrolytiques de Zn-Fe sont effectués par technique galvanostatique au moyen d'un potentiostat type EG&G 273A piloté par le logiciel M352 ou d'un potentiostat Solarton 1280 piloté par logiciel Corrware. Le montage électrochimique est le même que celui utilisé pour la voltamétrie et la distance entre l'anode et la cathode est maintenue constante à (2cm). La gamme de densité de courant sera choisie à partir des résultats de l'optimisation par la cellule de Hull.

L'électrodéposition a été réalisée dans une cellule à trois électrodes comme le décrit la figure II.6. Ce dispositif comprend :

## CHAPITRE II METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- Une électrode de travail (Et)
- Une électrode de référence (Er) au calomel saturé (SCE)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .
- Une contre électrode (CE) en zinc

Les valeurs du potentiel de l'électrode de travail sont données par rapport à une électrode de référence (ECS Calomel saturé).

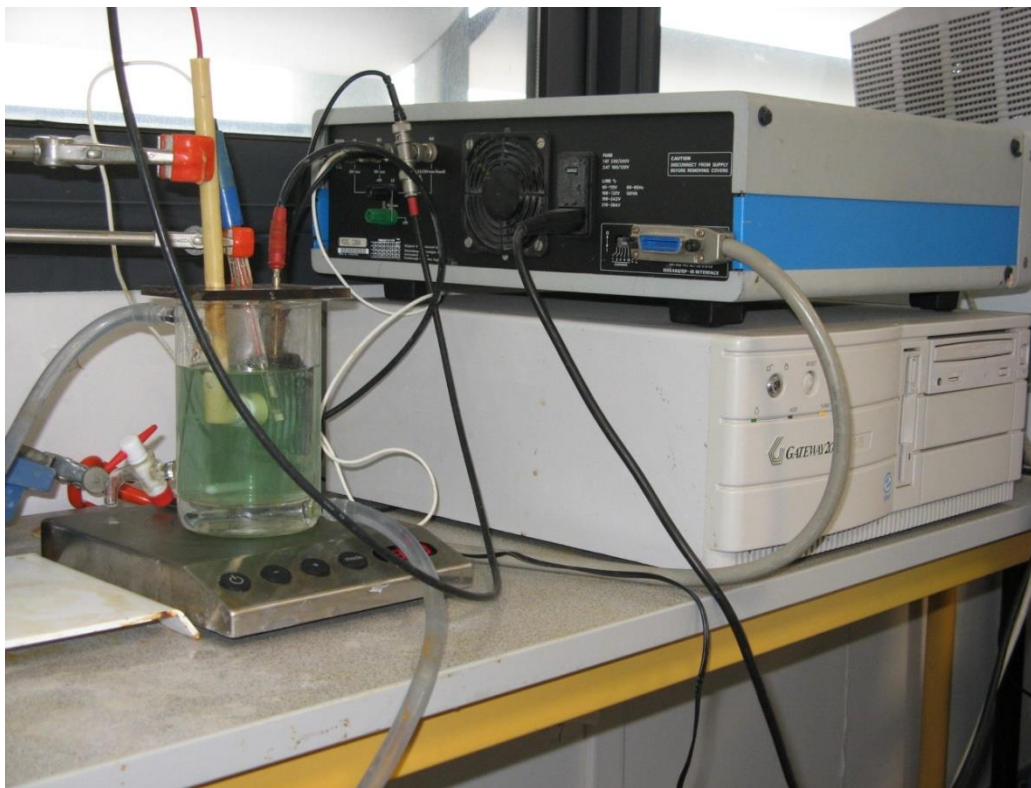


Fig. .II.6 : Schéma du dispositif expérimental.

Le temps d'électrodéposition est calculé en fonction de la densité de courant choisie à partir de la loi de Faraday [12]:

$$t = \frac{e \times \rho_{\text{Zn}} \times 2 \times F}{M_{\text{Zn}} \times \frac{i}{S}} \times \frac{1}{0.4}$$

t : temps de déposition en s

e : épaisseur estimée de dépôt =  $5\mu\text{m}$

F : constante de Faraday

## CHAPITRE II METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

---

$\rho_{Zn}$  : masse volumique du zinc =  $7.14 \text{ kg.L}^{-1}$

$M_{Zn}$  : masse molaire du zinc =  $65.39 \text{ g.mol}^{-1}$

$i$  : densité de courant en  $\text{A/ cm}^2$

$S$  : surface de l'échantillon en  $\text{cm}^2$

Cette formule permet d'estimer le temps de déposition en prenant comme hypothèse un dépôt de zinc allié avec un rendement faradique de 40 %, comme décrit dans la littérature [9]. Dans cette étude, nous n'avons pas examiné la conformité du rendement faradique, ce qui devra être entrepris lorsque le bain d'électrolyse aura été optimisé.

### II.3 Préparation des électrolytes

Tous les produits chimiques utilisés sont des produits de haute pureté analytique 99,9 à 99,95% de la marque Aldrich ou Fluka.

L'eau utilisée pour la préparation des solutions, le nettoyage et le rinçage est une eau ultrapure bidistillée (forte résistivité  $18,2(\text{M}\Omega. \text{cm})$ , traitée avec le système Millipure Milli-Q.

### II.4 Préparation de la surface des échantillons

En général, une mauvaise préparation de surface est l'origine d'un traitement de surface défaillant [13], c'est pourquoi l'on porte un grand intérêt à la préparation de la surface des échantillons.

Le substrat est en acier E24, typiquement utilisé dans des applications liées au bâtiment, sous forme de pions cylindriques d'une surface utile de  $2\text{cm}^2$  (Fig. II.1). Sur une face de l'échantillon une vis est soudée, puis montée sur une canne. Une résine à prise rapide recouvre l'échantillon ainsi que la tête de la vis. La face non soudée et non recouverte de l'échantillon suit les étapes de préparation suivantes :

- 1- Polissage à l'aide de disques abrasifs au carbure de silicium (grade de 800 à 4000)
- 2- Dégraissage à l'éthanol dans un bain à Ultrason
- 3- Activation par HCl (50% en volume) pendant 10s
- 4- Rinçage à l'eau ultra-pure et séchage.

## II.5 Techniques électrochimiques

### II.5.1 Voltamétrie cyclique

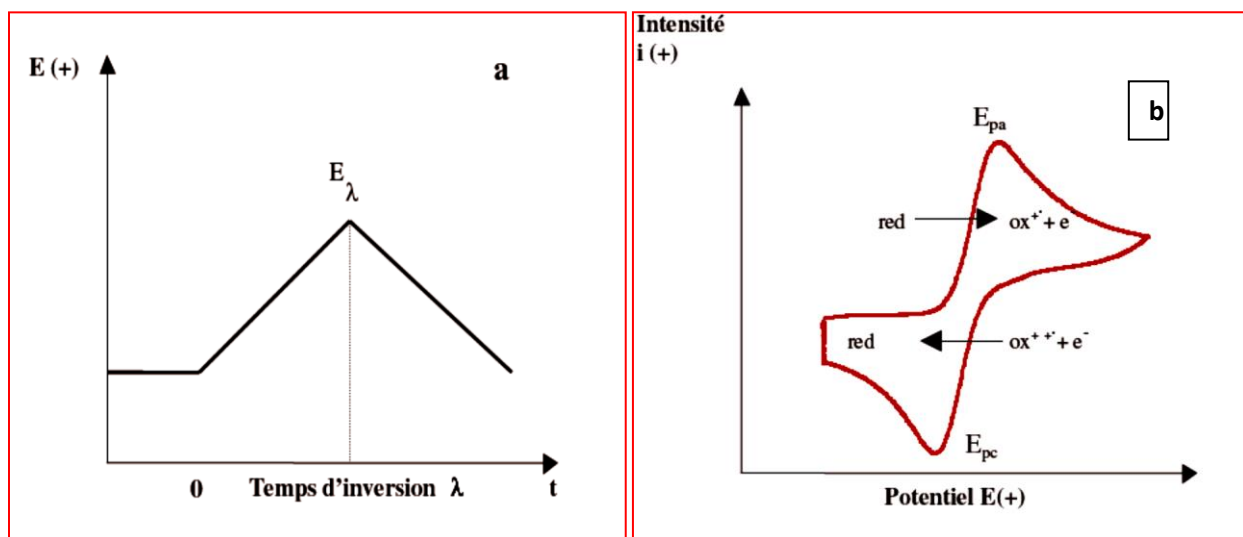
La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique potentiodynamique. Elle permet de situer, qualitativement, les différents processus électrochimiques qui peuvent avoir lieu à l'interface dans la zone de potentiel balayé.

L'objectif principal de cette méthode est d'obtenir une réponse en courant  $I(t)$  du système étudié lors d'une variation progressive de potentiel  $E(t)$ . La courbe obtenue s'appelle un voltamogramme et permet de tirer des conclusions sur la réversibilité des réactions mises en œuvre et sur leur cinétique.

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Ces données sont alors tracées en tant que densité de courant ( $j$ ) en fonction du potentiel ( $E$ ). L'allure de la courbe montre que les espèces sont réduites ou oxydées selon la direction du balayage.

Le courant augmente lorsque le potentiel atteint  $E_{red}$  (potentiel de réduction) de l'espèce, puis chute quand la concentration des espèces est épuisée près de la surface de l'électrode.

Si le couple redox est réversible, le potentiel, au retour atteindra le potentiel qui oxydera à nouveau le produit formé dans la première réaction de réduction et produit un courant de polarité inverse à partir du balayage aller [14, 15]. En conséquence, des informations sur le potentiel redox et les réactions électrochimiques des composés sont obtenues.



Figures II.7: (a) Rampe de potentiel et (b) voltampérométrie cyclique d'un couple redox.

Deux types de voltamogrammes sont susceptibles d'être obtenus selon la nature chimique de l'électrode, la composition de l'électrolyte et le domaine de potentiels exploré: les

## CHAPITRE II METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

voltamogrammes dits simples présentent un seul pic dans la partie cathodique et dans la partie anodique et les voltamogrammes dits complexes présentent plusieurs pic ou épaulements.

La voltamétrie cyclique CV a été réalisée afin d'étudier le mécanisme d'électrodéposition. Le balayage de potentiel a été appliqué dans l'intervalle de potentiel de  $-0,8$  V/ ECS à  $-1,8$  V/ECS avec une vitesse de balayage de  $20$  mV/s. L'influence de la variation des conditions de dépôt comme  $R = \text{Zn/Fe}$  correspond au rapport des concentrations entre les espèces métalliques, l'ajout des additifs (saccharine, glycérol) et la variation de la température a été évaluée. Dans cette étude le rapport des espèces métalliques a varié entre  $R=1/3$  et  $R=1/9$ .

### II.5.2 Chronoampérométrie

Elle se distingue par l'imposition immédiate d'un échelon de potentiel à une valeur  $E_j$  suffisamment supérieure à la valeur  $E^\circ$  du couple étudié, pour que l'oxydation de l'espèce soit considérée comme immédiate et que sa concentration à l'électrode tende vers zéro,  $E_j$  sera la région de «transfert de matière limite» où le courant sera limité par la diffusion des espèces à la surface de l'électrode.

La réaction met en jeu un courant fort car l'oxydation de l'espèce a créé un gradient de concentration qui génère à son tour un flux vers la surface de l'électrode.

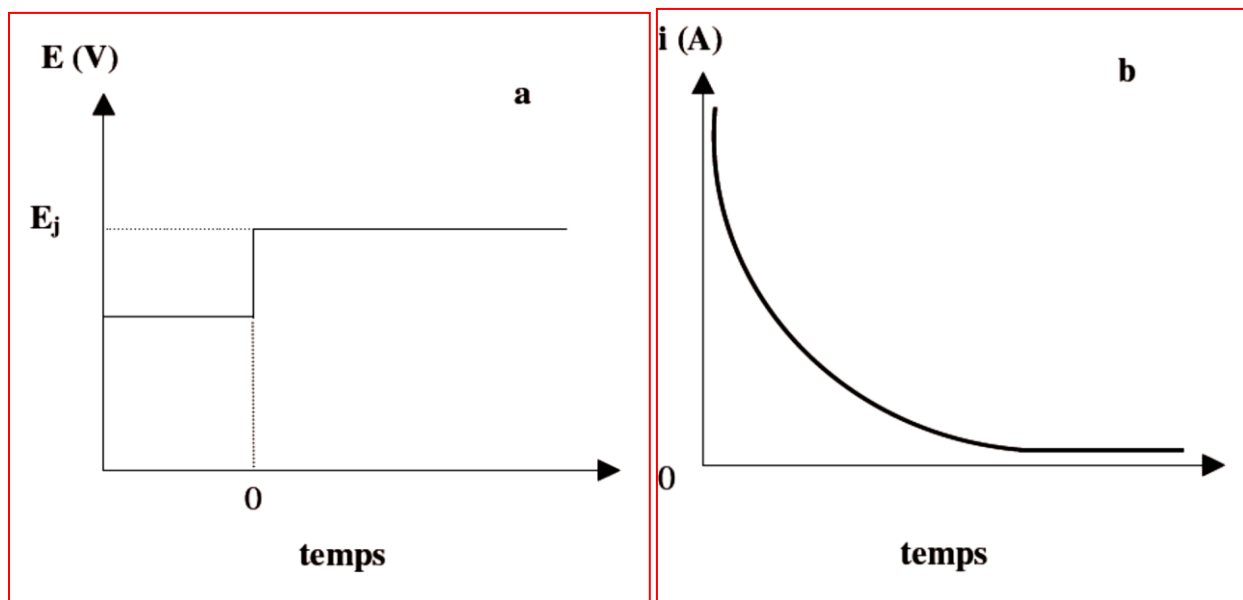


Fig. II.8: Saut de potentiel (a) et courant induit (b) par chronoampérométrie.

### II.5.3 Méthode de dissolution anodique ALSV

La dissolution linéaire anodique ALSV ( voltamétrie à balayage linéaire anodique) a été réalisée juste après la synthèse des dépôts. Tous les revêtements sont déposés à peu près aux mêmes épaisseurs. Un balayage en potentiel anodique à une vitesse de 20mV/s a été ensuite appliqué depuis la valeur du potentiel d'abandon du revêtement jusqu'à sa dissolution complète. La dissolution s'effectue dans le même milieu servi à l'élaboration des revêtements. Lorsque les revêtements sont polarisés anodiquement les composants se dissolvent à des potentiels différents en fonction de leur morphologie et leur structure.

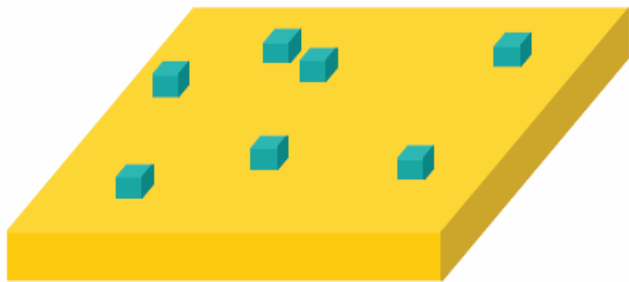
Les différentes phases et structures présentes dans l'alliage produisent différents pics de courant, par conséquent une dissolution de pointe qui caractérise une structure particulière permet d'évaluer la nature des phases présentes dans les alliages.

### II.5.4 Nucléation- croissance

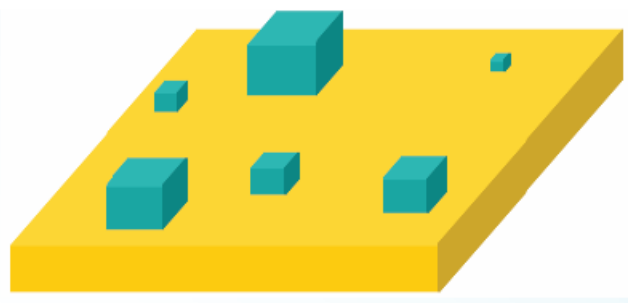
La chronoampérométrie est un outil permettant d'étudier le mécanisme de nucléation. D'après Paunovic et Shlesinger [16] pour une nucléation 3D :

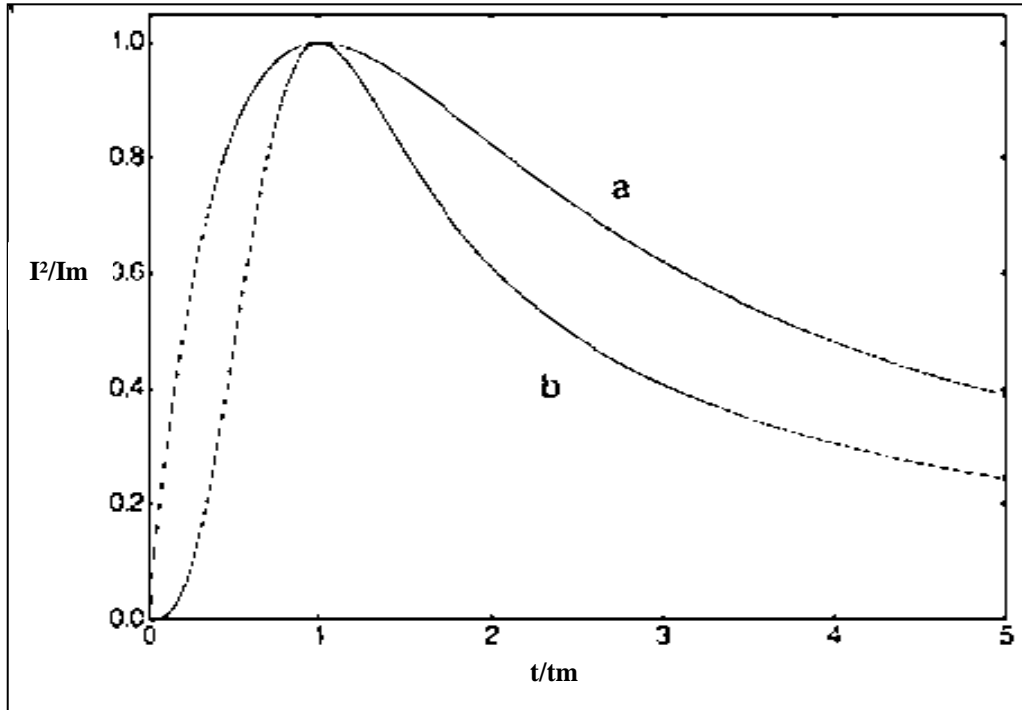
$$N(t) = N_{\infty} [1 - \exp(-A \cdot t)]$$

- Si A est grand et  $A \cdot t \gg 1$ ,  $N(t) = N_{\infty}$  : Nucléation instantanée.



- Si A et  $A \cdot t < 1$  sont faibles  $N(t) = A N_{\infty} t$  : Nucléation progressive





**Fig. II.9 : Courbes théoriques de nucléation 3D selon les modèles définis par Scharifker et Hills, fonctions sans dimension  $(I^2/I_{\max}) = f(t/t_{\max})$  pour une nucléation:**  
 a) Instantanée, b) Progressive.

D'après le modèle de Sharifker et Hills représenté sur la figure II.9 [17], il est possible de déterminer deux modes de nucléation : progressive (b) et instantanée (a) dans le cas d'une germination 3D et croissance des germes contrôlés par la diffusion.

**Nucléation instantanée :**

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1,9542}{t/t_{\max}} \left(1 - \exp\left(-1,2564 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right)\right)^2$$

**Nucléation progressive :**

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1,2254}{t/t_{\max}} \left(1 - \exp\left(-2,3367 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right)\right)^2$$

### II.5.5 Mesures de corrosion

L'étude du comportement à la corrosion des dépôts a été réalisée dans un bain de NaCl à 30 g/l. Cette concentration en ions chlorures est proche de celle de l'eau de mer, milieu pour

## CHAPITRE II METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

lequel les alliages Zn-Fe peuvent être exposés. Une agitation de 300 tours/minute est maintenue, le milieu d'étude est naturellement aéré et à température 25°C et 50°C. L'électrode de référence est une électrode saturée au calomel et la contre électrode est cette fois une électrode de platine. L'ensemble est relié à un potentiostat de type EG&G237A piloté par un logiciel M352 Laboratoire LEMMA La Rochelle.

Les courbes de polarisation  $i(E)$  sont tracées à une vitesse de balayage 0.2 mV/s sur une gamme de potentiel de  $\pm 0.25$  V/ECS autour du potentiel d'abandon, les courbes sont obtenues après une heure d'immersion en milieu salin.

L'étude du comportement anodique et cathodique du matériau s'effectue comme suit :

En premier lieu, on commence par appliquer un potentiel bas ( $E < E_{corr}$ ), le métal constitue alors la cathode de la cellule, puis on fait varier le potentiel jusqu'à atteindre ( $E > E_{corr}$ ), le métal constitue alors l'anode de la cellule. Si l'électrode de travail est un matériau corrodable, on a alors un couplage de deux systèmes redox avec le potentiel du métal.



D'après la loi de Tafel, ces courants varient en fonction du potentiel ( $E$ ). On obtient des courbes élémentaires qui ne sont pas accessibles par l'expérience. C'est la courbe globale (résultante des courbes élémentaires) qui donne  $i = i_a - |i_c|$  en fonction de  $E$ .

Le courant  $I$  est le courant qui passe entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  correspondant au cas où  $|i_a| = |i_c| = i_{corr}$ . En ce point la vitesse de corrosion est donnée par  $i_{corr}$ .

### II.5.6 Mesure d'impédances électrochimiques

La spectroscopie d'impédances électrochimique consiste à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Cette méthode transitoire peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires  $I = f(E)$ .

Les mesures d'impédances des dépôts sur acier ont été réalisés en mode potentiostatique, autour du potentiel de corrosion, après des temps variables d'immersion. La gamme de fréquences étudiée allant de 100Khz à 10 mhz. La perturbation sinusoïdale avait une amplitude faible (5mV).

## II.6 Caractérisation des revêtements

### II.6.1 Aspect

L'aspect du dépôt est le premier critère déterminant sa qualité. Un dépôt de qualité doit avoir le maximum de brillance. Ce contrôle visuel permet d'activer le choix convenable des

## CHAPITRE II METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

---

produits d'addition électrolytiques : brillanters de revêtements et déterminer les conditions optimales d'électrolyse qui donnent la meilleure brillance. Nous avons utilisé également le microscope optique de type LEICA DM6000M Laboratoire LEMMA La Rochelle afin d'obtenir des grossissements plus importants pour évaluer la morphologie et la qualité des dépôts en surface et en coupe transversale.

### II.6.2 Morphologie

La microscopie électronique à balayage MEB est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée, principalement, sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5nm et une grande profondeur de champs [18, 19].

Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon (émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires et l'émission de photon X). Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et de la composition.

Généralement, la microscopie électronique à balayage est couplée à un détecteur d'analyse spectrométrique par dispersion d'énergie des rayons X(EDS) qui est une technique d'analyse chimique multi élémentaire très rapide et non destructive. La détection des rayons X permet de compléter l'étude par l'analyse de composition chimique (résultat semi- quantitatif) avec une précision de l'ordre du % atomique.

La morphologie des revêtements Zn-Fe, la topographie et les compositions ont été obtenues à partir d'un microscope électronique à balayage de marque JEOL JSM-54 Laboratoire LEMMA La Rochelle.

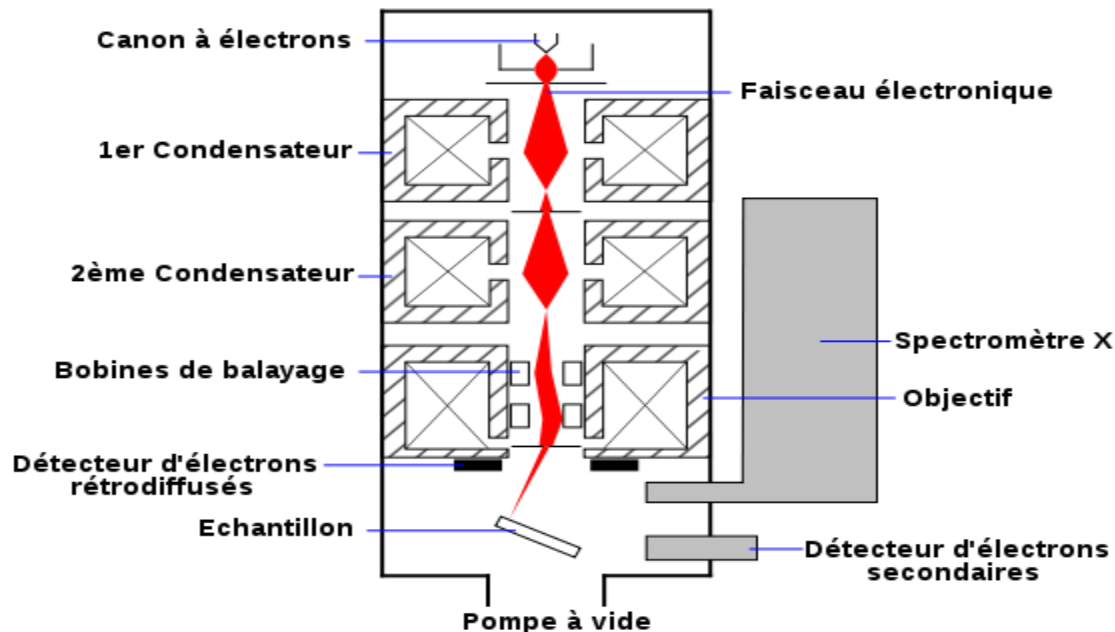


Fig. II.10 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » à dispersion d'énergie.

### II.7.3 Microstructure des revêtements de Zn-Fe

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline. La diffraction fait partie des méthodes de diffusion élastique. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme.

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence : ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (c'est à dire quelques Angstrom), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X [20].

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

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

- $d$  = distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- $\theta$  = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- $n$  = ordre de réflexion (nombre entier) ;

## CHAPITRE II METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

---

- $\lambda$  = longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller  $\{hkl\}$ , on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

La méthode des diffractions X (DRX) est très utilisée en science des matériaux. Elle a prouvé son efficacité dans la détermination des structures des différents échantillons.

Les alliages électrodéposés ont été caractérisés d'un point de vue cristallographique par diffraction des rayons X. Le diffractomètre utilisé est de marque Brucker D08 ADVANCED Laboratoire LEMMA La Rochelle. Il dispose d'une source de rayons X (filament de cuivre) qui émet sous une tension de 40 KV et un courant de 40 mA une raie  $K\alpha_1$  ( $\lambda = 1,54060\text{\AA}$ ). La mesure se fait selon le montage symétrique conventionnel  $\theta - 2\theta$  (montage de Bragg-Brentano).

Les spectres de diffraction de la banque de données gérés par le centre international de diffraction ICSD et qui répertorient la majorité des spectres des composés connus ont été utilisés pour identifier les phases présentes. L'identification des structures cristallines se fait par comparaison des positions des raies de diffraction et de leurs intensités relatives avec celles obtenues expérimentalement.

### Références bibliographiques

- [1]- V. Richoux, Thèse de l'Université de Metz, (2008).
- [2]- Pourbaix. M, Atlas d'équilibres électrochimiques a 25°C, Gauthier-Villard Cie Editeur, Paris, (1963).
- [3]- Brenner, A. Electrodeposition of alloys, 1&2. New York: Academic Press, (1963).
- [4]- Z. Zhang, J. Q. Zhang, W. H. Leng, C.N.CAO, Journal of the Electrochemical Society, 5, (2001), 448- 458.
- [5]- E. Gomez, X.Alcobe, E. Vallés, Journal of Electroanalytical chemistry, 475, (1999), 66- 72.
- [6]- Y. Ge, S.K.XU, S.B.Yao, S.M.Zhou, Surface and Coating Technology, 88, (1999), 1-4.
- [7]- P. Beneba, F.Duru, Techniques de l'ingénieur, M1611.
- [8] F. Lallemand, L. Ricq, M.Wery, P.Berçot, J.Pagetti, Applied surface science, 228, (2004), 326-333.
- [9] Z. Zhang, J.Q. Zhang, W.H.L eng, C.N. Cao, Journal of Electrochemical Society, 148, ( 2001), C 488- C491.
- [ 10] R.O, Hull,US Patent 2149344 (1935).
- [11] D.R. Gabe, G.D.Wilcox, Transactions of Institute of Metal finishing, 71,(1993), 71-73.
- [12] R. Mégrier, Rapport de stage de Maitrise, Université de La Rochelle, LEMMA, (2005).
- [13] G. Béranger, H. Mazille, Technique de l'ingénieur, M 1426, (2005).
- [14]S. Sallard, Thèse ENS- Cachan, CNRS, UMR 8531.
- [15]C. Barus, Thèse de l'Université de Toulouse, (2008).
- [16]M. Paunovic, M. Schlesinger, Wiley, New York, (1998).
- [17]B. Scharifker, G. Hills, Electrochimica. Acta, 28, (1983), 879.
- [18]LE. Gressus (C), Techniques de l'ingénieur, 01, (1995), 865.
- [19]T.Michael, Particule optics, CRC, Press, Université de Manifard ISBN 0849325137, (1997).
- [20]A. Michel, Thèse ULP Strasbourg (1995).

**CHAPITRE III :ETUDE DE**  
**L'ELECTRODEPOSITION DE**  
**L'ALLIAGE Zn-Fe**

# **CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe**

---

## **CHAPITRE III**

### **ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe**

Dans ce chapitre, nous étudions l'électrodéposition de l'alliage Zn-Fe dans un électrolyte acide chlorure.

Afin d'avoir les meilleures conditions de réalisation des dépôts électrolytiques, nous avons procédé tout d'abord à une optimisation de la composition du bain et des paramètres physico-chimiques de dépôt à partir d'une approche empirique par la cellule de Hull, cette dernière permet de définir le comportement de l'électrolyte sur une gamme de densité de courant étendue en un nombre d'essais expérimentaux limités.

L'analyse EDS nous a renseignés sur l'évolution des teneurs en fer, zinc et oxygène dans les revêtements réalisés à différentes densités de courant et différents rapports de concentrations Zn/Fe.

Nous avons, également étudié le comportement électrochimique des bains utilisés par voltamétrie cyclique en faisant varier plusieurs paramètres.

Des observations au microscope électronique à balayage MEB et des analyses par diffraction des rayons x DRX ont été effectuées afin de caractériser la morphologie et la microstructure des revêtements en fonction de la teneur en fer incorporée.

#### **III-1 Choix de l'électrolyte**

Les dépôts d'alliage binaire Zn-Fe peuvent être effectués à partir de différents bains contenant des ions chlorures ou sulfates, dans des conditions acides ou basiques. Chaque bain engendre un alliage possédant des propriétés ainsi qu'une morphologie et une composition particulières. Dans un bain acide, le rendement faradique est très élevé mais la distribution de courant est moins uniforme. En milieu sulfate, la déposition de l'alliage suit un processus de co-déposition régulière, le métal le plus noble (ici le fer), se dépose préférentiellement. Des alliages Zn-Fe riches en fer peuvent ainsi être obtenus [2]. En utilisant un bain chloruré, une grande gamme de composition d'alliage peut être obtenue en fonction de la densité de courant appliquée.

## **CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe**

---

Nous avons porté notre choix sur l'utilisation d'un bain chlorure, avec une agitation constante afin de ne pas être limité par la diffusion des espèces et en particulier celle du zinc. Une co-déposition de type anormale a été reportée dans la littérature pour des bains à base chlorure [3]. Dans ce cas les ions Zn(II) s'adsorbent à la surface de la cathode limitant la déposition du fer jusqu'à ce que le potentiel nécessaire pour débiter la déposition de l'alliage passe à des valeurs plus négatives [4].

Le tableau ci dessous montre la composition de l'électrolyte de base utilisé pour la réalisation des revêtements de l'alliage Zn-Fe et les conditions d'utilisation:

**Tab III. 1 : Composition de l'électrolyte et les paramètres d'électrodéposition.**

ZnCl <sub>2</sub>	0.15 mol/L
FeCl <sub>2</sub>	0.75 mol/L
H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub>	25g/L
KCl	180g /L
Acide L-Ascorbique (CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> OH)	0.02 mol/L
pH	2
Température	25÷50°C
j	10÷50mA/cm <sup>2</sup>
Cathode	Zn

Au cours de ce travail nous avons fait varier la concentration en ions Fe(II) pour avoir différents rapports métalliques Fe(II)/ Zn(II) 1/3, 1/6 et 1/9. Nous avons rajouté également des additifs tels que la saccharine et le glycérol afin d'étudier leurs impacts sur les mécanismes d'électrodéposition et sur les propriétés des dépôts.

### **III-2 Optimisation par la cellule de Hull**

La réalisation de dépôts d'alliage Zn- Fe en cellule de Hull durant une heure, sous agitation constante afin de déterminer la gamme de densité de courant optimum pour l'obtention de dépôts de qualité (aspect, adhérence...) a donné les résultats suivants :

# CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe

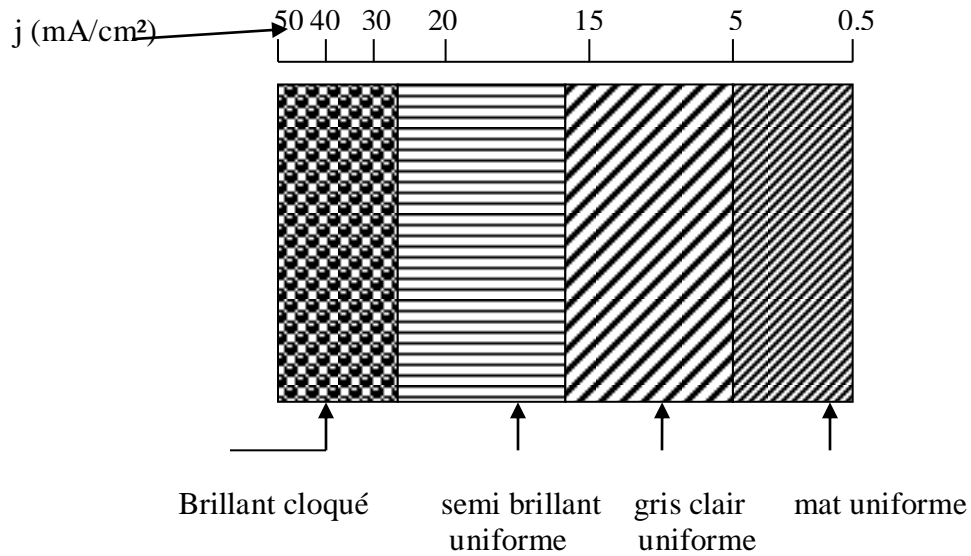


Fig.III. 1 : Plaque de Hull R= 1/3 sans additifs

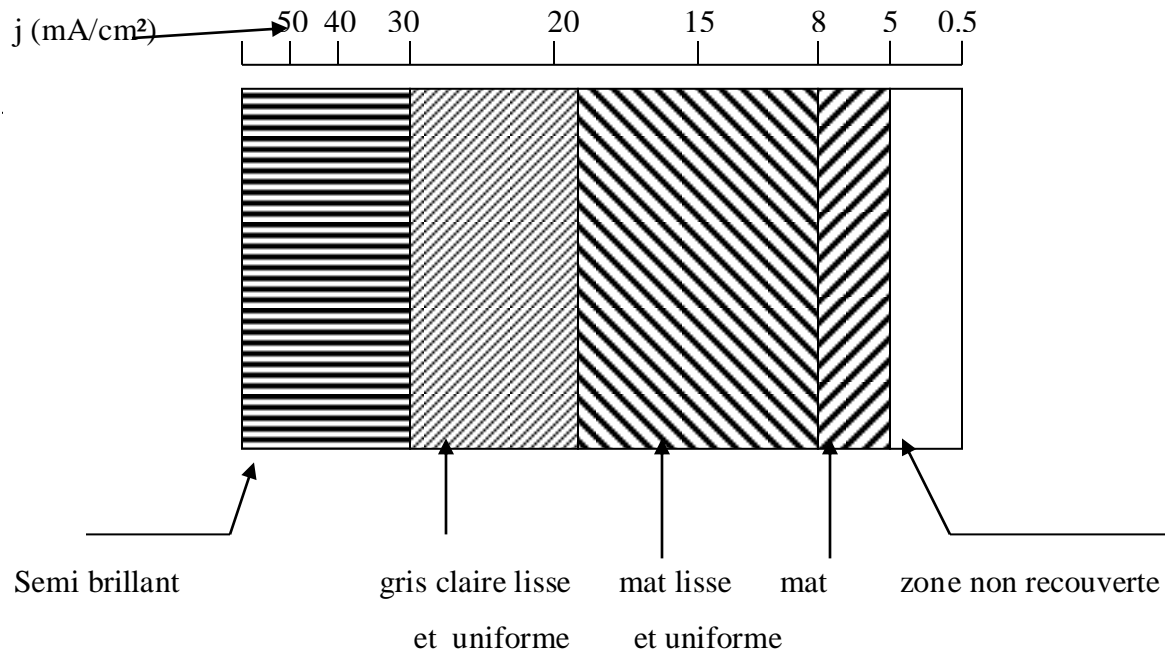
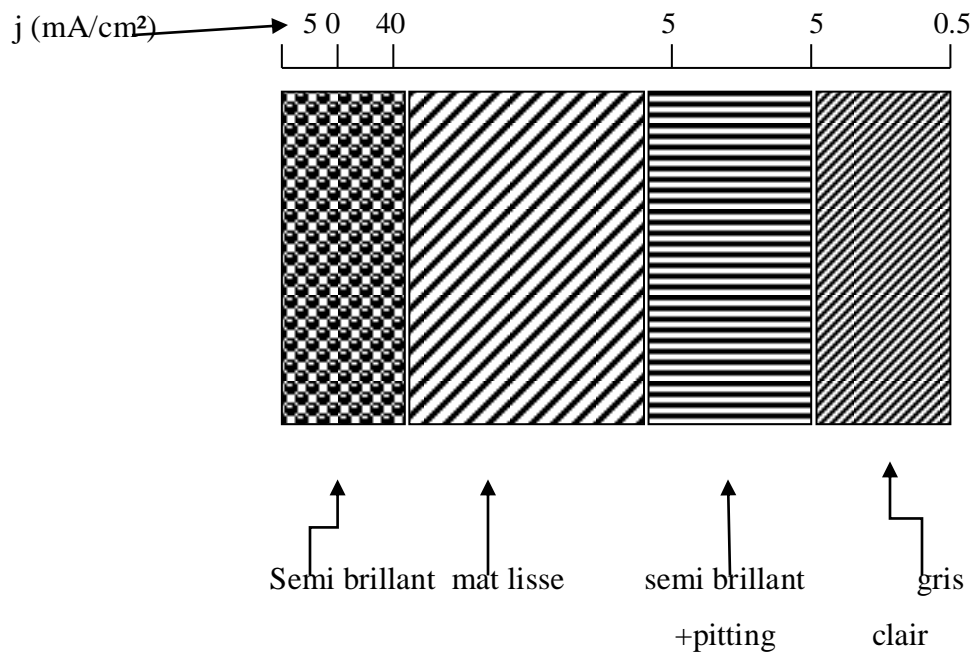
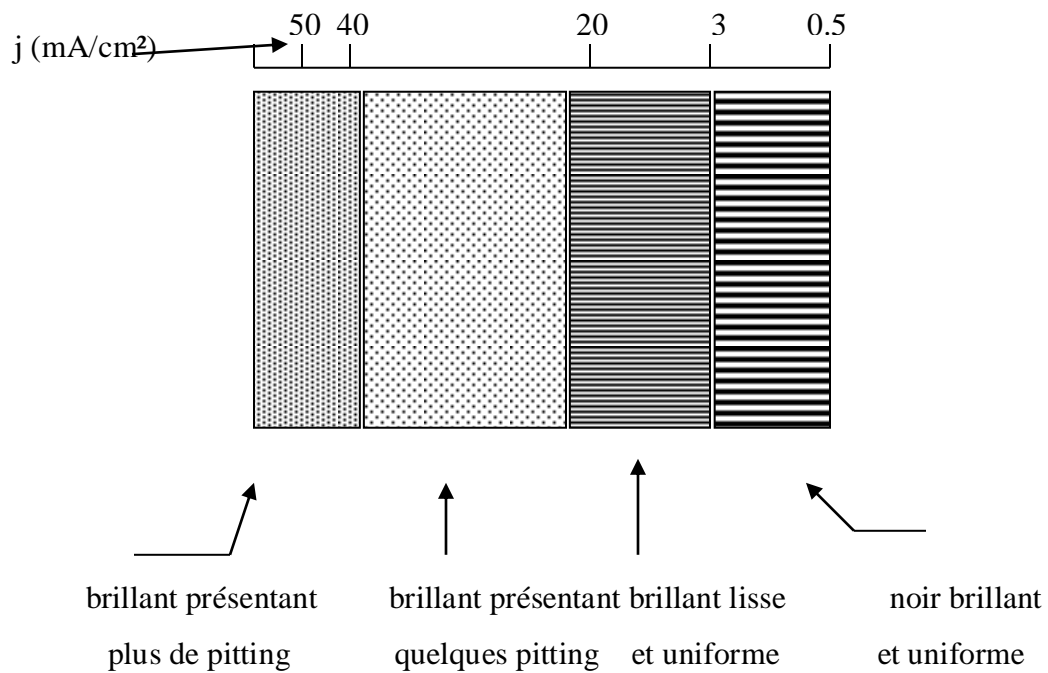


Fig.III. 2 : Plaque de Hull R=1/ 3 en présence de saccharine.

## CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe



**Fig.III.3 : Plaque de Hull R = 1/3 en présence du glycérol**



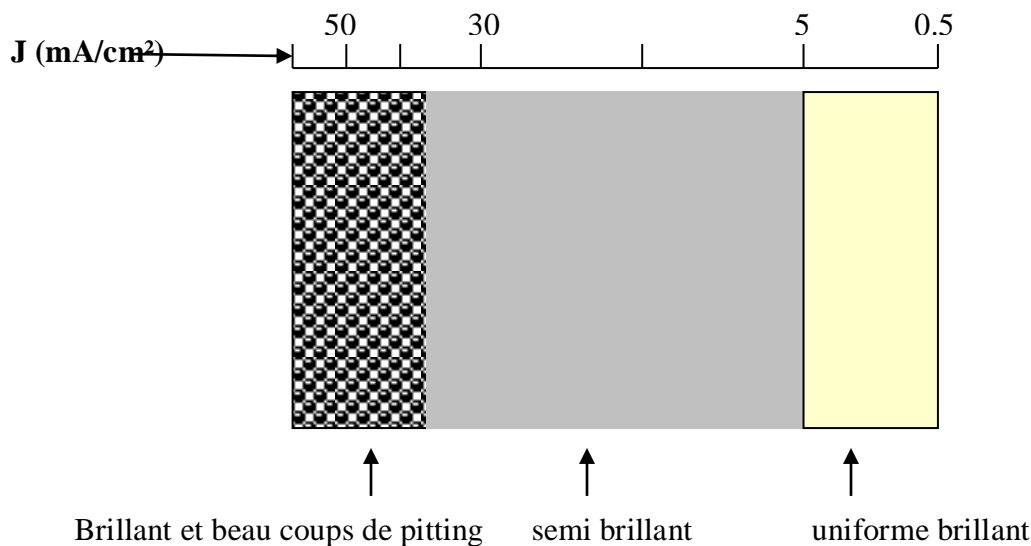
**Fig.III. 4 : Plaque de Hull R= 1/9 sans additifs.**

## CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe

Nous avons testé une variété d'additifs (tri éthanol-amine, saccharine, glycérol, polyéthylène glycol, ect...) afin de voir leurs effets sur la qualité des dépôts (aspect). Deux substances ont été retenues : la saccharine et le glycérol.

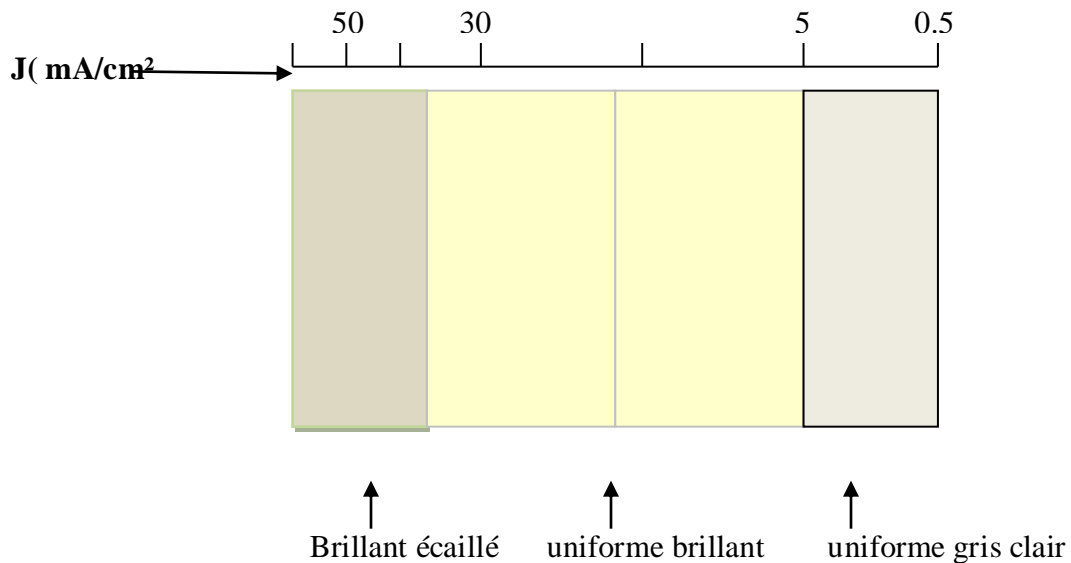
L'addition de la saccharine améliore considérablement la qualité des dépôts comme l'indique les figures III.2 et III.3.

Généralement, les meilleures compositions de brillant et les plus stables sont constitués de plusieurs substances individuelles [5]. Les plaques d'acier testées à partir de l'essai en cellule de Hull montrent un léger effet bénéfique de l'ajout de la saccharine et du glycérol, uniquement dans le domaine des fortes densités de courant (au delà de 4 A/dm<sup>2</sup> pour R = 1/3 et de 2- 5 A/dm<sup>2</sup> pour R = 1/9). Les meilleurs résultats sont obtenus avec le rapport de concentration en ions Fe/Zn 1/9, une zone lisse et brillante apparaît pour une densité de courant comprise entre 8 – 50 mA/cm<sup>2</sup> (figure III.4).



**Fig. III.5: Plaque de Hull R= 1/3, pH=2, Agitation mécanique = 300 tr/mn.**

## **CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe**



**Fig. III.6: plaque de Hull  $R= 1/6$ ,  $\text{pH}=2$ , Agitation = 300 tr/mn.**

Les figures III.5 et III.6 montrent les plaques de Hull polarisés pendant une demi heure et obtenues à partir d'électrolytes où le rapport métallique est de 1/3 ensuite, 1/6, le  $\text{pH}= 2$  et une agitation mécanique à 300 tr/mn.

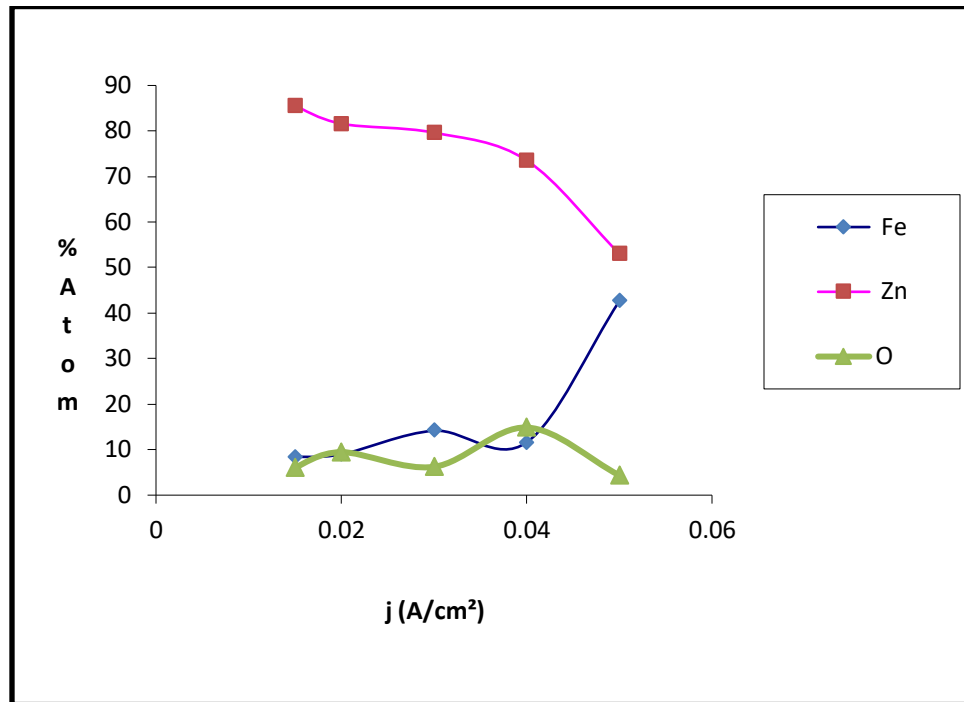
Il sort que l'intervalle de densité de courant 5- 30  $\text{mA/cm}^2$  permet d'avoir des dépôts uniformes pour l'électrolyte  $R= 1/3$  et  $R=1/6$  à un  $\text{pH}$  de 2. Nous remarquons néanmoins que pour les fortes densités de courant le dépôt obtenu dans le bain 1/6 présente un aspect brûlé. Ceci limite fortement la gamme de densité de courant appliquée.

### **III-3. Influence de la densité du courant sur la composition des alliages**

L'analyse EDS effectuée pour chaque zone de densité de courant montre que le pourcentage atomique en fer est très élevé (52.56% pour 10  $\text{mA/cm}^2$ ) pour  $R=1/6$  ( figure III.10). Nous remarquons, également, que lorsque le rapport de concentration augmente, en plus de l'augmentation de l'incorporation en Fe dans le dépôt, une augmentation de la teneur en oxygène est également observée. Cette teneur plus importante en oxygène pourrait traduire la présence d'hydroxydes ou d'oxydes métalliques formés lors de la croissance du dépôt en raison de l'élévation locale du  $\text{pH}$  suite à l'évolution d'hydrogène. La présence de ces composés pourrait nuire la qualité et propriétés des revêtements.

## CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe

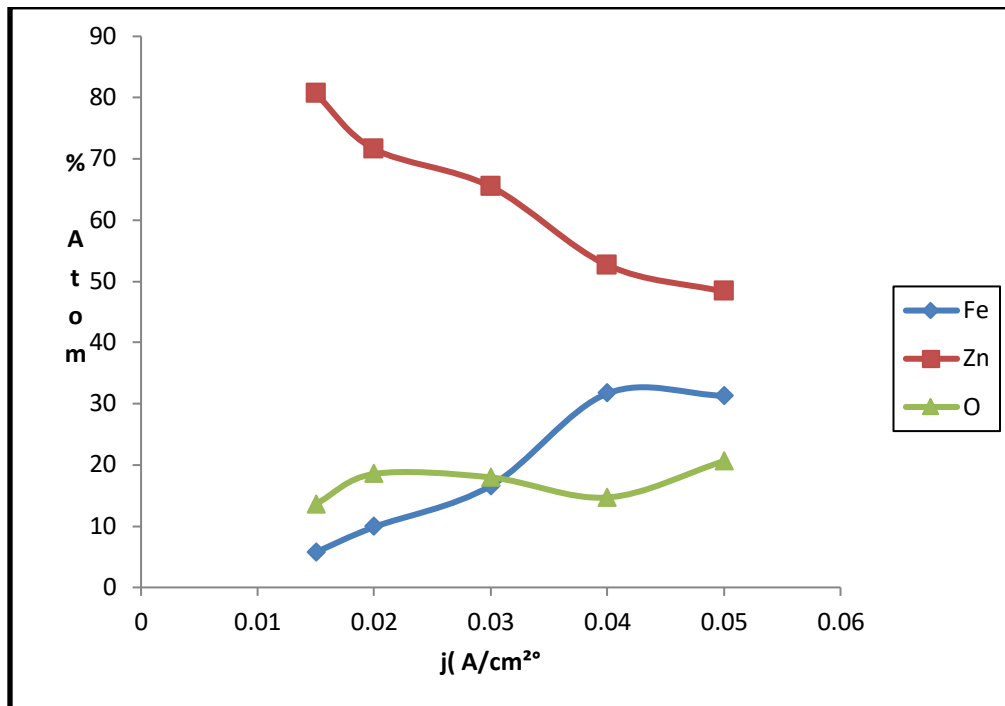
L'addition de saccharine diminue la teneur en fer incorporé (Figure III. 8 et III.11), limitant également les incorporations d'oxydes. La saccharine joue un rôle bénéfique sur la qualité et la composition des dépôts à base de zinc.



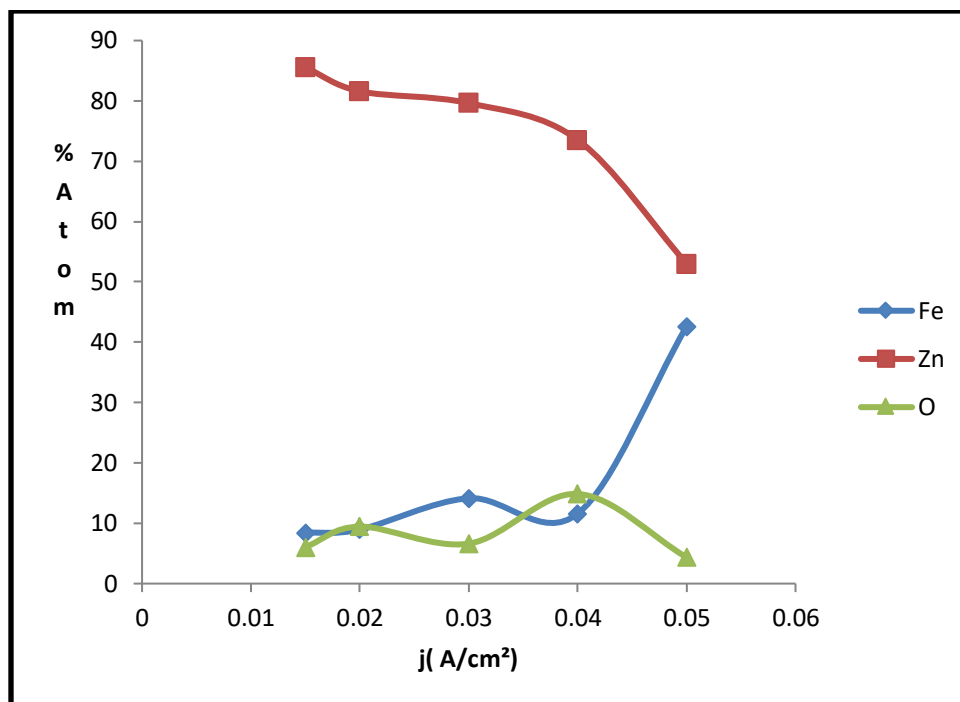
**Fig.III.7: Teneurs de Fe, Zn et O en fonction de La densité de courant pour R = 1/3 sans additif.**

L'ajout de glycérol quant à lui ne donne pas d'effet marquant sur l'aspect visuel des dépôts, mais diminue la teneur en oxygène dans les dépôts ( figure III .9).

## CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe



**Fig.III.8:** Teneurs en Fe, Zn et O en fonction de la densité de courant pour R = 1/ 3 +1 g/l saccharin.



**Fig.III.9:** Teneurs en Fe, Zn et O en fonction de la densité de courant pour R = 1/3 en présence de 10<sup>-3</sup>M glycérol.

## CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe

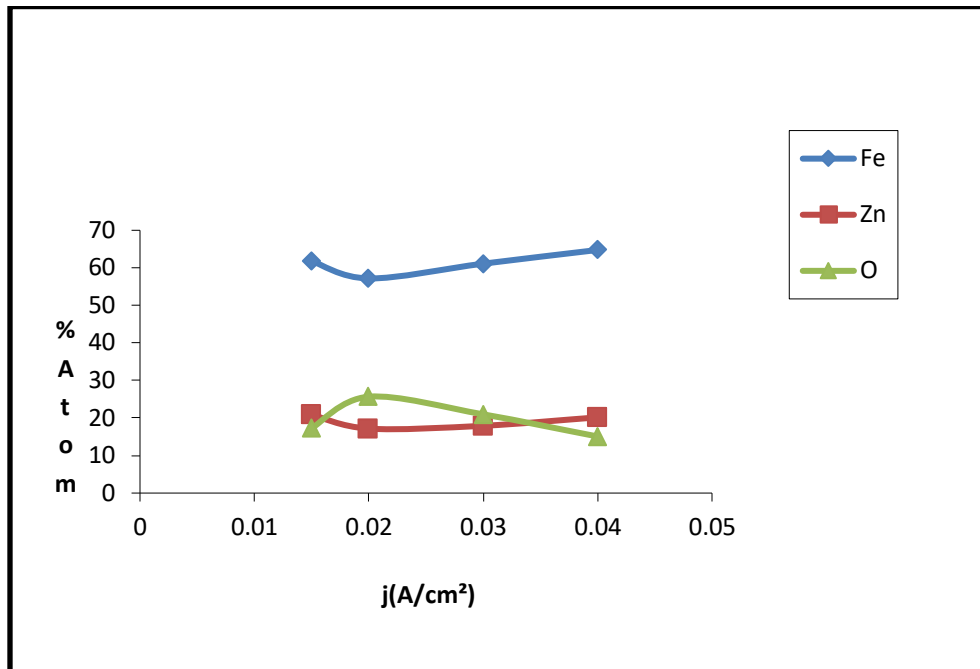


Fig.III.10 : Teneurs en Fe, Zn et O en fonction de la densité de courant pour  $R = 1/9$  sans additif

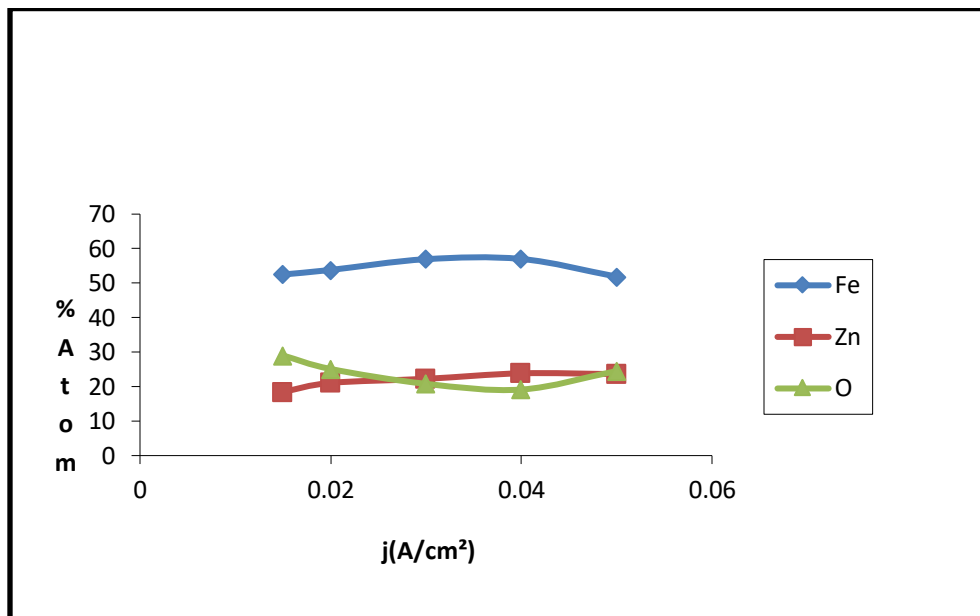


Fig.III.11: Teneurs en Fe, Zn et O en fonction de la

## CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe

densité de courant pour  $R = 1/9$  en présence d' 1 g/l saccharin.

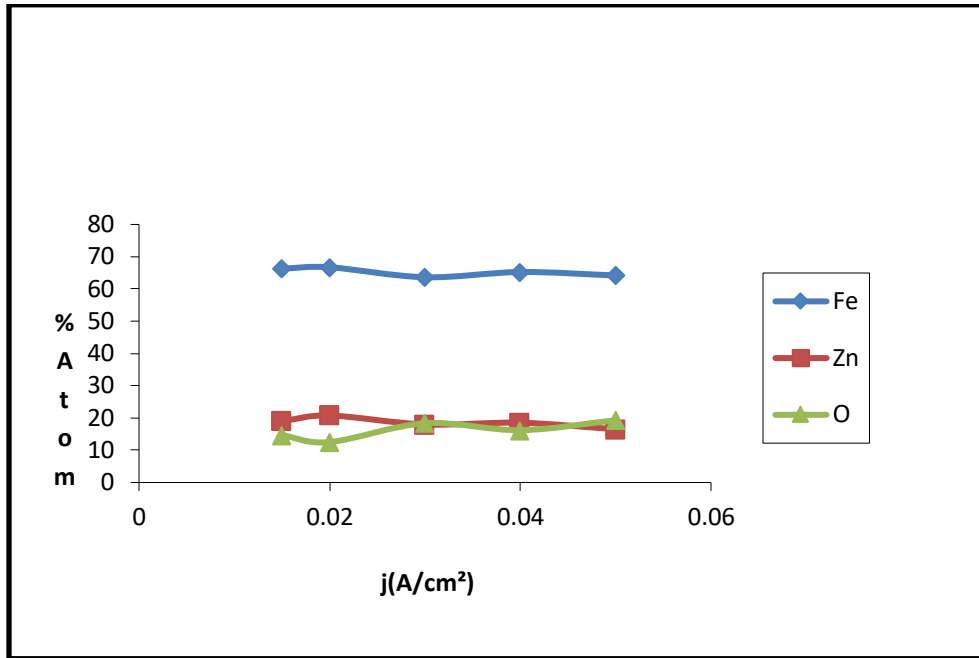


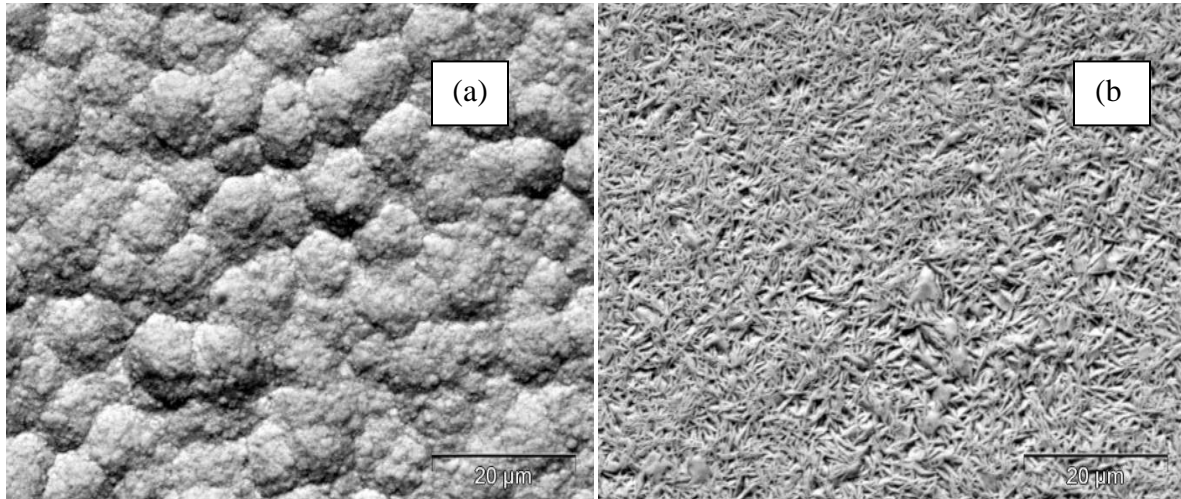
Fig. III.12: Teneurs en Fe, Zn et O en fonction de la densité de courant pour  $R = 1/9$  en présence de  $10^{-3}M$  glycérol.

### III.4 Etude morphologique des dépôts obtenus

Des observations au microscope électronique à balayage MEB ont permis de caractériser les dépôts obtenus pour les deux rapports de concentrations  $Fe(II)/Zn(II)$   $1/3$  et  $1/9$  ;

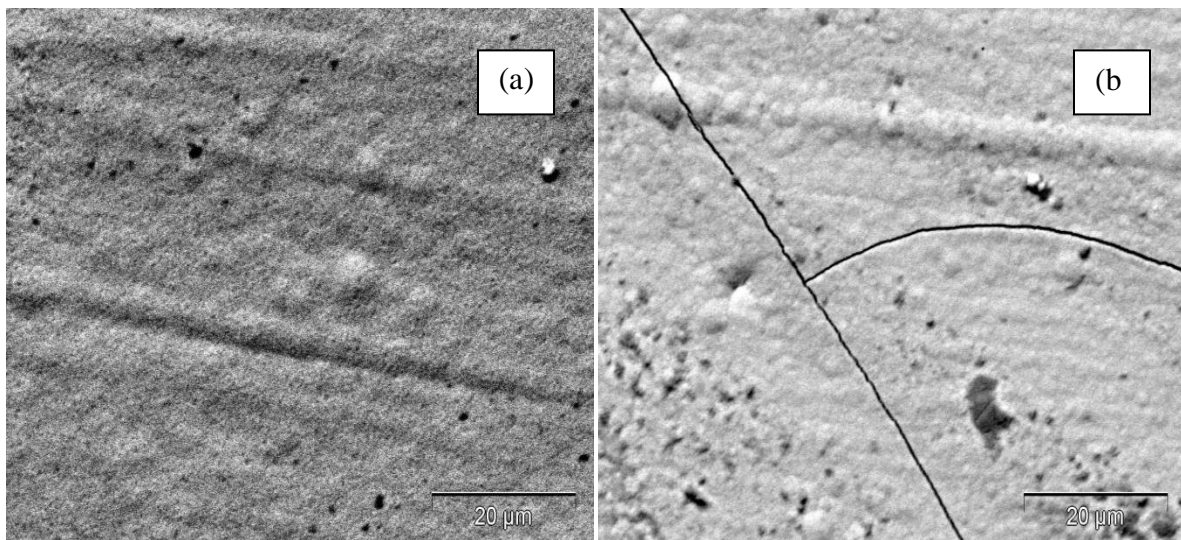
Les micrographies III.13 et III.14 montrent les observations MEB des dépôts réalisés à une densité de courant  $20 mA/cm^2$  avec et sans additif dans un bain de rapport  $1/3$  et  $1/9$ . Dans le bain  $1/3$ , une morphologie de type nodulaire très tourmentée est obtenue pour le dépôt réalisé dans le bain sans additif. En présence de saccharine, le dépôt est plus lisse et un affinement considérable de la morphologie des cristaux est observé.

## CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe



**Fig. III.13 :** Micrographie des dépôts obtenus avec  $R= 1/3$  a- sans additif, b- en présence de saccharine. Agrandissement X 2000.

Conditions d'électrodeposition :  $j= 20\text{mA/cm}^2$ ,  $T= 25^\circ\text{C}$ .



**Fig. III.14 :** Micrographie des dépôts obtenus avec  $R= 1/9$  a- sans additif, b- en présence de saccharine. Agrandissement X 2000.

Conditions d'électrodeposition :  $j= 20 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T= 25^\circ\text{C}$ .

Une petite concentration de saccharine 1 à 2g/L comme additif est suffisante pour obtenir des dépôts brillant à structure fine.

## **CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe**

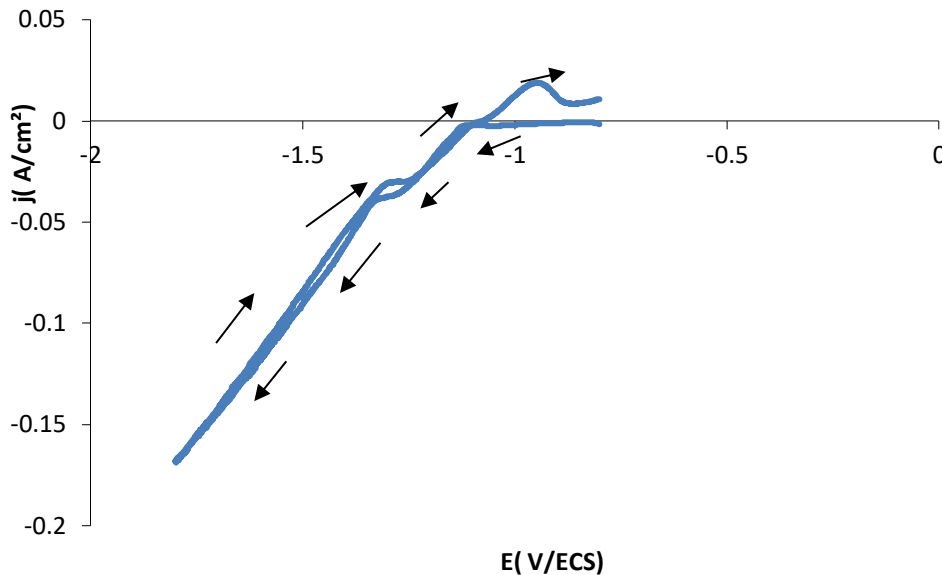
---

Par ailleurs, le rôle de la saccharine comme brillanteur est confirmé [6]. Mais il n'est pas exclu que la saccharine en tant que ligand polyfonctionnel, peut être engagée dans le N, Oco ou Ooso coordination [7 -10]. La saccharine peut être aussi un agent de complexation intéressant de complexation. Pour le bain au 1/9, la morphologie est très fine et de type nodulaire, et en présence de l'additif, le dépôt est plus lisse mais aussi fortement fissuré.

### **III-5. Etude de voltamétrie cyclique des électrolytes**

D'après la recherche bibliographique un alliage de Zn se caractérise par 15 à 25% de fer a d'excellentes propriétés physico- chimiques et principalement une excellente résistance à la corrosion [11]. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes basés, essentiellement, sur R =1/3 et R =1/6.

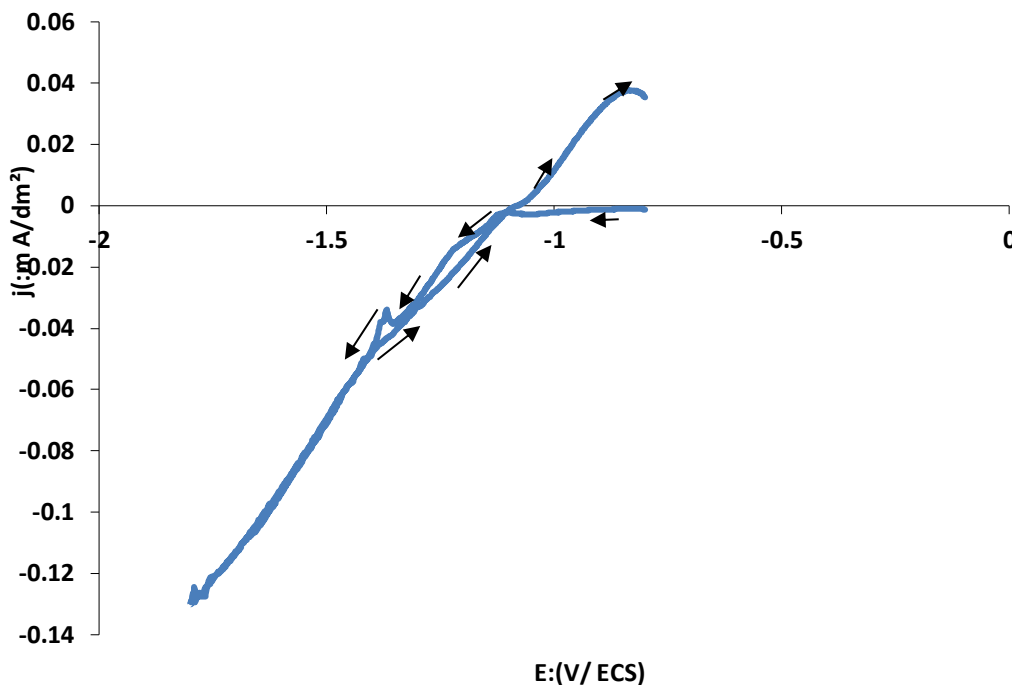
Les figures III.15 à III.22 représentent les voltamogrammes effectués pour des revêtements obtenus à partir d'électrolytes où le rapport métallique Zn(II) /Fe(II) est de 1/3 et 1/6.



**Fig. III.15: Voltamétrie cyclique pour le rapport métallique 1/3 sans additif.**

## **CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe**

Sur la branche cathodique du voltamogramme effectué dans un électrolyte sans additif (figure III.13) lorsque le potentiel décroît à partir de  $-0.5\text{V/ECS}$ , le palier observé entre  $-0.5\text{V/ECS}$  et environ  $-1\text{V/ECS}$  correspond à la réaction de réduction sous contrôle diffusionnel de l' $\text{O}_2$  dissout. Un premier changement de pente entre  $-1.2\text{V/ECS}$  et  $-1.35\text{V/ECS}$  traduit la réduction des ions  $\text{Zn(II)}$ . Un second changement de pente entre  $-1.35\text{V/ECS}$  et  $-1.65\text{V/ECS}$  correspond à la réduction des ions  $\text{Fe(II)}$ , combinée à la réduction des ions  $\text{H}^+$ . Le léger pic à  $-1\text{V/ECS}$  correspond ainsi à l'oxydation du zinc quant à celui de  $-0.7\text{V/ECS}$ , il correspond à l'oxydation d'alliage Zn-Fe.



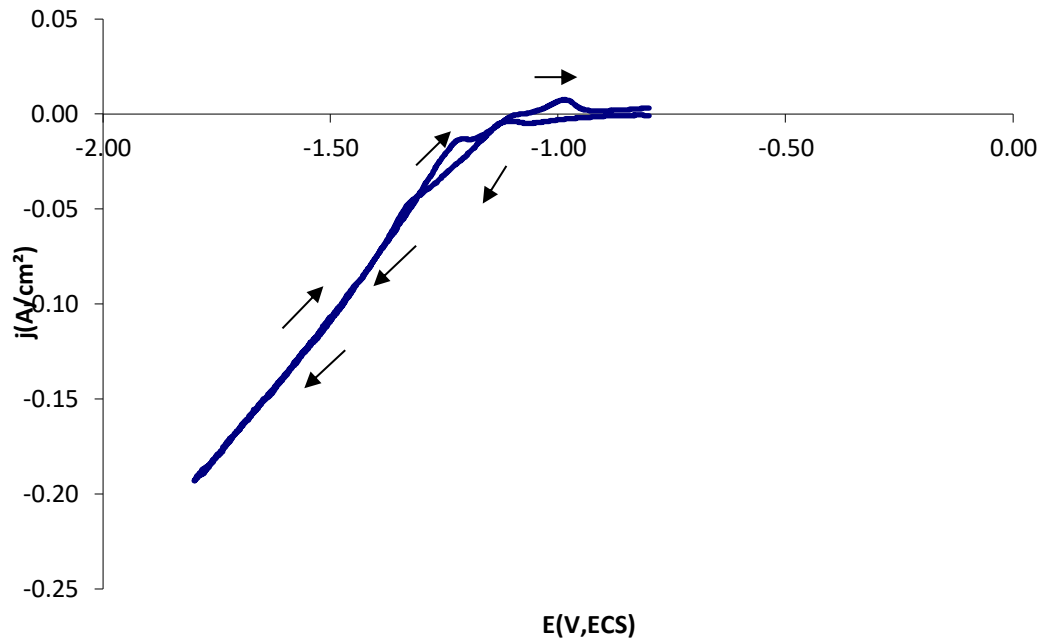
**Fig. III.16 : Voltamétrie cyclique pour le rapport métallique =1/3 en présence de saccharine (2g/L).**

La présence de saccharine dans l'électrolyte modifie les mécanismes réactionnels.

Les densités de courant de courant associés aux réactions de réduction tout comme celles d'oxydation sont plus importantes. On remarque qu'il y a apparition de la réduction du zinc à  $-1\text{V/ECS}$  plus un léger palier diffusionnel vers  $-1.25\text{V/ECS}$ , ensuite la réduction de l'alliage

## CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe

Zn- Fe. Il ressort que la présence de la saccharine inhibe la réduction des ions Fe(II), par contre une augmentation importante de la réaction d'évolution de l'hydrogène est observée.



**Fig. III.17 : Voltametrie cyclique pour le rapport métallique = 1/3  
en présence de glycérol ( $10^{-3}$  M).**

L'ajout du glycérol provoque un effet bénéfique sur la diminution de la phase de Zn et n'a aucun effet sur le dégagement d'hydrogène.

# CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe

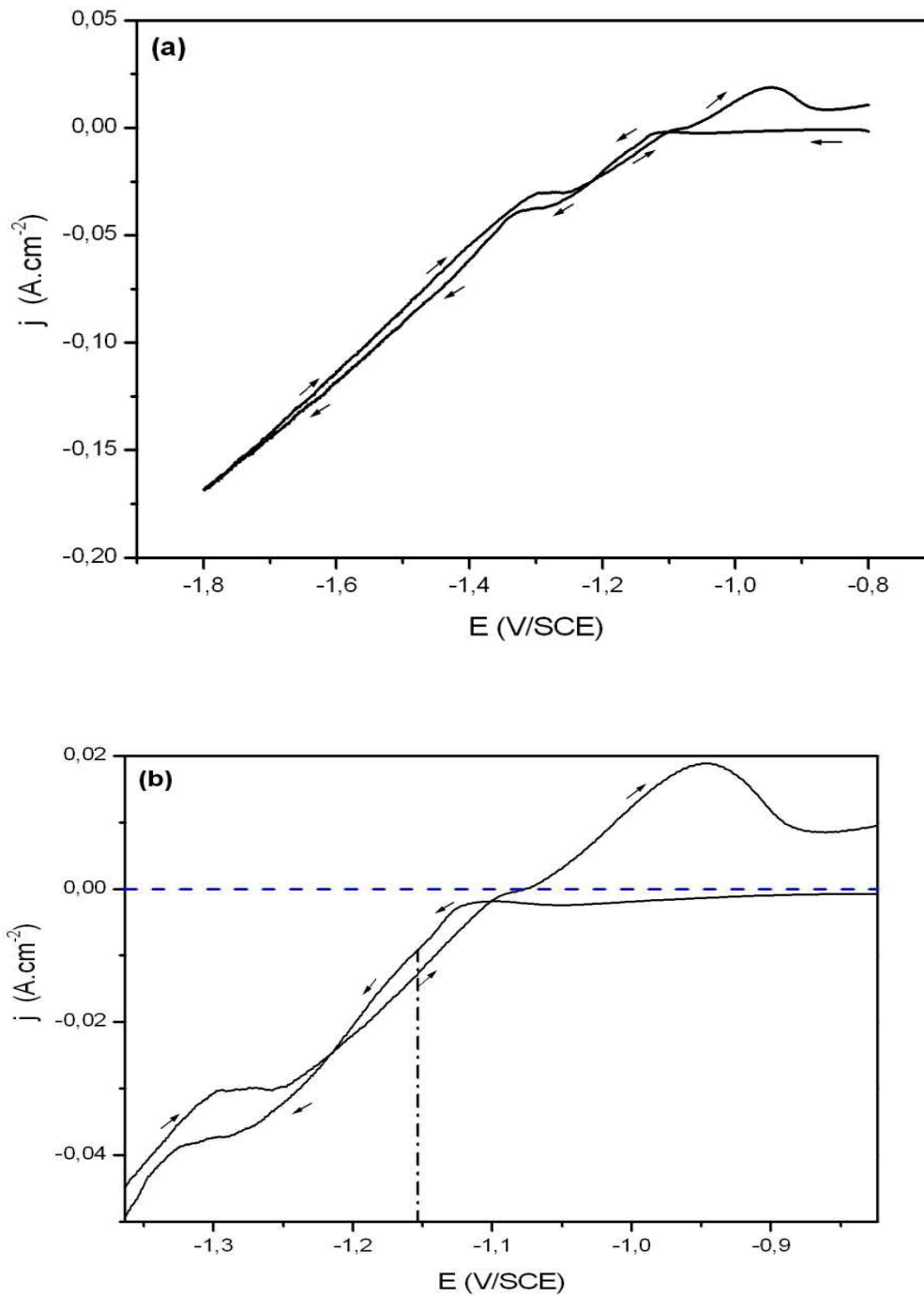


Fig. III. 18: Voltamétrie cyclique pour le rapport métallique = 1/3 en présence de saccharine 2g/l et de glycérol 10<sup>-3</sup> M.

## CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE

### Zn-Fe

La figure III.18 montre le voltamogramme obtenu lorsque l'électrolyte contient à la fois saccharine et glycérol. La figure (a) est composée de différentes réactions cathodiques entre -0,8 et - 0,9 V/ECS la densité de courant est assez constante et correspond à la réduction de l'oxygène dissous, naturellement, présent dans un électrolyte aéré et agité.

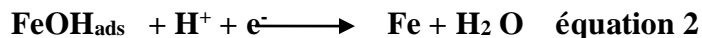
Aux alentours de - 0,9 V/ECS une légère augmentation de la densité de courant est observée dans la figure b. Cette évolution de la densité de courant devrait être associée à la réaction de dégagement de l'hydrogène qui est capable de se produire à peu près à cette gamme de potentiel sur un substrat en acier.

Selon les considérations thermodynamiques, la réaction de Volmer est, normalement, opérante dans le bain électrolytique à 0,3V/ECS, mais la cinétique ne devient importante qu'après une surtension cathodique d'au moins 0,5V sur des substrats en acier.

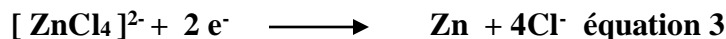
A environ -1,14V/ECS, une augmentation de la densité de courant est observée.

Dans le domaine cathodique entre - 1,14 et - 1,28V/ECS deux pistes différentes sont distinctes dans l'évolution de la densité de courant par rapport au potentiel. Deux mécanismes de réduction associés aux espèces métallique susceptibles de se produire.

Plusieurs auteurs ont proposés un mécanisme en deux étapes pour le revêtement à base de fer selon les réactions suivantes [12- 14]:



Dans les milieux chlorure, le processus de dépôt de zinc par la réduction d'un complexe est selon la réaction suivante [15-16] :



Selon Kharou [17], la réaction cathodique se produisant à faibles densités de courant pourrait être, principalement, associée à la déposition de fer et ensuite une co-déposition anormale prend relais.

A environ, - 1,28 V/ ECS, un plateau de courant est obtenu et il est typique d'un contrôle diffusionnel de la réduction du zinc dans des solutions agitées.

Pour des surtensions cathodiques plus élevées, l'augmentation de la densité de courant est, directement, liée à la réaction d'évolution de l'hydrogène.

Lors du balayage retour, un pic d'oxydation est observé vers - 1,074V/ECS. La présence de ce pic a été attribuée à la dissolution du zinc- fer [9].

## CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe

Les voltamogrammes effectués pour l'électrolyte à R 1/6 montrent qu'avant ajout d'additifs, on observe un mécanisme de réduction vers -1 V/ECS (correspondant à l'étape de réduction complexes de chlorures de zinc). Vers -1,3 V/ECS, la réaction d'évolution de l'hydrogène se produit, les densités de courant associées à cette étape sont plus importantes. Les surtensions associées à l'évolution de l'hydrogène (REH) sont très différentes sur zinc et fer. L'incorporation de fer induit alors une diminution de la surtension cathodique nécessaire pour la REH, favorisant alors l'évolution d'hydrogène. Lors du balayage retour aucun pic de dissolution associée à une phase de zinc pure n'est observé.

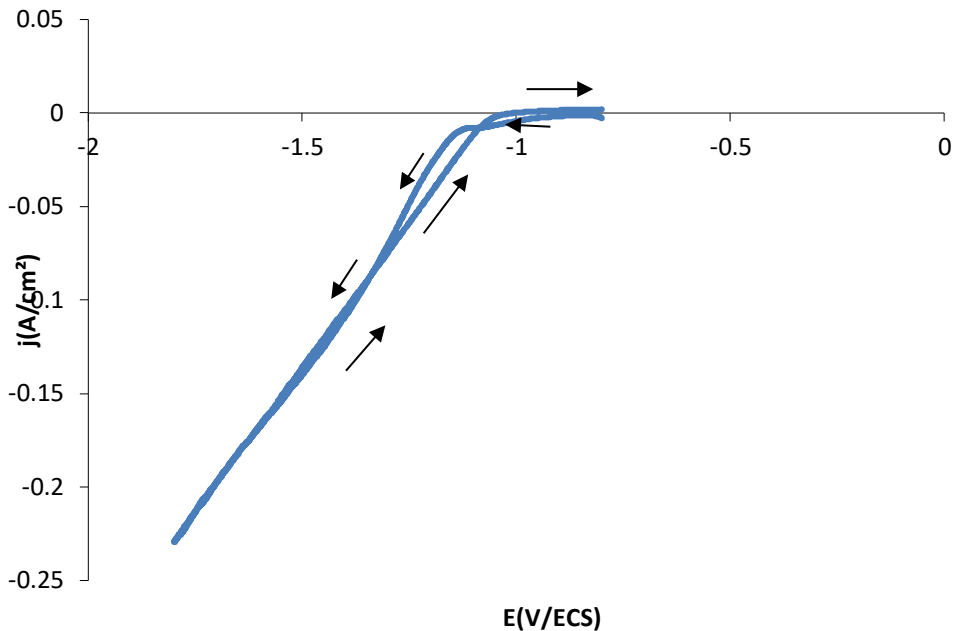
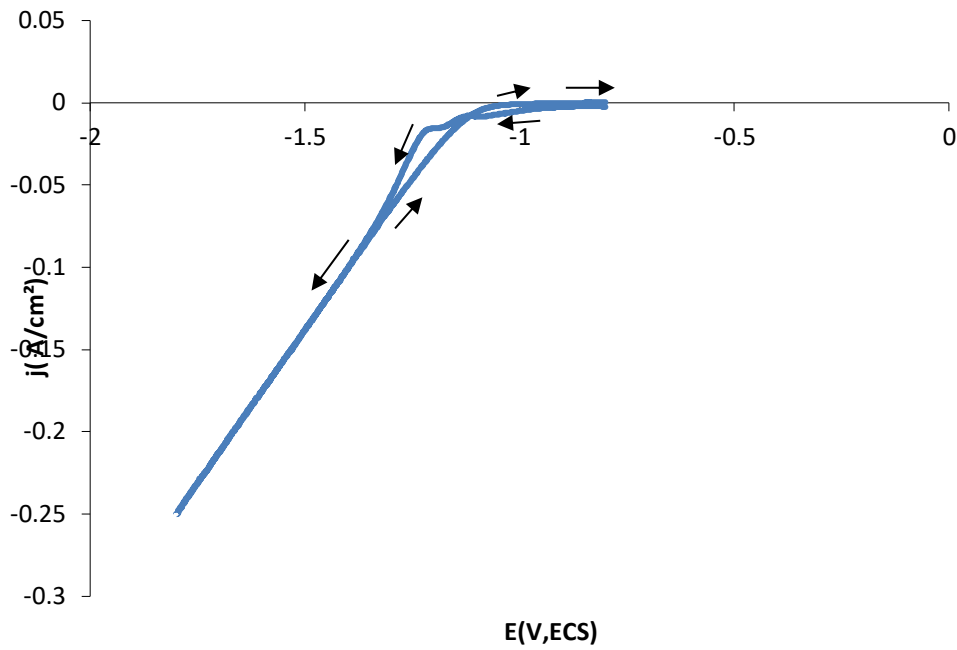


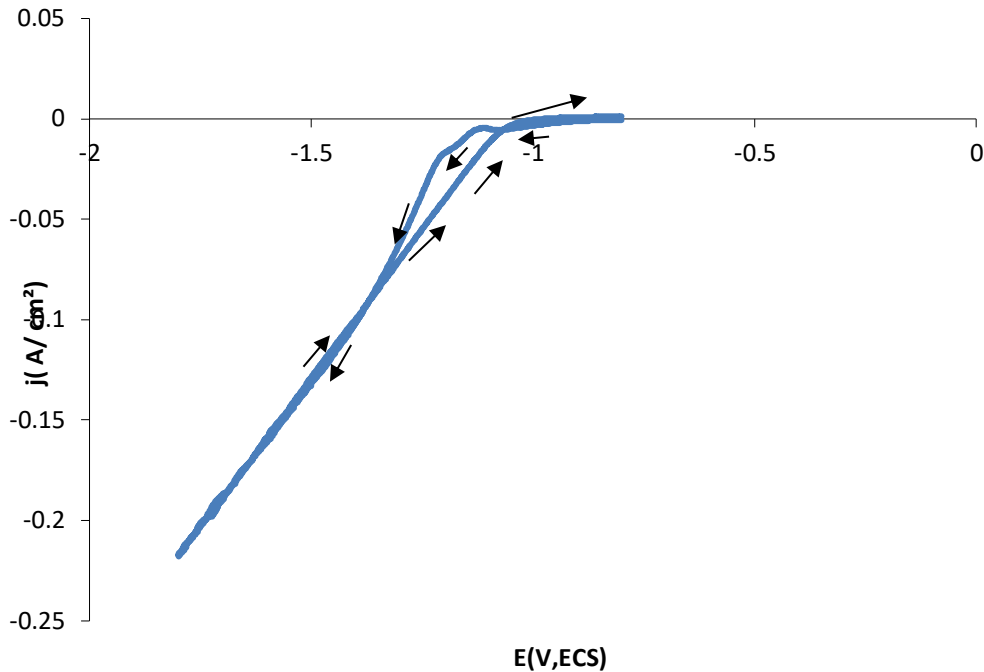
Fig. III.19 : Voltamétrie cyclique pour le rapport métallique = 1/6 sans additif.

## CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe



**Fig. III.20 :** Voltamétrie cyclique pour le rapport métallique  $R= 1/6$  en présence de 2g/L de saccharine.

## CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe



**Fig. III.21 : Voltamétrie cyclique pour le rapport métallique  $R= 1/6$  en présence de  $10^{-3}$  M de glycérol.**

Lorsque la concentration en fer augmente ( $R=1/6$ ), l'allure du voltamogramme cyclique présentée dans la figure III-22 (a) est modifiée. Seule la réaction cathodique est observée à environ  $-1,12\text{V/ECS}$ . Par ailleurs, le pic de dissolution est très faible ce qui suggère que le processus de dépôt de fer inhibe le dépôt de zinc. Un léger anoblissement du potentiel ( $E_j=0$ ) est observé, ce qui suggère que le film déposé dans l'électrolyte  $R = 1/6$  est riche en fer.

## CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe

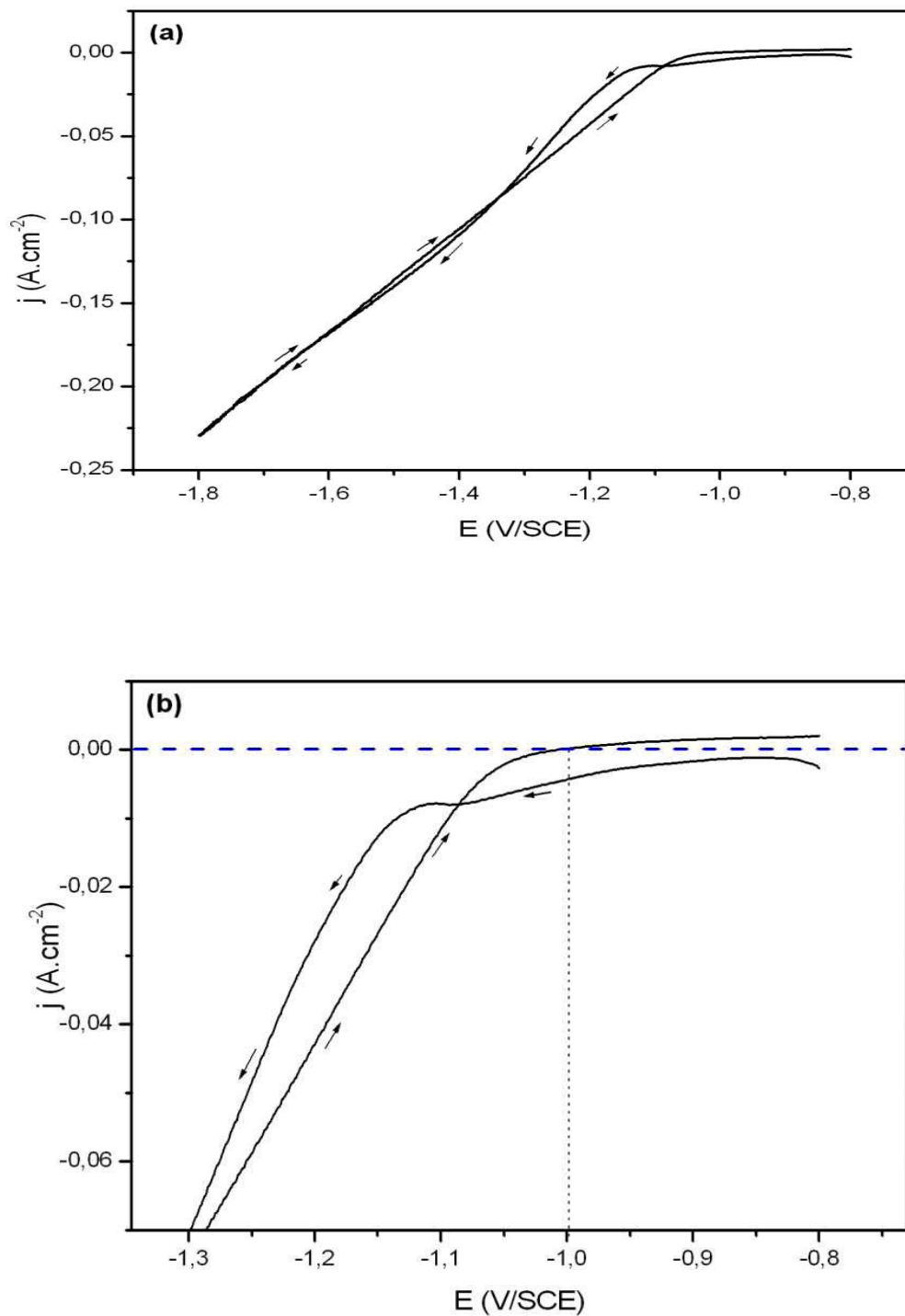


Fig. III.22 : Voltamétrie cyclique pour l'électrolyte dont le rapport métallique = 1/ 6 en présence de 2g/l de saccharine + 10<sup>-3</sup> glycérol.

# CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe

## III.6 Etude microstructurale des alliages Zn-Fe

Les spectres DRX montrent plusieurs pics de diffraction correspondant au substrat et à la phase  $\eta$ -Zn riche en zinc. Un pic de diffraction vers 43,5 indique la présence de la phase  $\zeta$ -Zn-Fe lorsque le rapport de concentration dans le bain est de 1/ 3. Ainsi, pour des teneurs en fer inférieures à 10%, le revêtement se compose d'une phase de zinc pur et principalement de la phase  $\zeta$ -Zn-Fe.

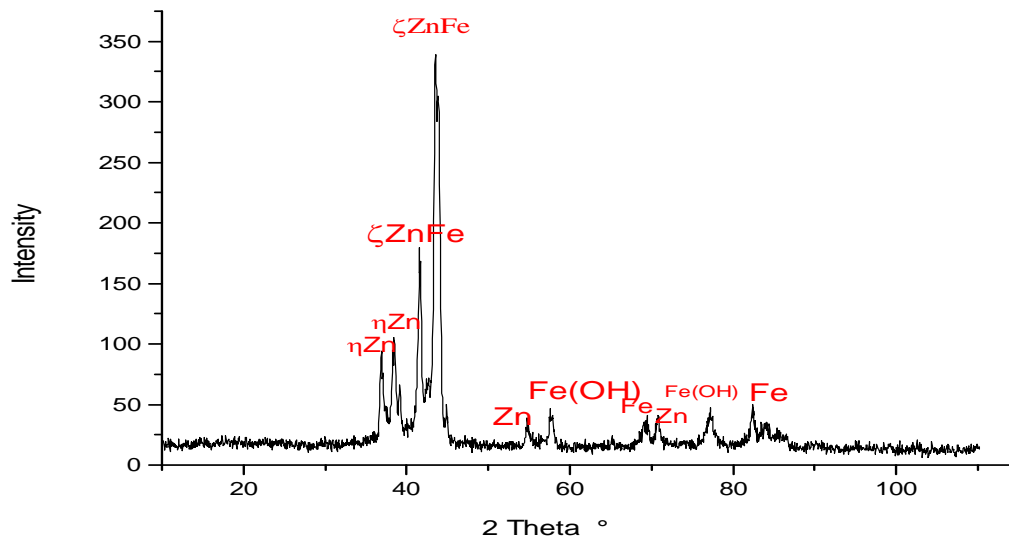
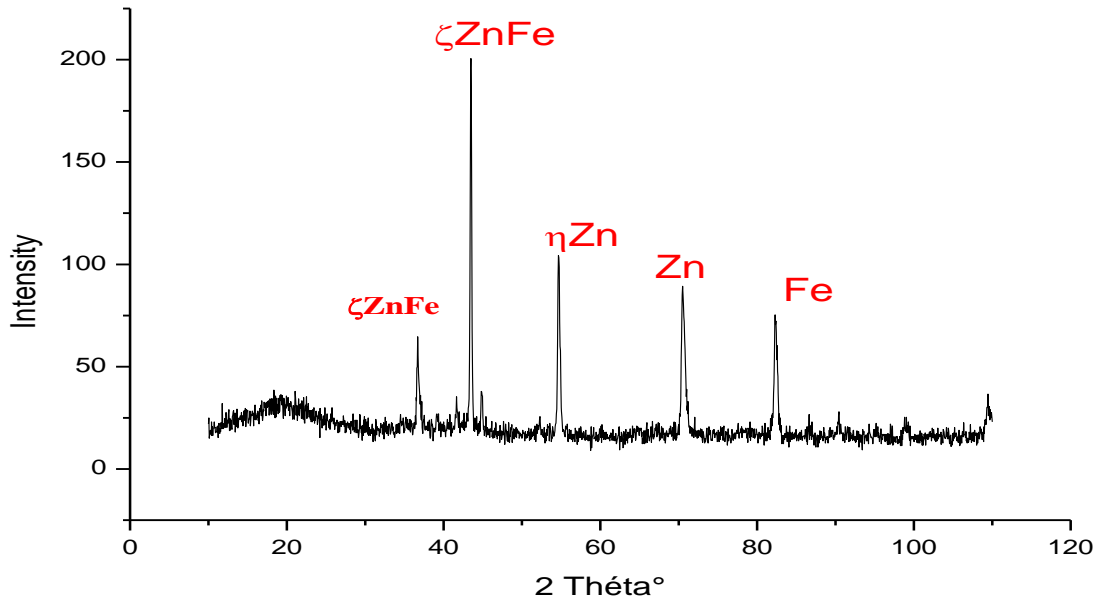


Fig.III.23 : Diffractogrammes des rayon X d'un alliage Zn-Fe, R =1/3, j= 20 mA/ cm<sup>2</sup> sans additif.

## CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe



**Fig.III.24 :Diffractogrammes des rayon X d'un alliage Zn-Fe, R =1/3, j= 20 mA/ cm<sup>2</sup> en présence de saccharine (2g/L).**

Pangarov [18] suggère qu'en absence de l'influence du substrat, l'orientation préférentielle du dépôt est fixée dès la nucléation à chaque orientation (h, k, l) d'un germe bidimensionnel, correspond un travail de formation  $W(h, k, l)$ . Dans des conditions d'électrolyses données, plus le travail de formation d'un type de germe sera faible, plus la fréquence de l'apparition de ce germe sera grande et ces germes bidimensionnels imposent l'orientation préférentielle du dépôt [19].

## CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe

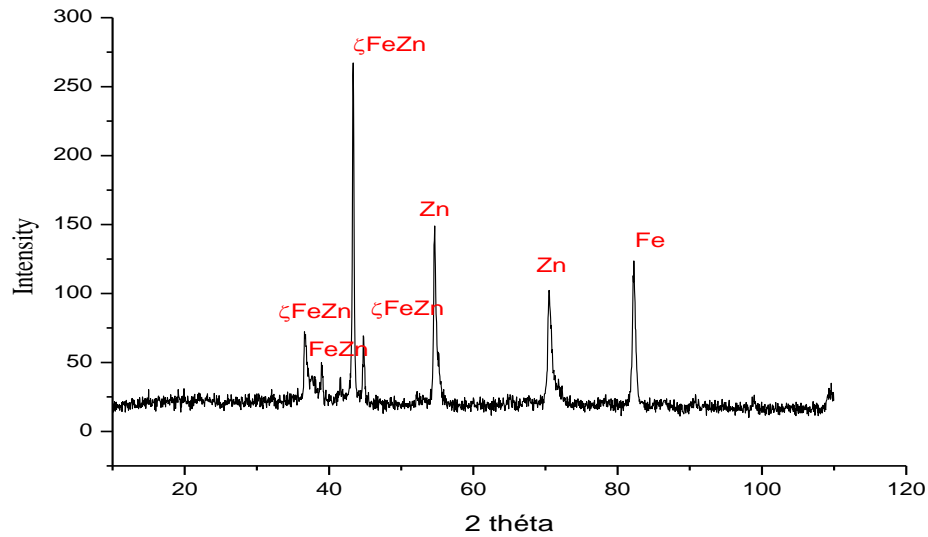
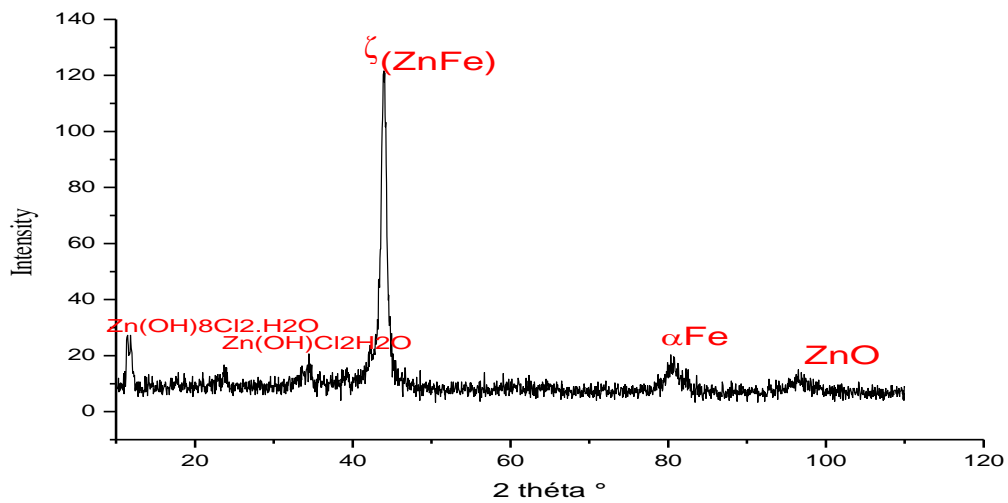


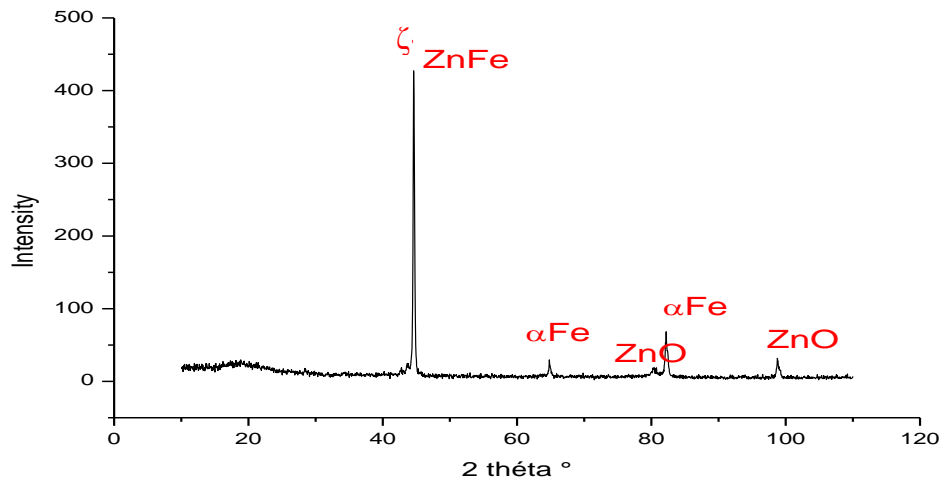
Fig.III.25 : Diffractogrammes des rayon X d'un alliage Zn-Fe,  $R = 1/3$ ,  $j = 20 \text{ mA/cm}^2$  en présence de saccharine (2g/L) et de glycérol ( $10^{-3}\text{M}$ ).



(% Fe 39.85)

Fig.III.26 : Diffractogrammes en rayon X d'un alliage Zn-Fe,  $R = 1/6$ ,  $j = 20 \text{ mA/cm}^2$  sans additif.

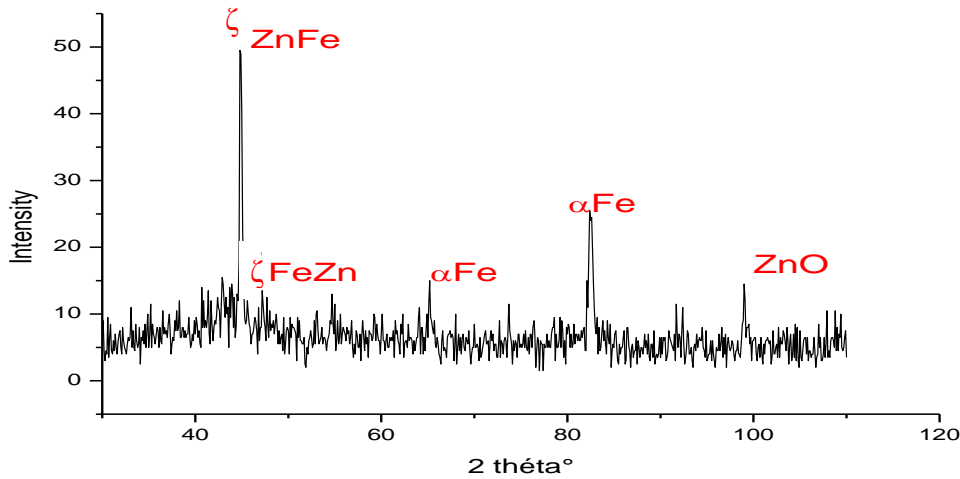
## CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe



**Fig.III.27 : Diffractogrammes en rayon X d'un alliage Zn-Fe, R =1/6, j= 20 mA/ cm<sup>2</sup> en présence de saccharine (2g/L).**

Lorsque R= 1/6, une augmentation de la teneur en fer est observée. Les pics de diffraction révèlent principalement la présence de la phase  $\zeta_{\text{Zn-Fe}}$  ( figures III.26-28) et certains pics semblent correspondre à la structure  $\alpha\text{-Fe}$ . Cette dernière structure pourrait aussi être associée au substrat. Par ailleurs, des traces d'oxyde de zinc ou d'oxo-hydroxyde chlorures de zinc sont observées, probablement liées à l'augmentation locale du pH lors de l'évolution d'hydrogène. On remarque, également que la forme des pics est irrégulière, probablement à cause des imperfections dans la structure cristalline des alliages obtenus[1].

## CHAPITRE III ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Zn-Fe



**Fig.III.28 : Diffractogrammes en rayon X d'un alliage Zn-Fe,  $R = 1/6$ ,  $j = 20 \text{ mA/cm}^2$  en présence de saccharine ( $2\text{g/L}$ ) et de glycérol ( $10^{-3}\text{M}$ ).**

### Conclusion

L'analyse EDS, diffraction des rayons X et MEB des alliages Zn-Fe obtenus par galvanostatie a fournit que :

- 1- La composition de l'alliage Zn-Fe est fortement affectée par le rapport de concentration Zn (II/Fe) dans la solution et par la densité de courant.
- 2- La saccharine se comporte comme affineur de grain (brillanteur), malgré le fait que son rôle fut fondé sur le fait d'être un agent complexant [7, 8,20].
- 3- La présence simultanée de glycérol et saccharine dans le bain a un effet positif sur la morphologie des dépôts Zn-Fe.
- 4- L'électrodéposition de l'alliage Zn-Fe conduit à la présence de deux phases  $\eta$ ,  $\zeta_{\text{Zn-Fe}}$  [21].

#### References bibliographiques

- [1] K.R. Baldwin, M.J. Robinson, C.J.E. Smith. *Corros. Sci.* 35, (1993), 1267.
- [2] C.Q.Yang, Z.L.Long, Y.C.Zhou, Transactions of the institute of metal finishing, 80, (2002), 161.
- [3] V.Narasimhamurthy and B.S Sheshadri, Metal finishing, 83, (1996), 44-47
- [4] J.D.Jensen, D.R.Gabe, G.D.Wilcox, Surface and coatings technology 105, (1998), 240-250
- [5] E.Gomez, E.Pelaez, E.Vallés, Journal of electroanalytical chemistry 469, (1999), 139-149.
- [6] L.Ricq, F.Lallemand, M.P.Gigandet, J.Pagetti, Surface and Coatings Technology 138, (2001), 278-283.
- [7] C.J.Lan, W.Y.Liu, S.T.Ke, T.S.Chim, Surface & coatings technology 201, (2006), 3103-3108.
- [8] Z.Zhang, W.H.Leng, H.B.Shao, J.Q.Zhang, J.M.Wang, C.N.Cao, Journal of electroanalytical chemistry 516, (2001), 127-130.
- [9] Z.N.Yang, Z.Zhang, J.Q.Zhang, Surface & coating technology 200, (2006), 4810-4815.
- [10] S.L.Diaz, O.R.Matos, O.E.Barcia, F.J.Fabri Miranda, Electrochimica Acta 47, (2001), 40 91- 4100.
- [11] J. Bajat, V.B. Miskovic-Stankovic, M.D. Maksimovic, D.M. Drazic, S. Zec. *J. Serb. Chem. Soc.* 69, (2004), 807.
- [12] K.Y. Sasaki, J.B. Talbot. *J. Electrochem. Soc.* 142, (1995), 775.
- [13] N. Zech, E.J. Podlaha, D. Landolt. *J. Electrochem. Soc.* 146, (1999), 2892.
- [14] N. Zech, E.J. Podlaha, D. Landolt. *J. Electrochem. Soc.* 146, (1999), 2886.
- [15] M. Mouanga, L. Ricq, P. Berçot. *Surf. Coat. Technol.* 202, (2008), 1645.
- [16] M. Mouanga, L. Ricq, P. Berçot. *J. Appl. Electrochem.* 38, (2008), 231.
- [17] I. H. Karahan. *J. Mater. Sci.* 42, (2007), 10160.
- [18] N.A. Pangarov and S.D. Vitkova, *Electrochim. Acta*, 11, (1966), 1733.
- [19] A.P.Yadav, H.Katayama, K.Noda, H.Masuda, A.Nishikata, T.Tsuru, *Corrosion science* 49, (2007), 3716-3731.
- [21] Kyung-Keun Lee, In-Hwan Lee, Cheul-Ro Lee, Haeng-Keun Ahn, *Surface & coating technology* 201, (2007), 6261-6266.
- [22] R.Ramanankas, P.Quintana, L.Maldonado, R.Panes, M.A.Pach-canul, *Surface and coating technology* 92, (1997), 16- 21.

**CHAPITRE IV : ETUDE DE**  
**L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE**

# **CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE**

---

## **CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE**

L'objectif de cette partie d'étude est de cerner les effets de la ratio et de la température sur la cinétique de l'électrodéposition de l'alliage Zn-Fe dans l'électrolyte chlorure en utilisant le voltamétrie cyclique.

L'influence des paramètres de dépôt, surtout la température sur la morphologie et la structure des revêtements est discutée en utilisant les techniques de caractérisation MEB, DRX et la voltamétrie à balayage ALSV.

### **IV. 1 Composition chimique de l'alliage Zn-Fe**

Afin d'étudier l'influence de la variation de la température sur les teneurs des alliages électrodéposés pour les rapports de concentrations  $R = 1/3$  et  $R = 1/6$ , nous avons effectué des mesures en EDS (spectroscopie par dispersion d'énergie) pour différents dépôts et aux différentes densités de courants. Les figures IV.1 et IV.2 illustrent les résultats obtenus.

Pour un bain de 1/3, les dépôts obtenus à 25°C sont riches en zinc aux faibles densités de courant. Puis la teneur en fer augmente progressivement avec la densité de courant. L'incorporation de fer s'accompagne aussi d'une incorporation d'oxygène, probablement, en raison d'une variation plus importante du pH interfacial de fer, En effet, la contribution de la réaction d'évolution d'hydrogène devient prépondérante lorsque la teneur en fer augmente, contribuant à une variation plus rapide du pH au niveau de l'interface Lorsque la température augmente, la teneur en fer est proche de 27at.%.

A 25°C, les alliages sont riches en fer (jusqu'à 27%). L'élévation de la température à 50°C permet d'obtenir des alliages plus stables en composition dans la plage des densités de courant : 0,1-0,3A/dm<sup>2</sup>. Au-delà de 3A/dm<sup>2</sup> les dépôts s'enrichissent en Fer et oxygène. L'augmentation de la teneur en oxygène pourrait être le résultat d'une modification locale de pH à l'interface solide – liquide qui induirait l'incorporation d'hydroxydes dans les dépôts. A  $R = 1/3$  il y'a un changement du mécanisme de formation à 25°C (figure 2 (a)). A haute température les dépôts deviennent moins riches en zinc, surtout, pour  $R = 1/6$ .

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

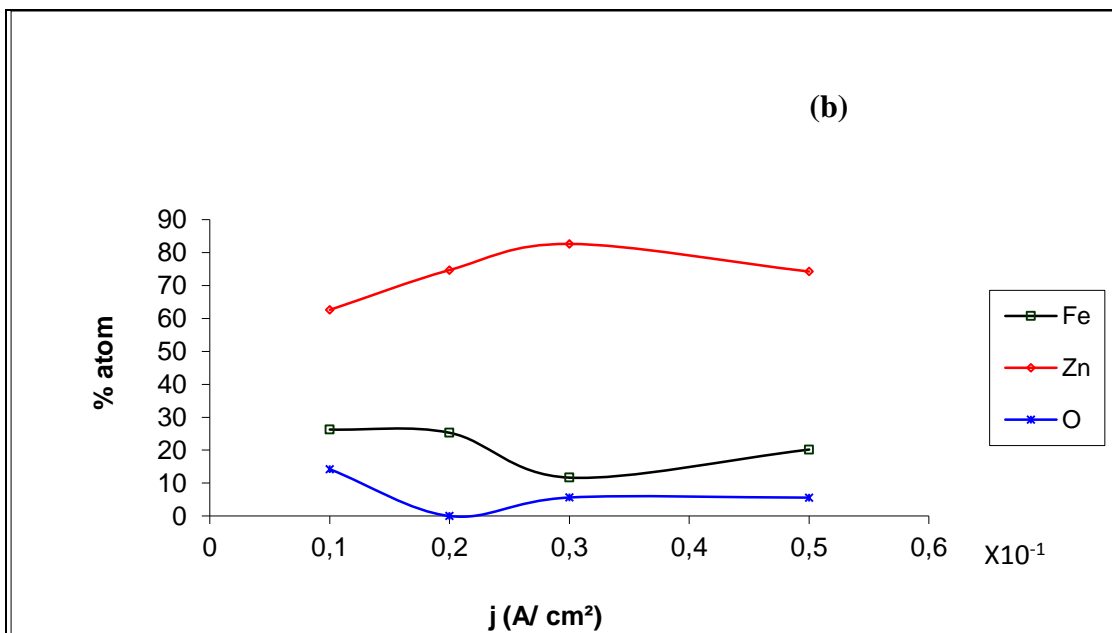
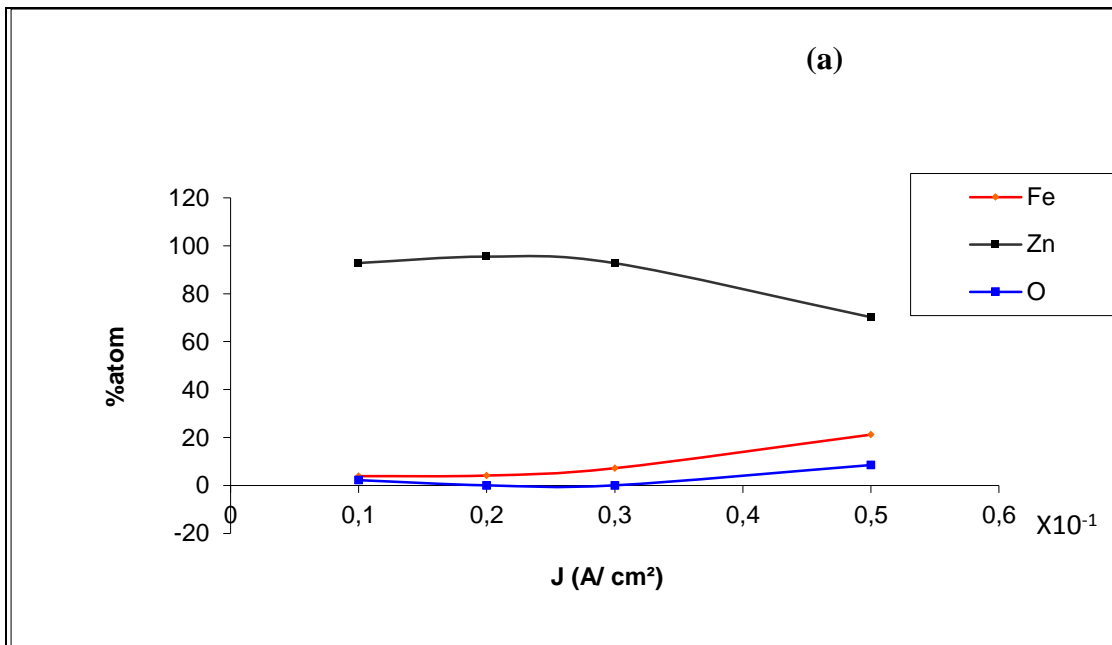


Fig. IV.1 : Teneur en Fe, Zn et O Pour R=1/3 (a) et T= 25°(b) T= 50°C .

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

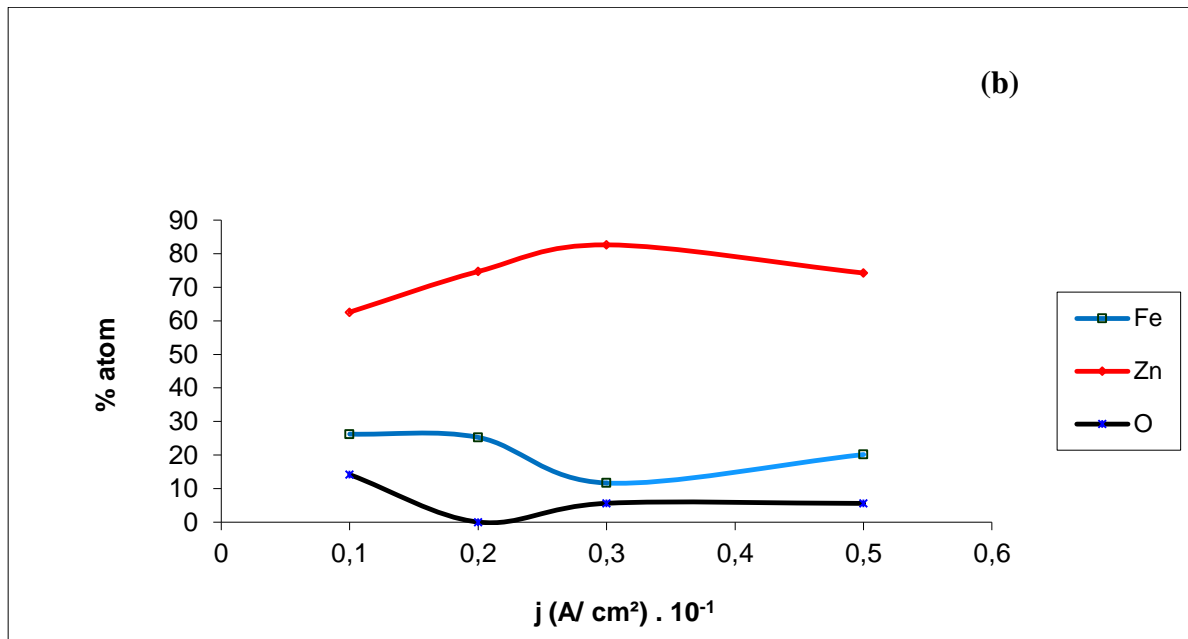
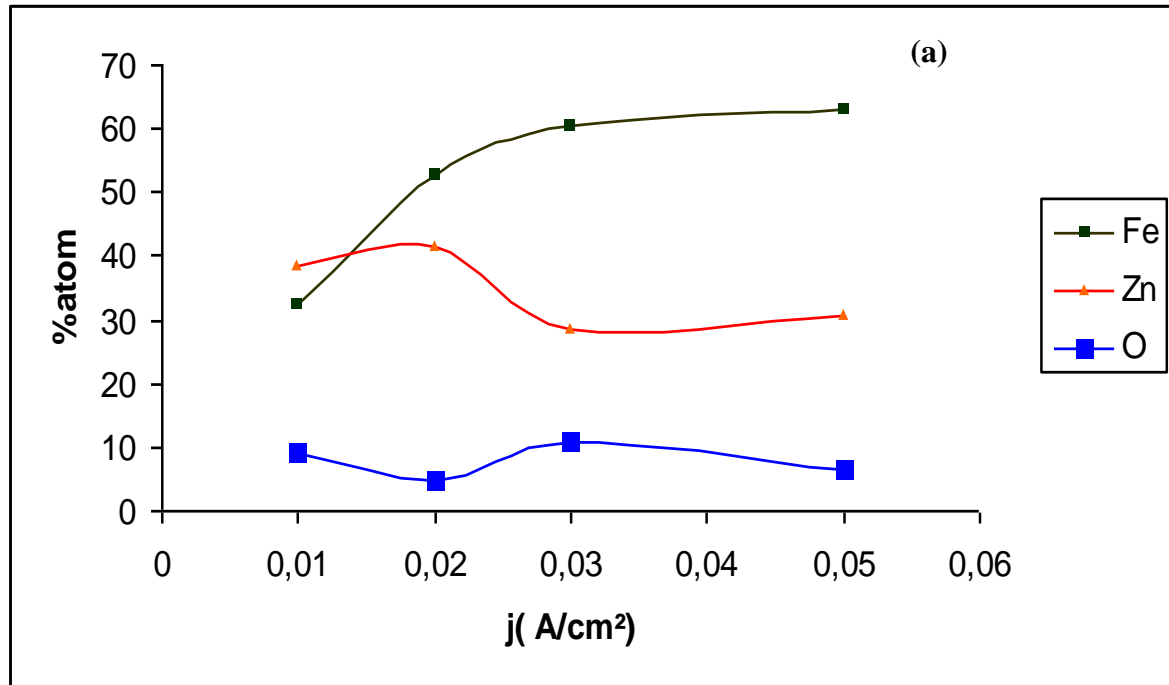


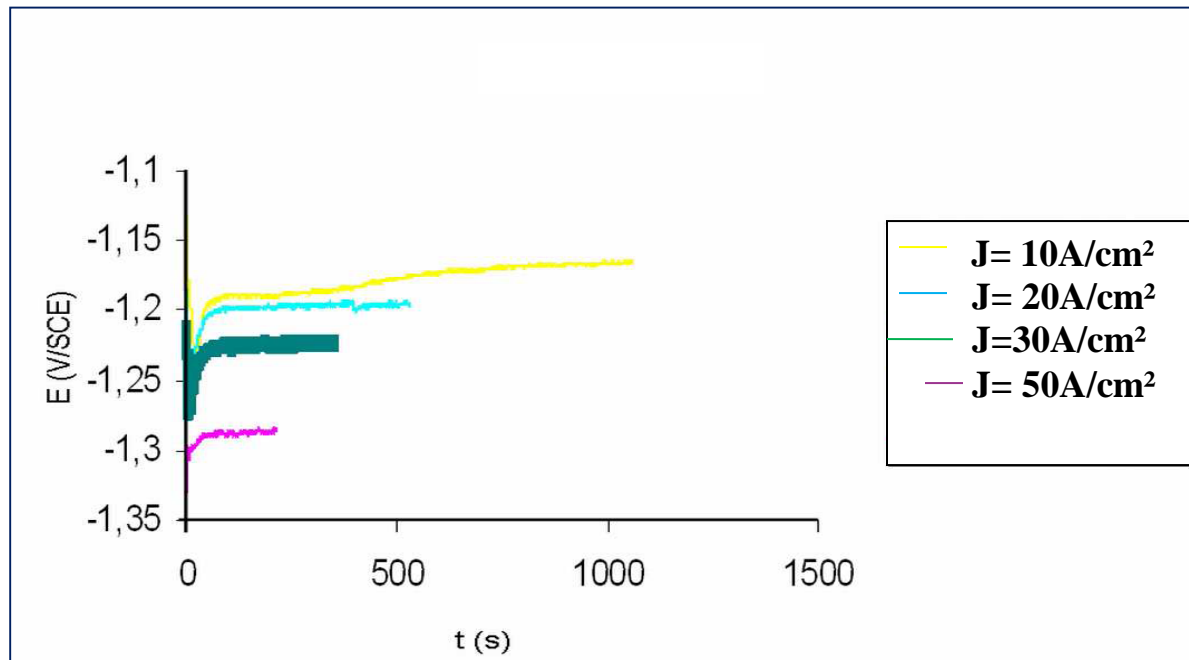
Fig. IV.2 : Influence de la température sur la teneur en Fe, Zn et O pour un bain

R=1/6 (a) T= 25° C, (b) T= 50° C .

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

### IV.2 Formation et dissolution des alliages Zn-Fe

Afin d'étudier la voltamétrie de dissolution (ALSV) des alliages, des mesures chronopotentiométriques des alliages élaborés sont montrés par la figure IV.3.



**Fig. IV.3** Evolution du potentiel avec le temps durant la formation des alliages Zn-Fe à différentes densités de courant pour  $R=1/3$  et  $T=25^\circ C$ .

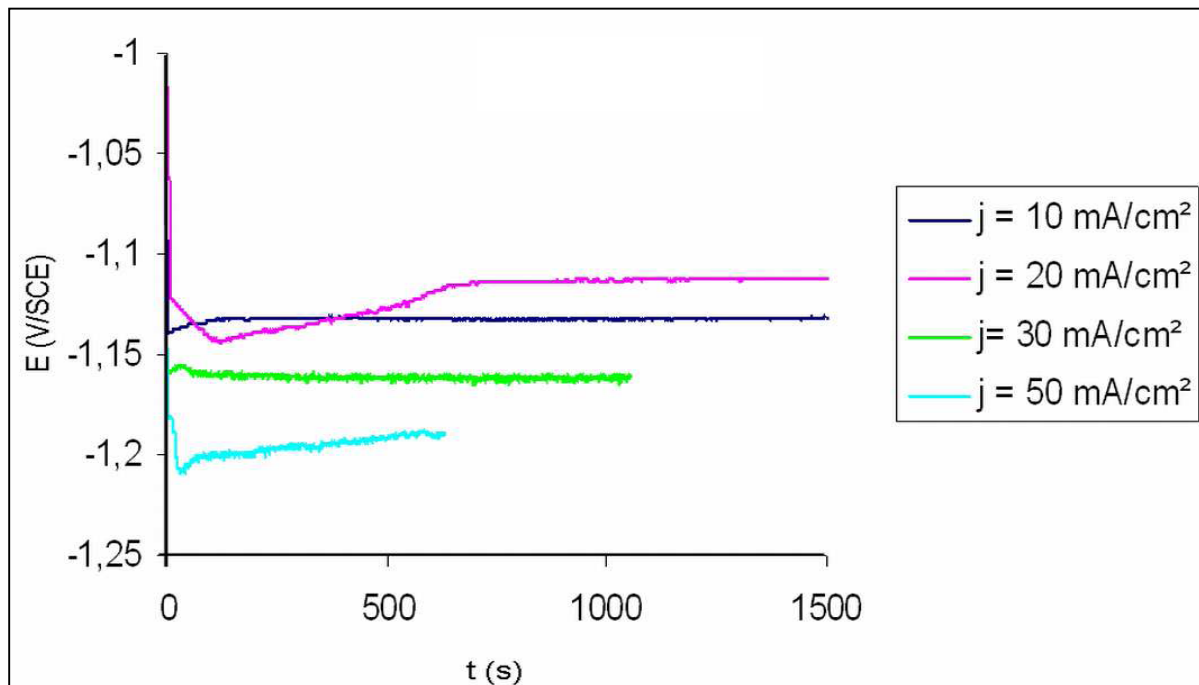
Selon les figures IV.3 et IV.4, nous remarquons que dès la première seconde de polarisation, l'évolution est typique de celle d'un mécanisme de nucléation et la croissance est identique à celle décrite par Sharifker et Hills pour une nucléation 3D avec une croissance contrôlée par une diffusion [1-4].

Ensuite, pour plus de temps de cristallisation le potentiel devient très stable, ce qui suggère une croissance uniforme des revêtements.

A  $25^\circ C$ , l'augmentation de la densité de courant conduit à un déplacement du potentiel vers les valeurs plus négatives. L'évolution du potentiel à  $50 mA/cm^2$  présente une certaine oscillation qui pourrait suggérer l'apport d'une réaction supplémentaire, sans doute, la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER).

L'incorporation du fer diminuerait la surtension cathodique nécessaire pour favoriser la réaction d'évolution de l'hydrogène gazeux à la surface du zinc [1-31].

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE



**Fig. IV.4 : Evolution du potentiel avec le temps durant la formation des alliages Zn-Fe à différentes densités de courant pour  $R=1/3$  et  $T=50^\circ\text{C}$ .**

Les dissolutions anodiques par la technique ALSV des revêtements déposés dans des électrolytes à  $R= 1/3$  et à différentes densités : 10-50  $\text{mA/cm}^2$  de courant sont respectivement présentés dans les figures IV 5 et 6, les allures des courbes de dissolution des revêtements déposés à partir d'un électrolyte de  $R=1/3$  sont assez semblables et ces courbes correspondent à la dissolution d'une seule phase (un seul palier).

Par ailleurs, les espèces électrochimiques impliqués dans la dissolution des revêtements déposés à partir de  $R=1/3$  à  $25^\circ\text{C}$  (largeur du pic de dissolution) sont très similaires ce qui signifie que leurs efficacités cathodiques sont assez constantes (quantité déposée/ quantité théorique), même si les oscillations des potentiels observées au cours de la croissance des revêtements à haute densité de courant ont été associées à des réactions cathodiques supplémentaires.

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

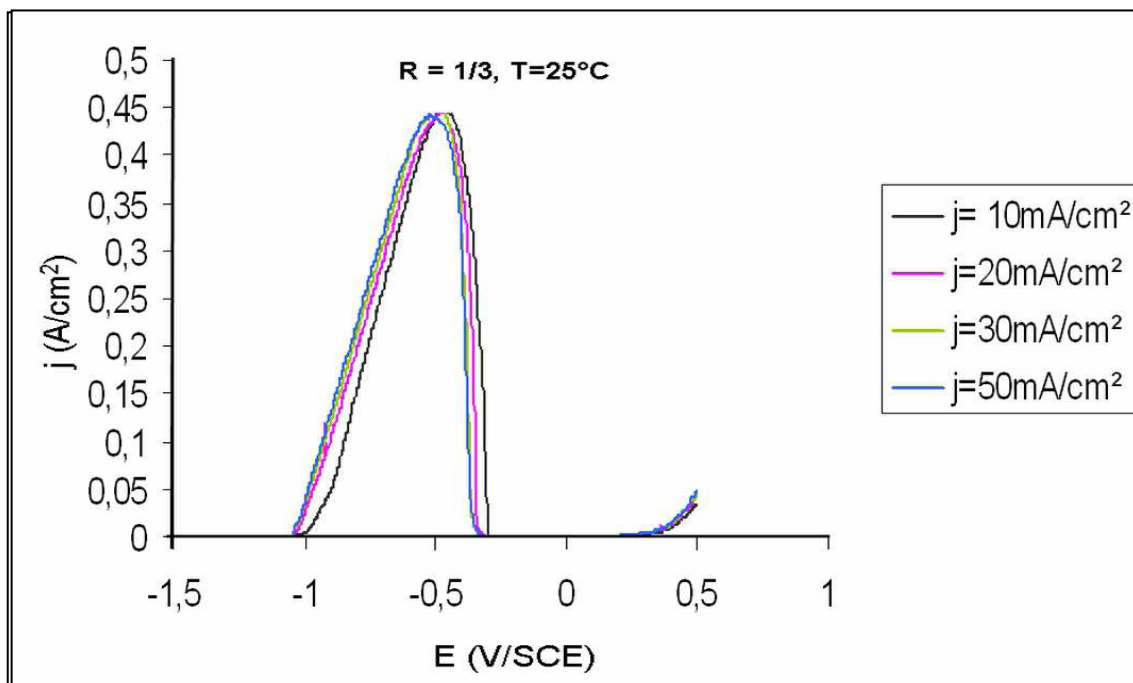


Fig. IV.5 : Dissolution anodique (ALSV) des dépôts Zn-Fe synthétisés pour  $R=1/3$  et  $T=25^\circ\text{C}$  déposés sur carbone vitreux.

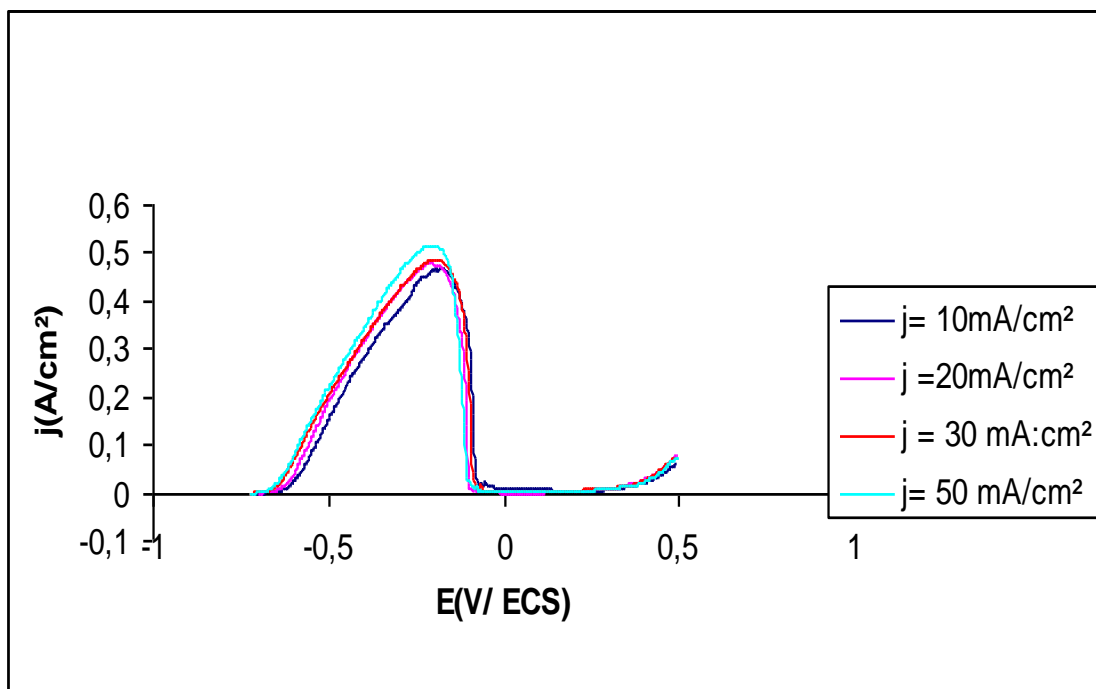


Fig. IV.6 : Dissolution anodique (ALSV) des dépôts Zn-Fe pour  $R=1/3$  et  $T=50^\circ\text{C}$ , déposés sur carbone vitreux.

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Les figures IV. 7, 8 montrent que le potentiel reste pratiquement stable au cours de la formation des alliages Zn-Fe.

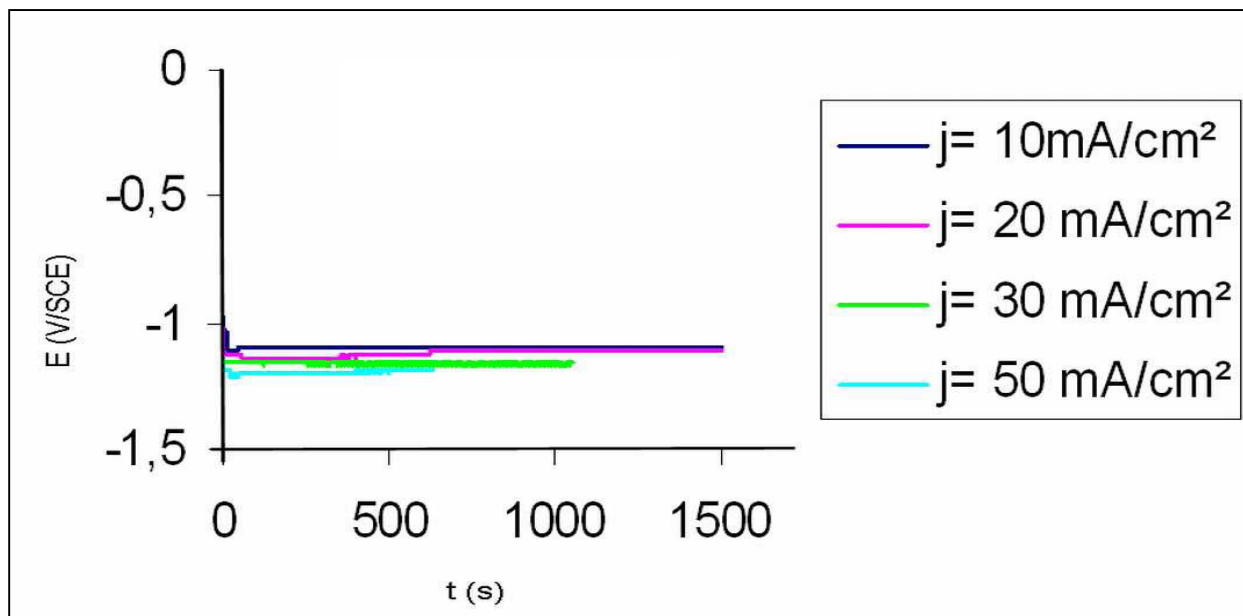


Fig. IV.7 Evolution du potentiel avec le temps durant la formation des alliages Zn-Fe à différentes densités de courant pour  $R=1/6$  et  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

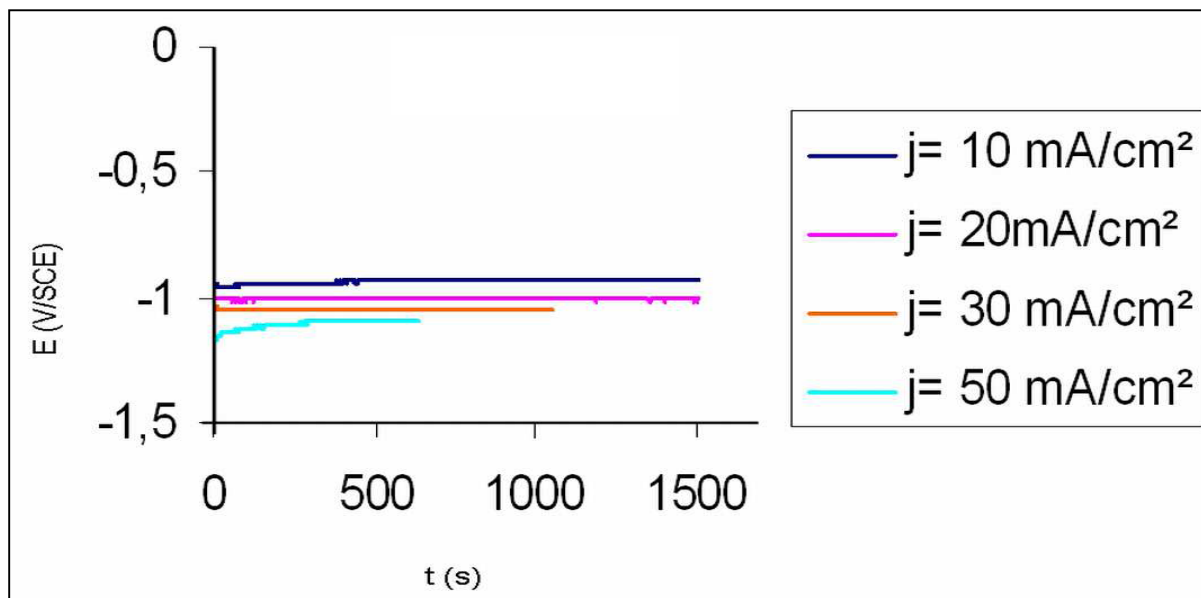


Fig. IV.8 : Evolution du potentiel avec le temps durant la formation des alliages à différentes densités de courant pour  $R=1/6$  et  $T=50^{\circ}\text{C}$ .

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Les figures IV.9 et IV.10 présentent les courbes de dissolution des revêtements effectués à différentes densités de courant dans des électrolytes de  $R= 1/6$ . A faibles densités de courant, les courbes présentent un seul pic de dissolution ce qui signifie que ces revêtements sont, principalement, monophasés.

Lorsque la densité de courant augmente un deuxième pic de dissolution devient prédominant, ce qui signifie qu'une seconde phase apparaît. Donc, à  $50 \text{ mA/cm}^2$ , la courbe de dissolution du revêtement pourrait être simulée en utilisant les courbes de Gauss, suggérant la présence de trois principales phases à haute densité de courant, comme cela a été signalé par Gomez [33].

Lorsque la teneur en fer augmente dans l'électrolyte, il semble que l'incorporation du fer devient plus facile, confirmant que la co-déposition zinc-fer est anormale dans un électrolyte chlorure.

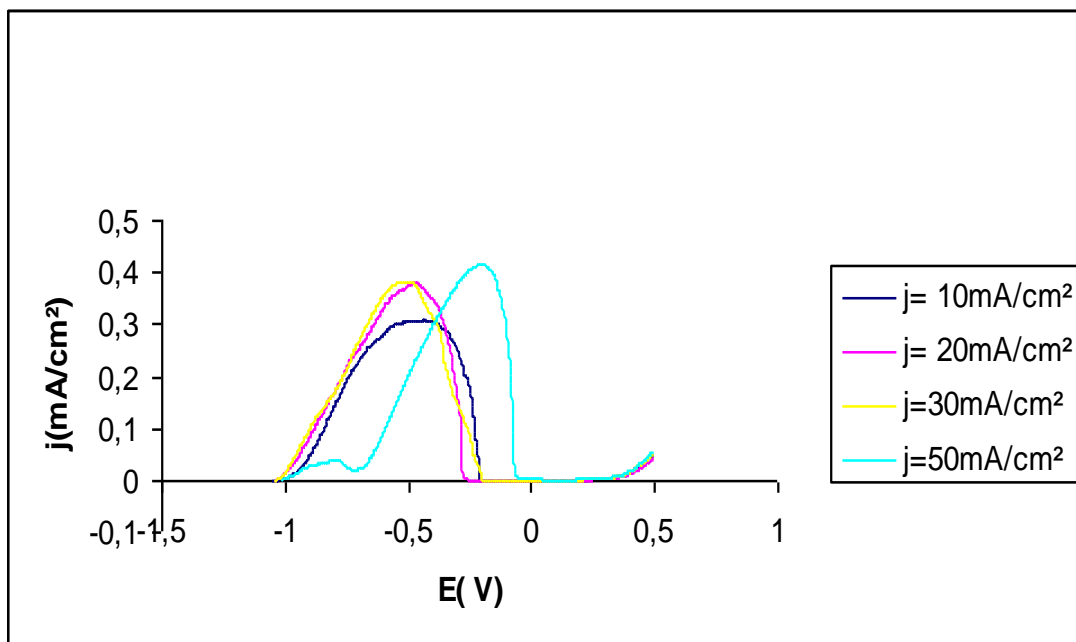


Fig. IV.9 : Dissolution anodique (ALSV) des dépôts Zn-Fe pour  $R=1/6$  et  $T=25^\circ\text{C}$  et déposés sur carbone vitreux.

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

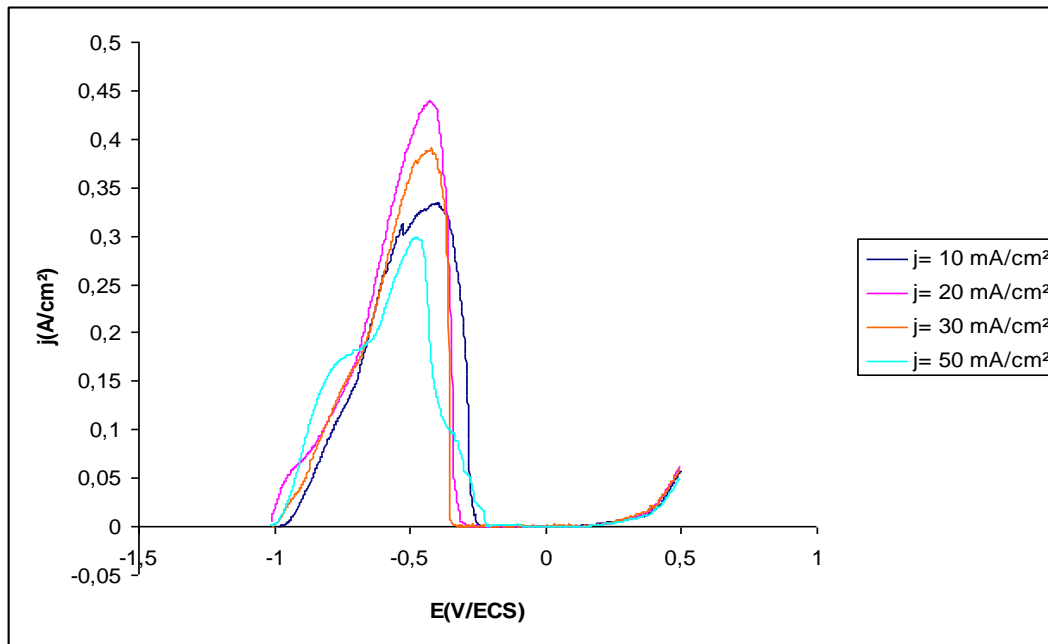


Fig. IV.10 : Dissolution anodique (ALSV) des dépôts Zn-Fe pour  $R=1/6$  et  $T=50^{\circ}\text{C}$  et déposés sur carbone vitreux.

### IV. 3 Etude des premiers stades d'électrodéposition de l'alliage Zn-Fe par la chronoampérométrie

La nucléation et croissance sont importantes dans le processus d'électrodéposition des métaux. La compétition entre la nucléation et la croissance détermine la granulométrie du métal déposé. L'apparence générale et la structure du dépôt sont déterminées par la forme de la croissance du cristal [34].

Le premier stade de la formation d'une nouvelle phase sur un substrat de nature différente de celle du dépôt est admis généralement par le processus de nucléation et croissance tridimensionnelle (3 D) et, également, par les réactions d'adsorption et la formation des systèmes à faible dimension, des cristallites localisés préférentiellement sur des surfaces inhomogènes [35].

Les transitoires  $I(t)$  ont été normalisées à  $I^2/I_{\text{max}}$  en fonction de  $t/t_{\text{max}}$  et ensuite comparées à celles prédites par la théorie bien connue de Sharifker et Hills [36].

Le tracés des courbes montre clairement par les figures IV.11, 13 que l'alliage Zn-Fe sur acier E24 suit une réponse théorique d'une nucléation instantanée. Les courbes retrouvées en traçant les transitoires  $I^2/I_{\text{m}}$  sont similaires à la courbe (a) du modèle de Sharifker et Hills, par contre les figures IV. 14,15 montrent que lorsque le potentiel varie de  $-1,17\text{V}$  à  $-1,22$  la nucléation évolue d'une nucléation instantanée à une nucléation progressive courbe (b) du modèle Sharifker et Hills.

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

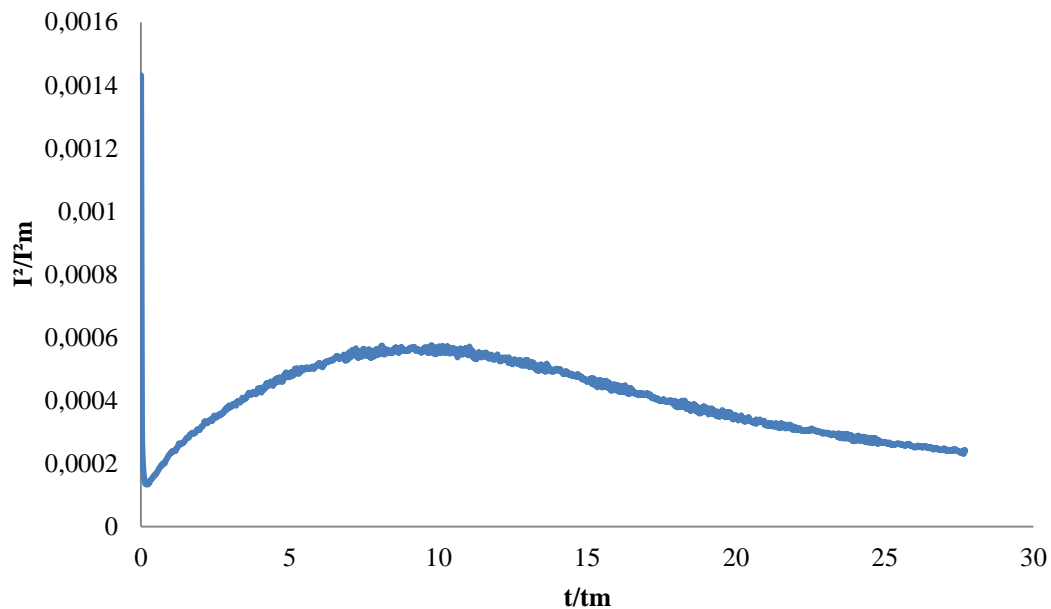


Fig. IV.11 : Fonction sans dimension  $I^2/I_m$  en fonction de  $t/t_m$  pour la formation du Zn-Fe  
 $R= 1/3$   $T=25^\circ\text{C}$  et à  $E= -1,175\text{V}$ .

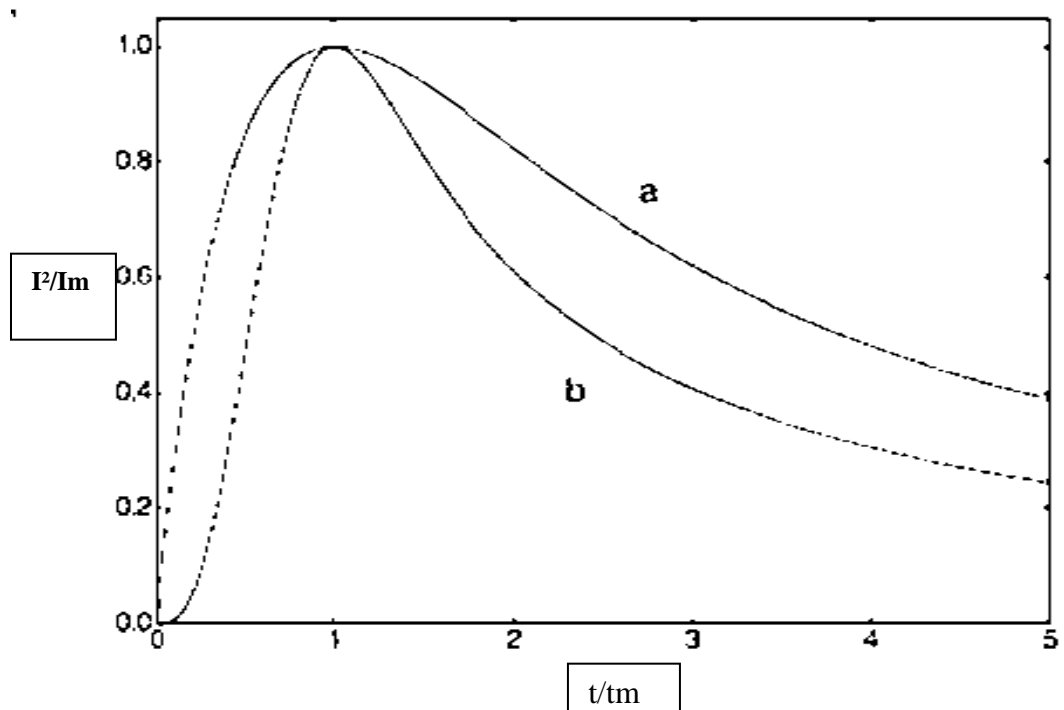


Fig. IV.12 : Modèles de Scharifker et Hills, fonctions sans dimension  $(I^2/I_{\max})= f(t/t_{\max})$   
pour une nucléation: a) Instantanée, b) Progressive.

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

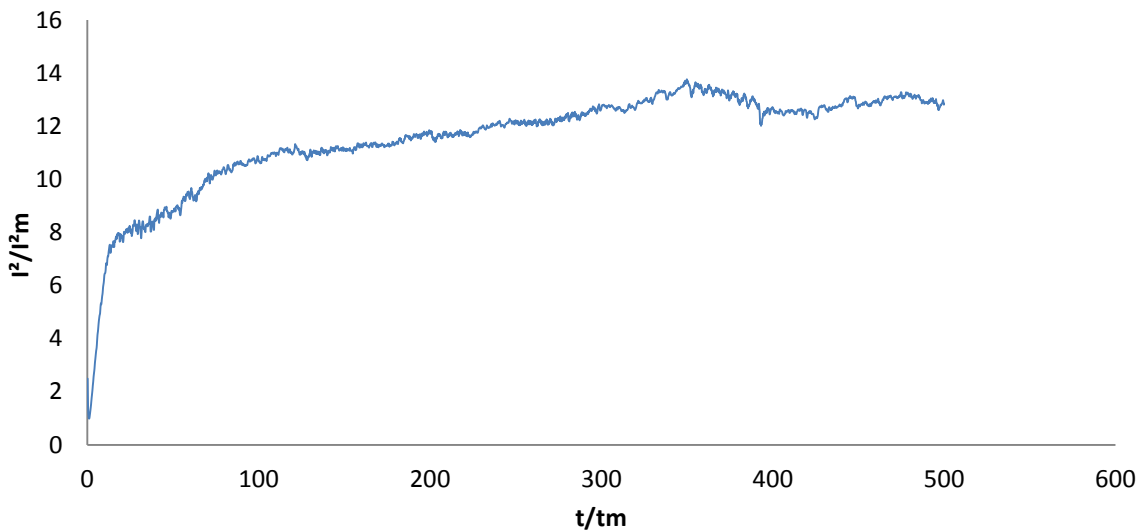


Fig. IV.13 : Fonction sans dimension  $I^2/Im$  en fonction de  $t/tm$  pour la formation du Zn-Fe  
 $R= 1/3$   $T=25^\circ\text{C}$  et à  $E= -1,17\text{V}$ .

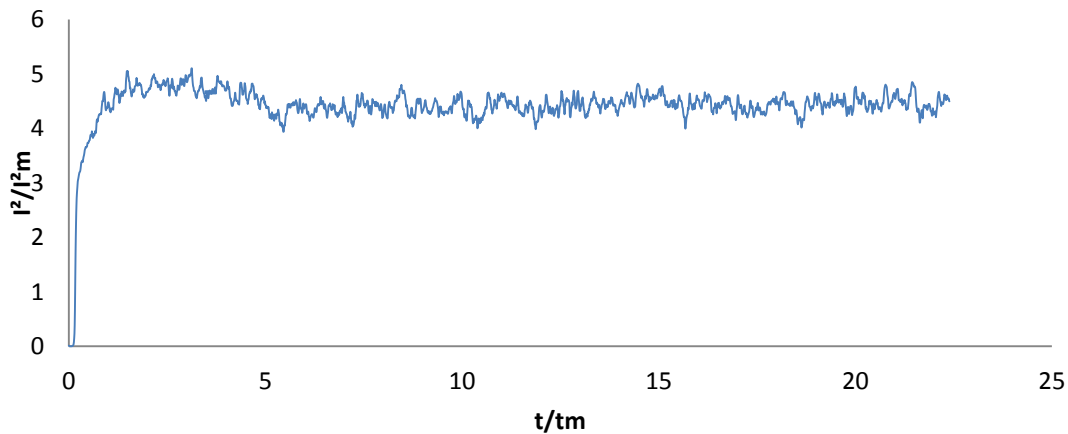
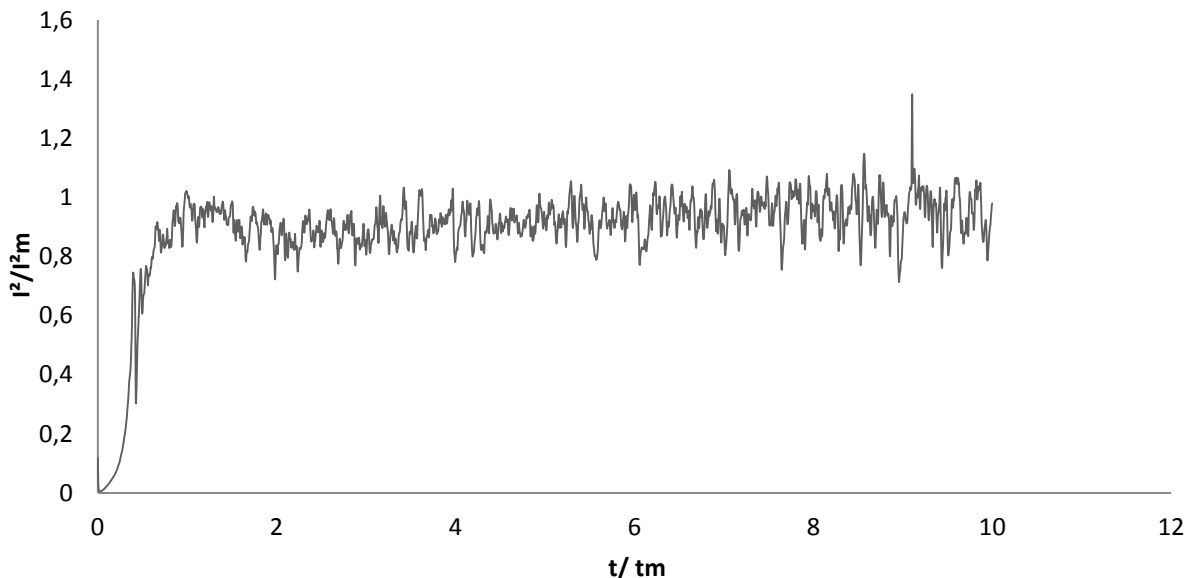


Fig. IV.14 : Fonction sans dimension  $I^2/Im$  en fonction de  $t/tm$  pour la formation du Zn-Fe  
 $R= 1/3$   $T=25^\circ\text{C}$  et à  $E= -1,22\text{V}$ .

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

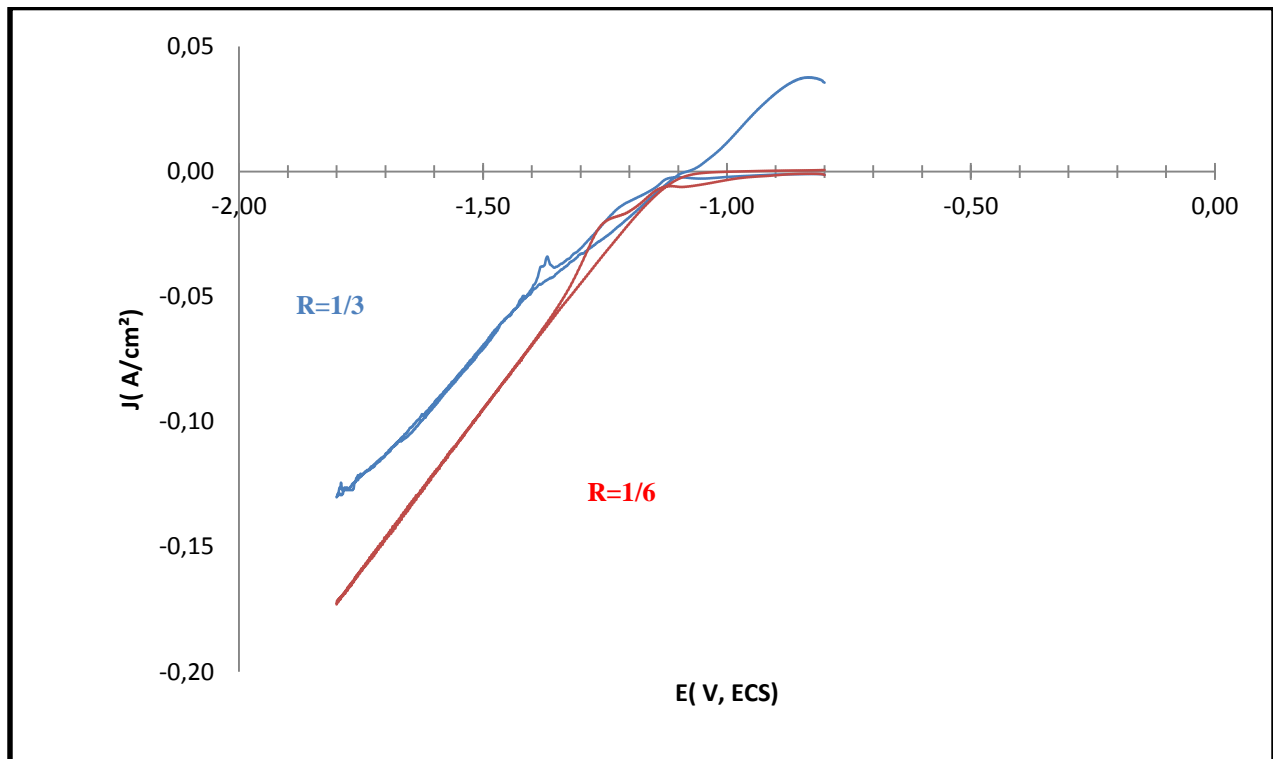


**Fig. IV.15 : Fonction sans dimension  $I^2/I_m$  en fonction de  $t/t_m$  pour la formation du Zn-Fe  $R= 1/3$   $T=25^\circ\text{C}$  et à  $E= -1,29\text{V}$ .**

### IV-5. Voltamétrie cyclique des électrolytes

Les figures IV.16 et IV.17 représentent les voltamogrammes effectués dans les électrolytes où le rapport en concentration est de 1/3 et 1/6 à différentes températures 25 et 50°C. On remarque un pic vers -1,1 V/ECS correspondant à la réduction conjointe des ions Zn et des ions du fer II aussi bien pour  $R=1/3$  que pour  $R=1/6$ . Lors du balayage retour, les réactions inverses s'effectuent. Un seul pic de dissolution vers -1V/ECS pour l'électrolyte  $R=1/3$  est observé. Il correspond à l'oxydation de la phase  $\eta$  Zn, solution solide de zinc. Les courbes aller et retour se croisent, ce qui indique un phénomène de nucléation croissance.

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

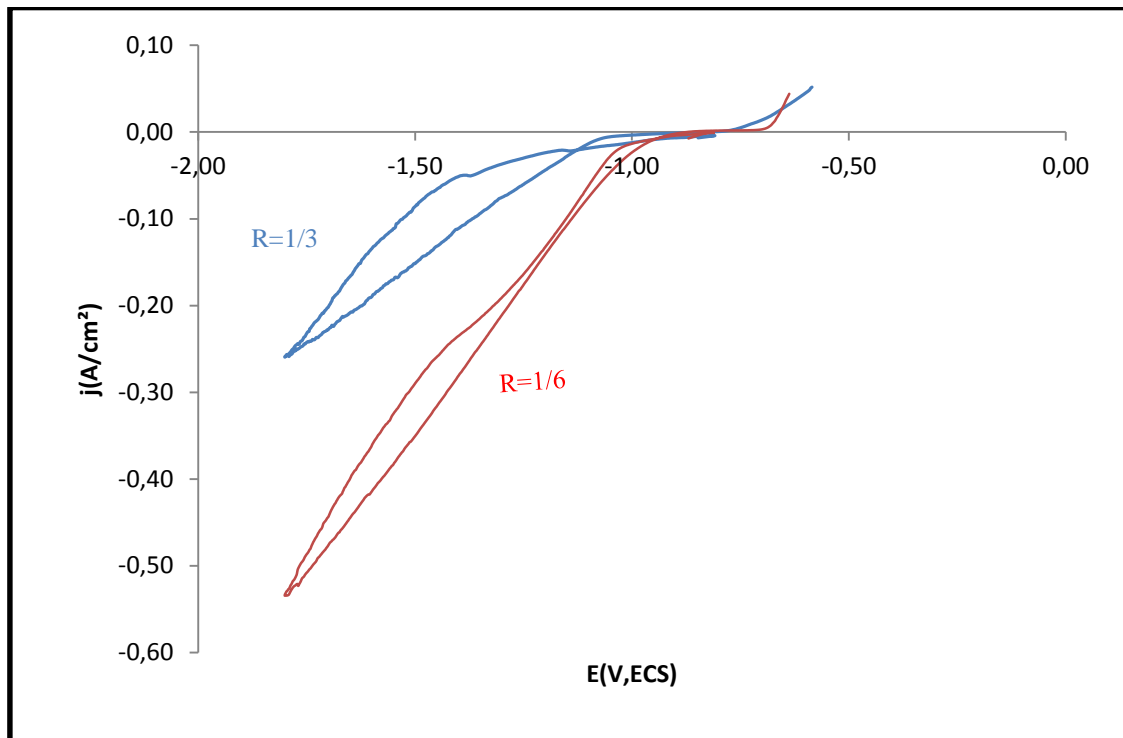


**Fig. IV.16 : Voltammogrammes des alliages Zn-Fe à 25°C.**

Electrolyte :  $\text{ZnCl}_2$  0.15 M,  $\text{FeCl}_2$  0.75 M, KCl 180g/L, acide borique 25g/L, 0.02 M acide L-ascorbique, brillanteur, 1g/L « Saccharine »,  $10^{-3}$  M « Glycérol ».

Par contre, dans le cas où la température s'élève à 50°C on observe une inhibition de la réduction des ions Zn et Fe dans l'électrolyte à  $R=1/3$ .

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE



**Fig. IV.17 : Voltammogrammes des alliages Zn-Fe à 50°C.**

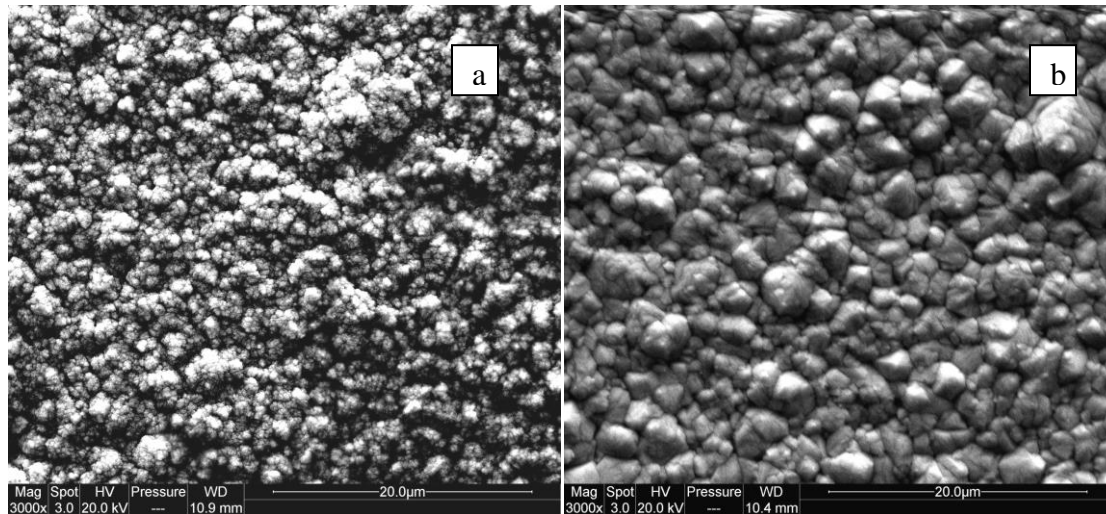
Electrolyte :  $\text{ZnCl}_2$  0.15 M,  $\text{FeCl}_2$  0.75 M, KCl 180g/L, acide borique 25g/L, 0.02 M acide L-ascorbique, brillanteur, 2 g/L « Saccharine »,  $10^{-3}$  M « Glycérol ».

### IV.6 Morphologique des alliages Zn-Fe

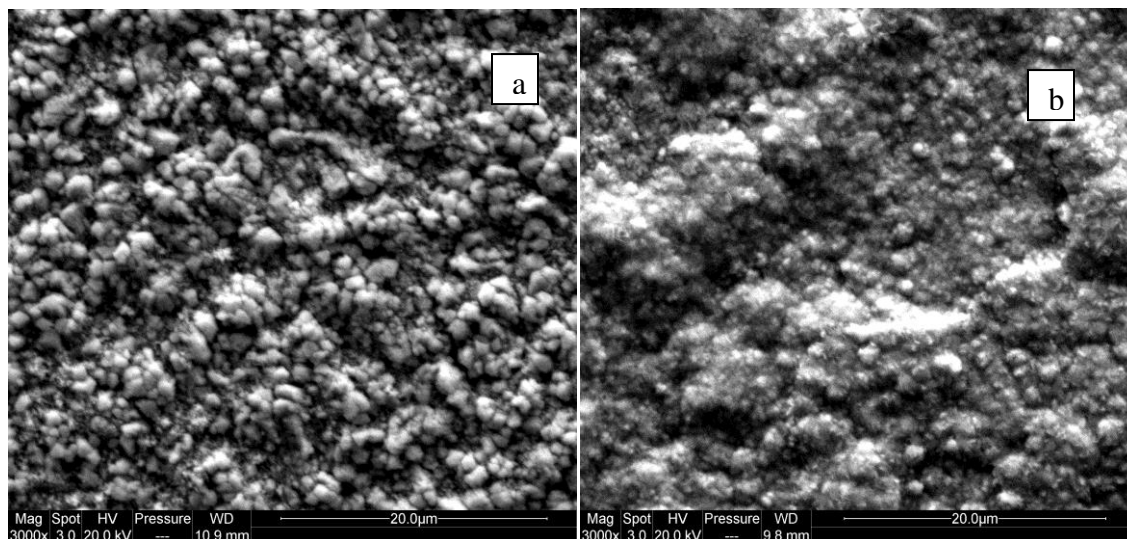
La morphologie des dépôts obtenus dans des conditions stationnaires a été caractérisée à l'aide des observations au MEB. Ces observations permettent d'étudier la topographie de surface et d'entrevoir les modes de co-déposition.

Les observations MEB pour R (1/3) montrent que l'élévation de la température de 25°C à 50°C entraîne un grossissement des cristaux. On remarque aussi que plus la densité de courant est grande et plus les cristaux sont fins.

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

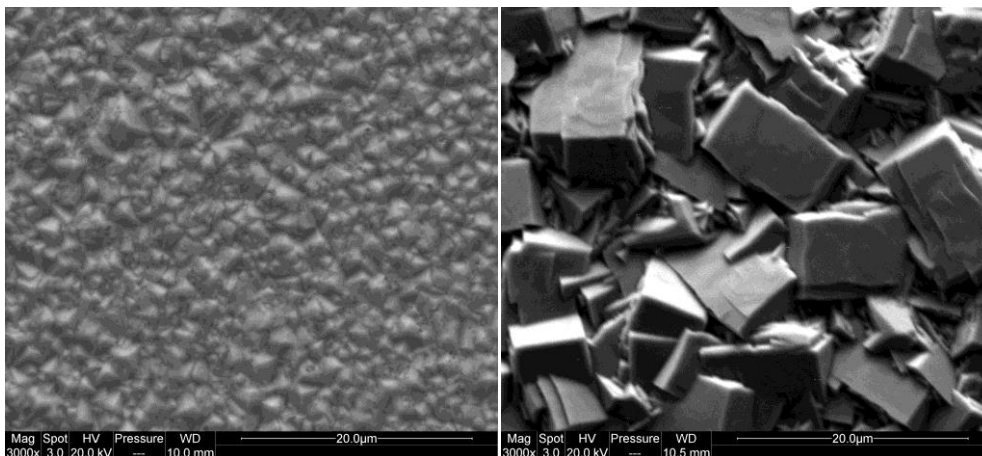


**Fig.IV.18 : Micrographies du dépôt Zn-Fe à T= 25°C , R= 1/3 a- j=10 mA/cm<sup>2</sup> , b- j = 20 mA/cm<sup>2</sup>. Grossissement X3000**

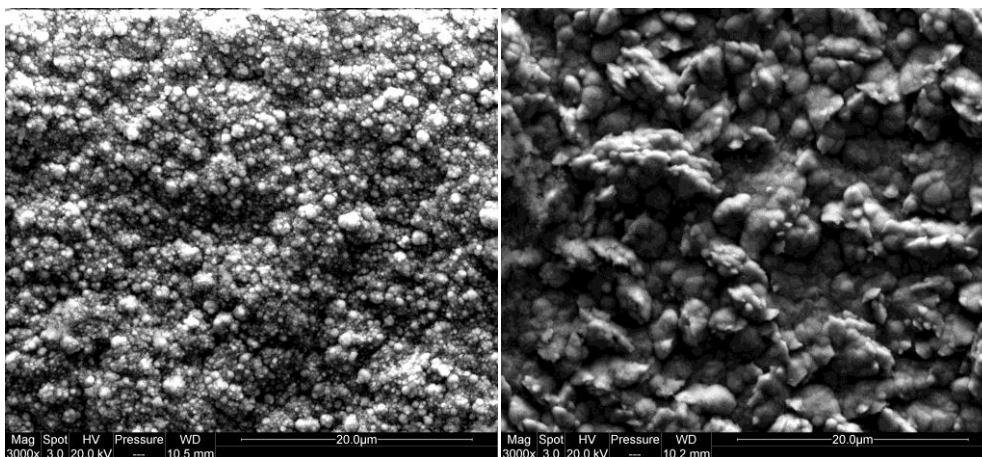


**Fig.IV.19 : Micrographies du dépôt Zn-Fe à T= 25°C , R= 1/3 a- j=30 mA/cm<sup>2</sup> , b- j = 50 mA/cm<sup>2</sup>. Grossissement X3000**

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE



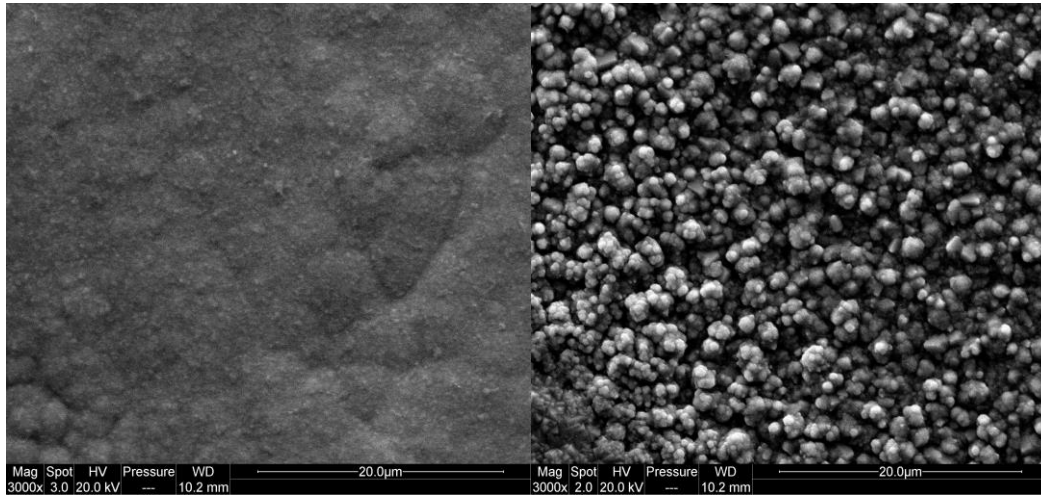
**Fig.IV.20 : Micrographies du dépôt Zn-Fe à  $T= 50^{\circ}\text{C}$  ,  $R= 1/3$  a-  $j=10 \text{ mA/cm}^2$  ,  
b-  $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ . Grossissement X3000.**



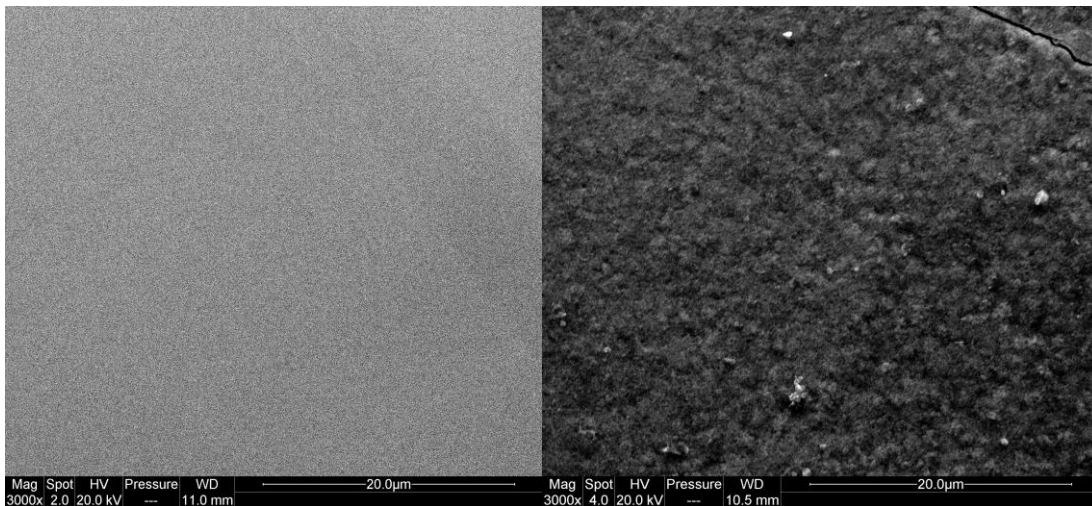
**Fig.IV.21 : Micrographies du dépôt Zn-Fe à  $T= 50^{\circ}\text{C}$  ,  $R= 1/3$  a-  $j=30 \text{ mA/cm}^2$  ,  
b-  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ . Grossissement X3000**

Pour le rapport 1/6, une morphologie de type pyramide est observée à base densité de courant, évoluant lorsque la densité augmente vers une morphologie de type nodulaire. Cette évolution est reliée à l'évolution de la composition des alliages avec la densité de courant. Par ailleurs, les dépôts présentent une morphologie très fine mais pour toutes les densités de courant explorées, un réseau de fissures plus ou moins bien marqué est détecté. L'apparition de ce réseau de fissures est probablement liée aux fortes teneurs en fer qui induisent alors de fortes contraintes internes de croissance du film.

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE



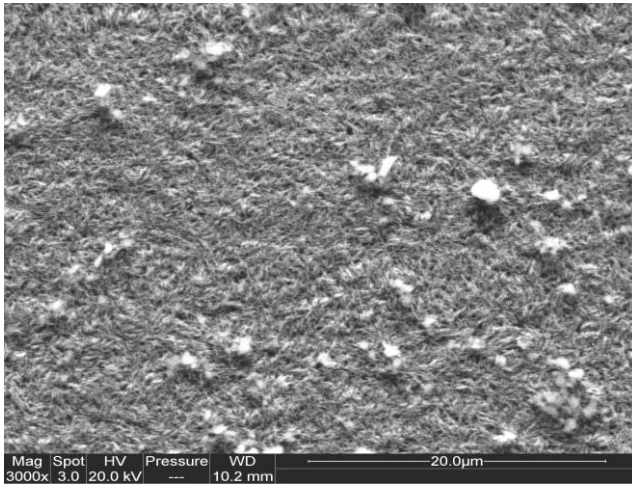
**Fig.IV.22 : Micrographies du dépôt Zn-Fe à T= 25°C , R= 1/6 a- j=10 mA/cm<sup>2</sup> , b- j = 20 mA/cm<sup>2</sup>. Grossissement X3000**



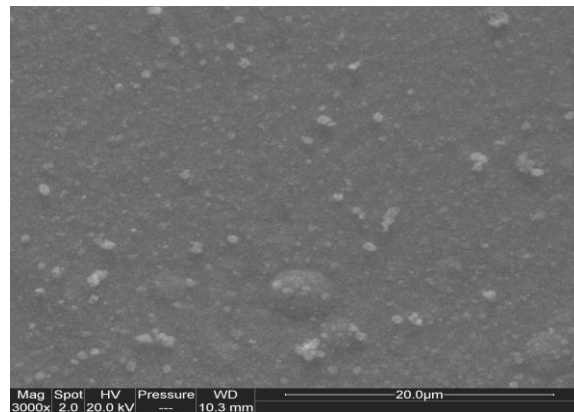
**Fig.IV.23 : Micrographies du dépôt Zn-Fe à T= 25°C , R= 1/6 a- j=30 mA/cm<sup>2</sup> , b- j = 50 mA/cm<sup>2</sup>. Grossissement X3000**

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

---

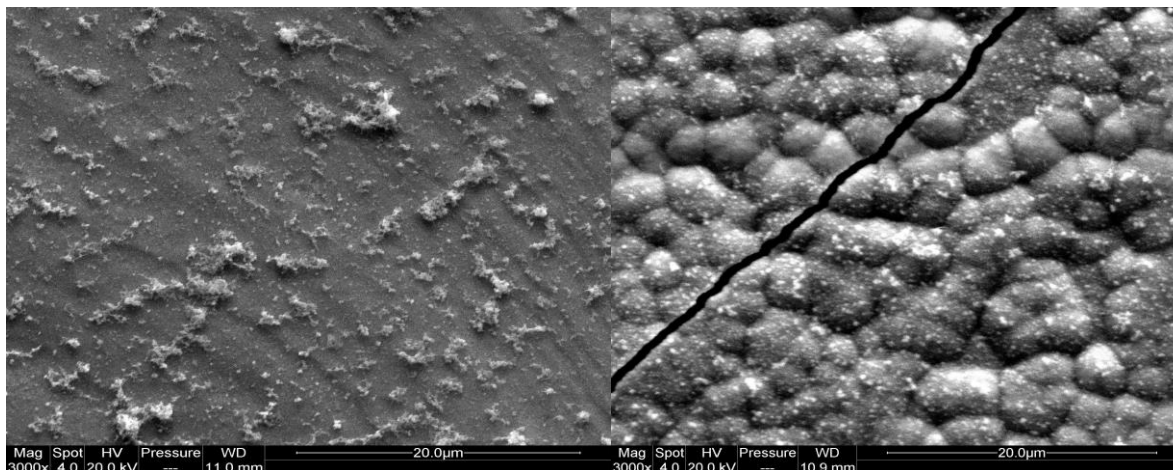


**Fig.IV.24 : Micrographie du dépôt Zn-Fe à T= 50°C , R= 1/6 j=10 mA/cm<sup>2</sup>. Grossissement X3000**



**Fig.IV.25 : Micrographie du dépôt Zn-Fe à T= 50°C , R= 1/6, j=20 mA/cm<sup>2</sup>. Grossissement X3000**

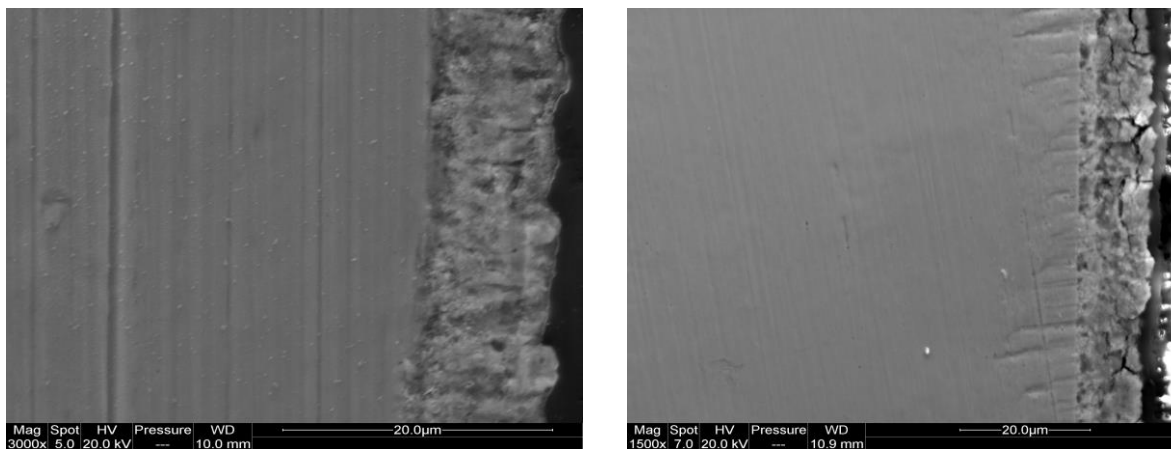
## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE



**Fig.IV.26 : Micrographies du dépôt Zn-Fe à  $T= 50^{\circ}\text{C}$  ,  $R= 1/6$  a-  $j=30 \text{ mA/cm}^2$  ,  
b-  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ . Grossissement X3000**

Les figures IV. 27 et IV. 28 présentent les observations au MEB en coupe transversale des dépôts respectivement synthétisés à  $R=1/3$  et  $R=1/6$  et à des densités de courant  $20 \text{ mA/cm}^2$ .

Les revêtements obtenus à partir des bains ou  $R=1/3$  présentent des épaisseurs régulières et semblent être assez homogènes.



**Fig.IV.27 : Micrographies du dépôt Zn-Fe en coupe transversale,  $R= 1/3$   $j=20 \text{ mA/cm}^2$  ,  
a-  $T=25^{\circ}\text{C}$ , b-  $T=50^{\circ}\text{C}$ . Grossissement X3000**

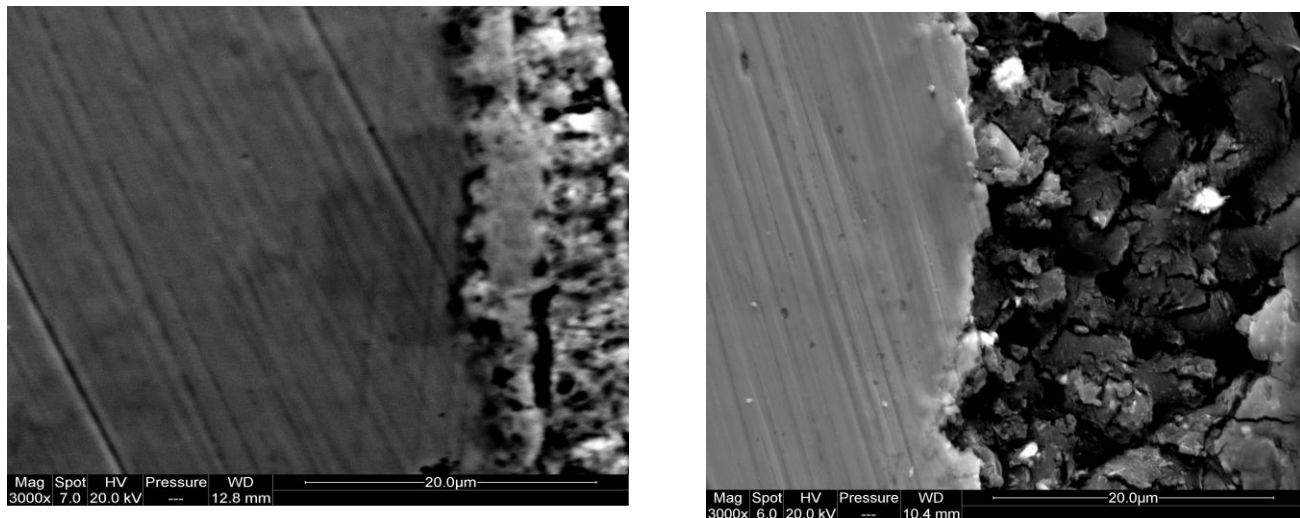
Les épaisseurs des revêtements mesurés selon les observations de section sont en bonne concordance avec les valeurs souhaitées. Ainsi l'efficacité cathodique est très élevée dans le bain où  $R=1/3$  comme précédemment observée à partir des techniques de dissolution anodique

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

linéaire. Par ailleurs les revêtements élaborés à 25°C sont composés d'une couche interne dense et d'une couche externe qui présente de nombreux défauts comme des pores et des cavités.

Lorsque la température augmente on remarque que les revêtements sont plus homogènes et uniformes dans l'épaisseur.

L'élévation de la température favorise le dépôt de zinc [21]. L'incorporation du fer semble diminuer la qualité du dépôt, essentiellement, due à des modifications de la morphologie [37].



**Fig.IV.28 : Micrographies du dépôt Zn-Fe en coupe transversale R= 1/6 j=20 mA/cm<sup>2</sup> ,a- T= 25°C, b- T = 50°C. Grossissement X3000**

La figure IV.28 présente les observations au MEB en coupe transversale des revêtements réalisés à 20 mA/cm<sup>2</sup> dans l'électrolyte R=1/6. Comme la teneur en fer est élevée dans l'électrolyte, cela favorise alors l'incorporation du fer dans le revêtement de zinc. Les revêtements réalisés à 25°C présentent différents défauts, comme les pores et les fissures. Ces défauts sont, probablement, liés à la réaction de dégagement d'hydrogène qui est amplifiée en cas d'incorporation élevée du fer.

A 50°C, les dépôts obtenus présentent des porosités importantes et la forme du revêtement est complètement modifiée.

La qualité des revêtements n'est pas conservée lorsque la température augmente, probablement due au fait que l'activation de la réaction d'évolution d'hydrogène avec l'augmentation de la teneur en fer conduit à une profonde modification de la chimie locale de l'électrolyte à l'interface substrat/ solution.

A partir des résultats précédents, les meilleures conditions de dépôt en ce qui concerne les caractérisations morphologiques sont les bains électrolytiques ayant le rapport métallique R=1/3 et avec une température de 25°C ou 50°C. Dans ce dernier cas, il semble que la capacité diminue par formation du réseau de fissures notamment aux plus fortes densités de courant.

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

### IV.7 Microstructure des alliages Zn-Fe

Les spectres de diffractions des rayons X des alliages Zn-Fe électrodéposés aux ratios  $R=1/3$  et  $R=1/6$  dans l'intervalle de densités de courant de  $10 - 50 \text{ mA/cm}^2$  et au températures de  $25$  et  $50^\circ\text{C}$  sont présentées dans les figures IV. 29 – 40.

Tous les revêtements obtenus aux faibles densités de courant sont composés d'un mélange de zinc pur (hc)-zinc, une phase  $\eta\text{-Zn(-Fe)}$  (riche en zinc) et la phase  $\text{FeZn}_{13}$  (phase  $\zeta$ ) qui a une teneur en fer d'environ 5-6 poids [38, 39].

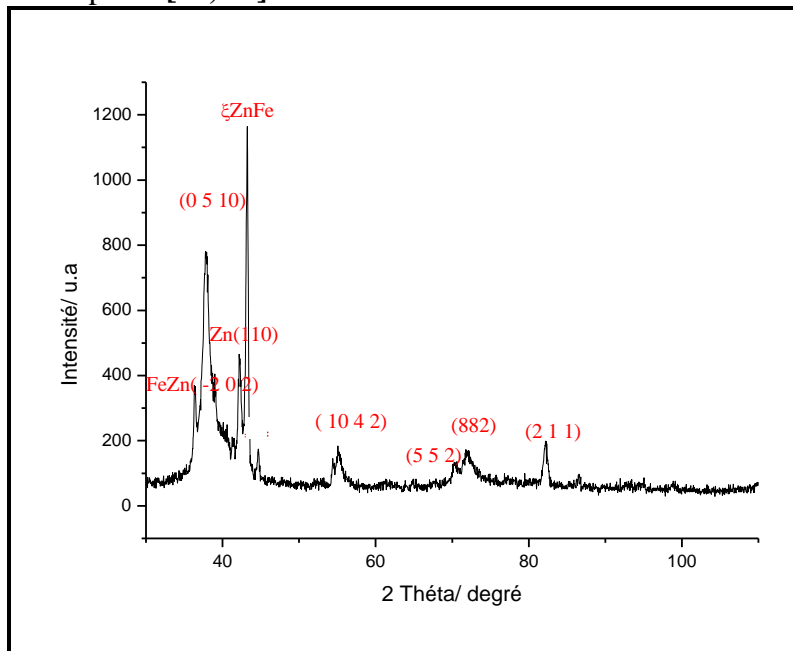


Fig. IV.29 : Diffractogrammes des rayons X de l' alliage Zn-Fe,  $R=1/3$ ,  $j=10 \text{ mA/cm}^2$  et  $T=25^\circ\text{C}$ .

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

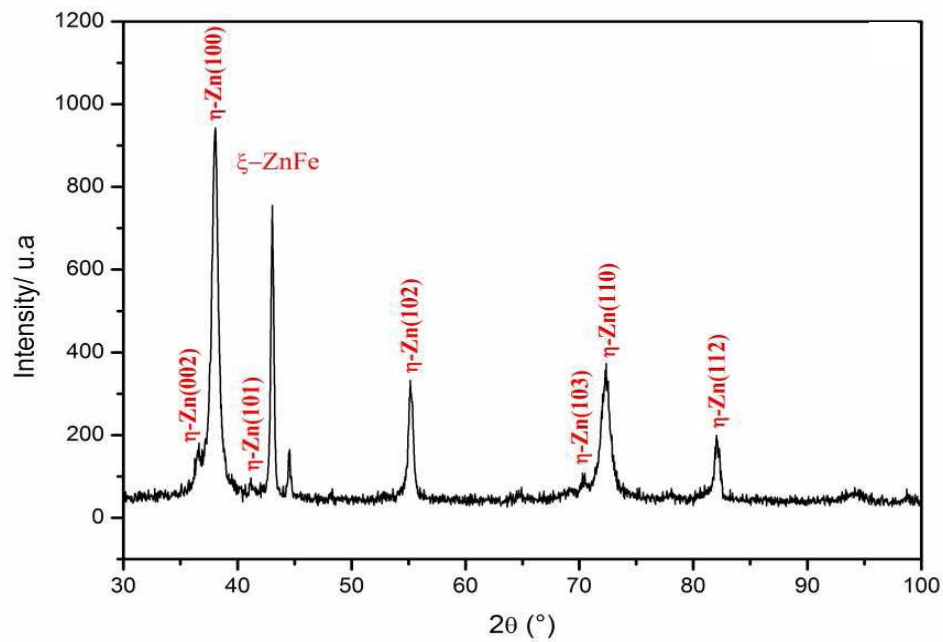


Fig. IV.30 : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe,  $R = 1/3$ ,  $j = 20 \text{ mA/ cm}^2$  et  $T = 25^\circ \text{C}$ .

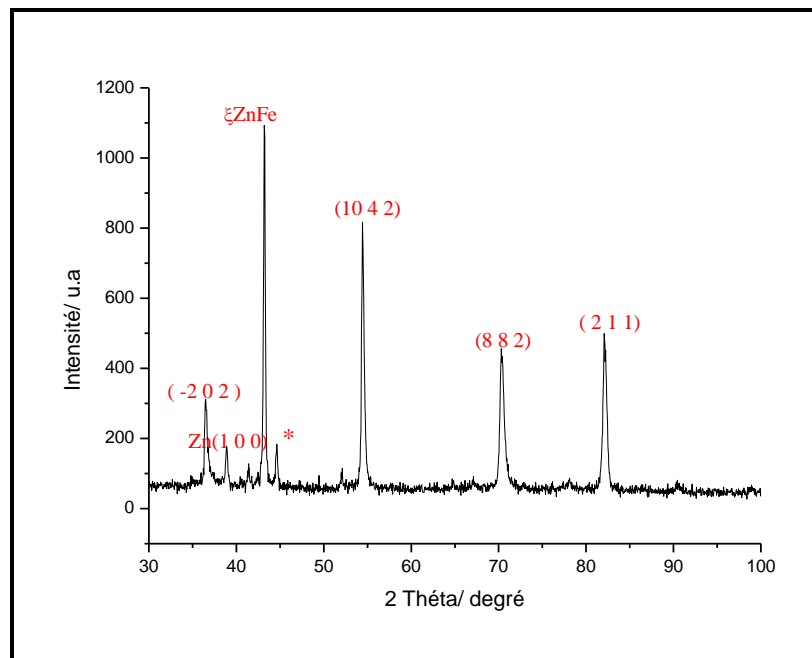


Fig. IV.31 : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe,  $R = 1/3$ ,  $j = 30 \text{ mA/ cm}^2$  et  $T = 25^\circ \text{C}$ .

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

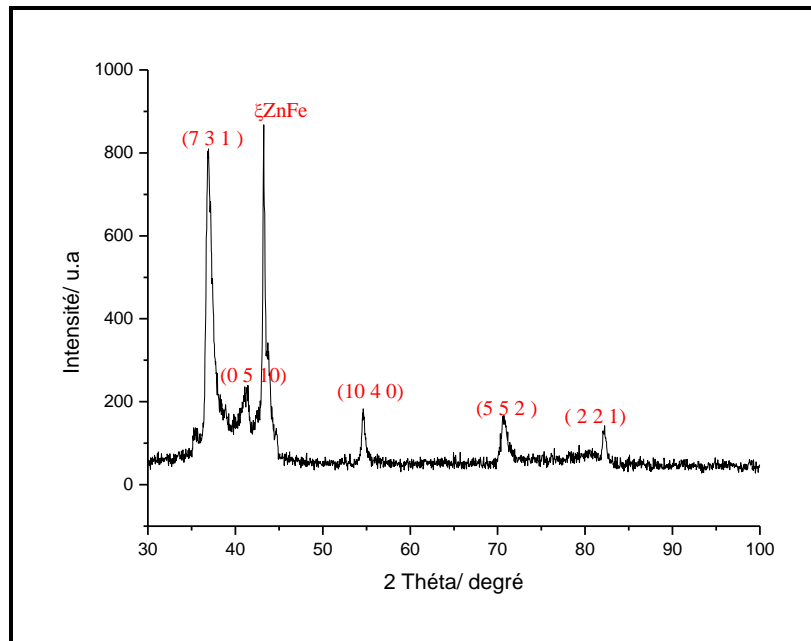


Fig. IV.32 : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe,  $R = 1/3$ ,  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$  et  $T = 25^\circ\text{C}$ .

L'incorporation du fer conduit à un alliage biphasé correspondant à un mélange de Zn et d'une phase Zn-Fe. Pour les électrolytes où la concentration du fer est supérieure, la présence de phases est sur brillante. L'incorporation du fer est renforcée lorsque la concentration en fer dans le bain est plus grande que celle du zinc.

Par ailleurs, il semble que l'augmentation de la température conduit à un effet néfaste sur le fer, essentiellement, pour les revêtements effectués à  $R = 1/6$ . La structure du revêtement change complètement probablement due à une modification dans le mécanisme de nucléation et la croissance (figure IV. 39, 40).

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

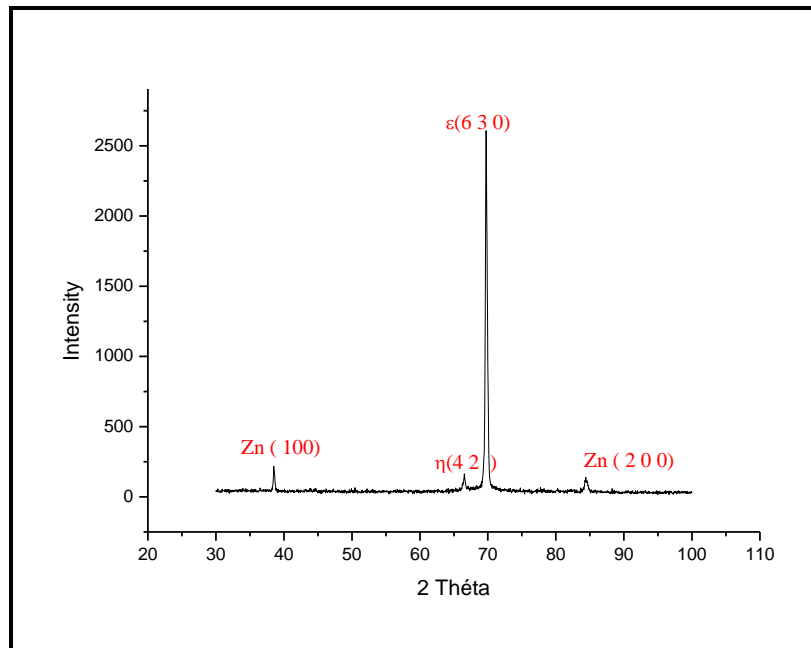


Fig. IV.33 : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe,  $R=1/3$ ,  $j=10 \text{ mA/cm}^2$  et  $T=50^\circ\text{C}$ .

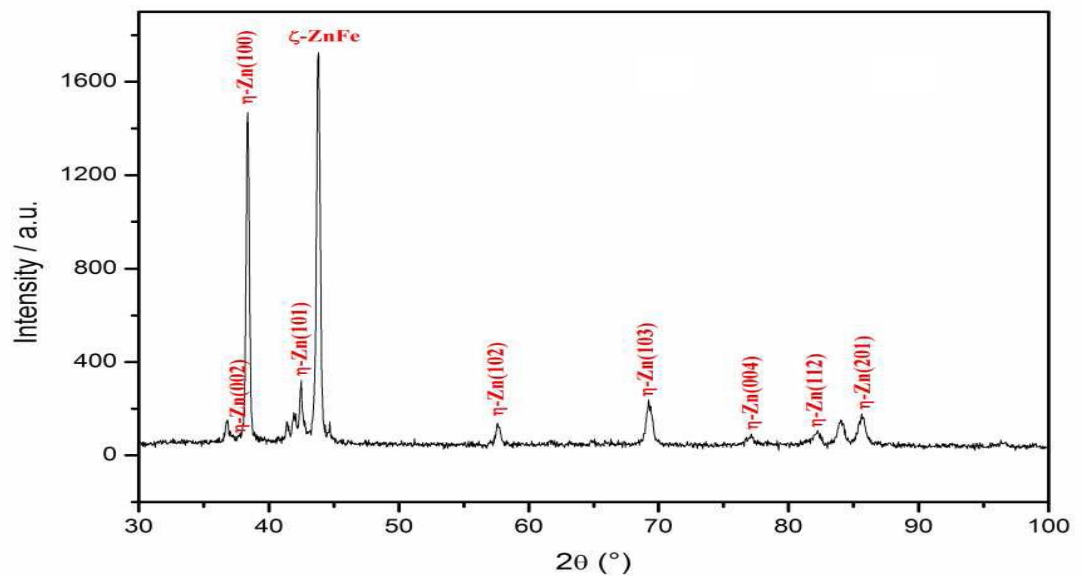


Fig. IV.34 : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe,  $R=1/3$ ,  $j=20 \text{ mA/cm}^2$  et  $T=50^\circ\text{C}$ .

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

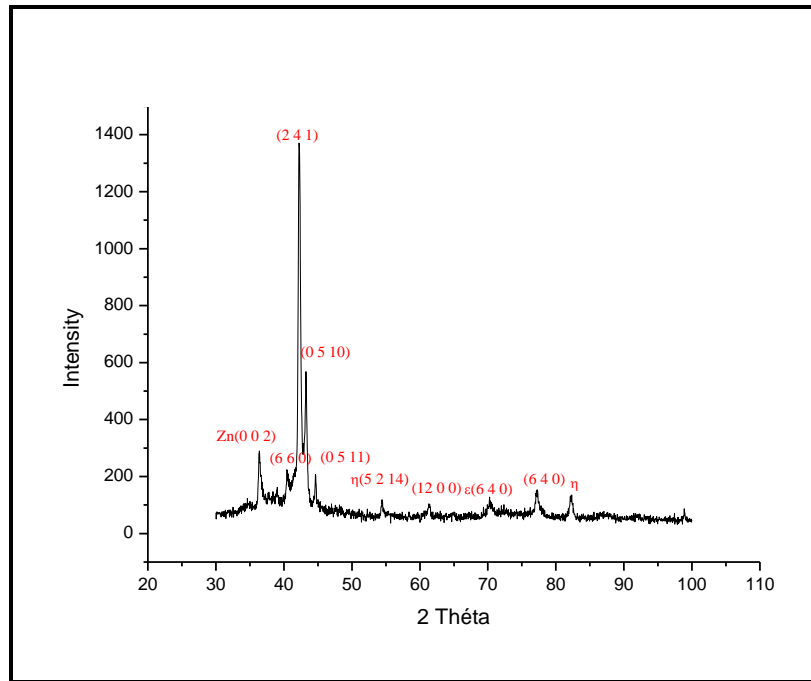


Fig. IV.35 : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe,  $R=1/3$ ,  $j= 30 \text{ mA/ cm}^2$  et  $T=50^\circ\text{C}$ .

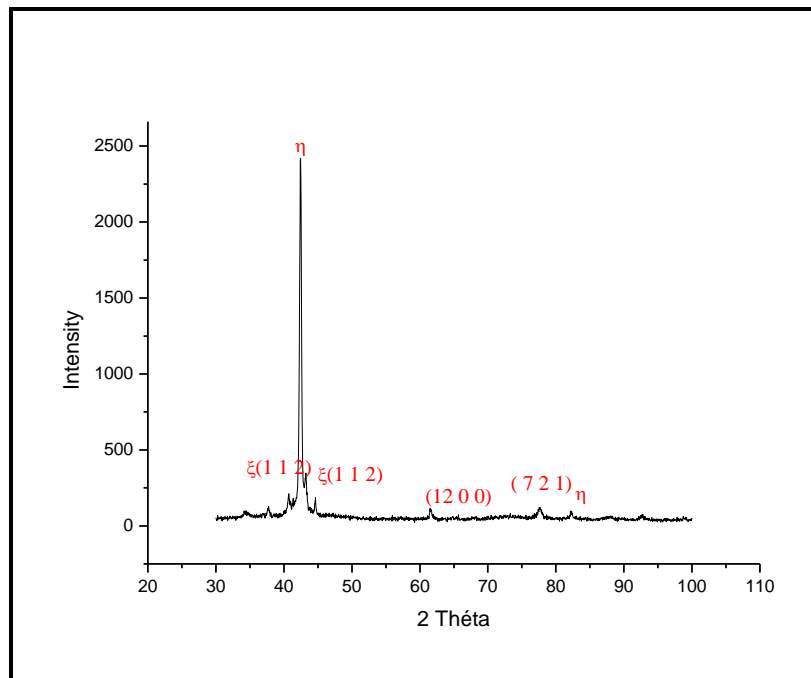


Fig. IV.36 : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-,  $R=1/3$ ,  $j= 50 \text{ mA/ cm}^2$  et  $T=50^\circ\text{C}$ .

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

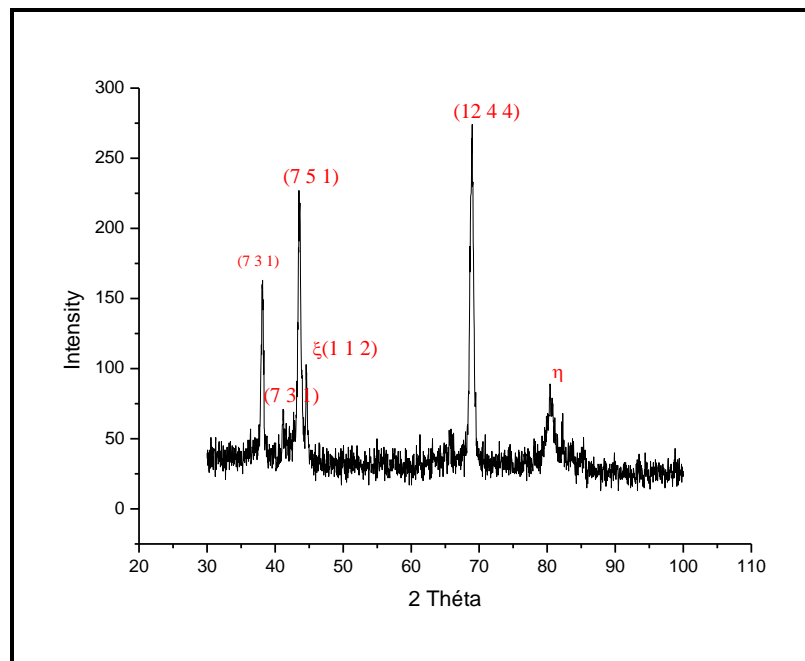


Fig. IV.37 : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe, R=1/6, j= 10 mA/ cm<sup>2</sup> et T=25°C.

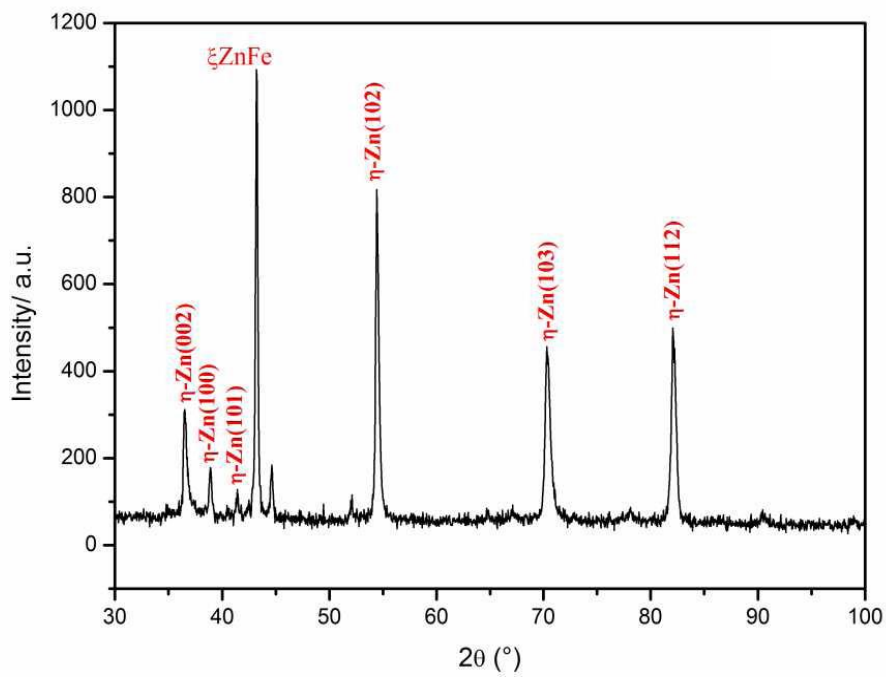


Fig. IV.38 : Diffractogrammes des rayons X d'un alliage Zn-Fe, R=1/6, j= 20 mA/ cm<sup>2</sup> et T=25°C.

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

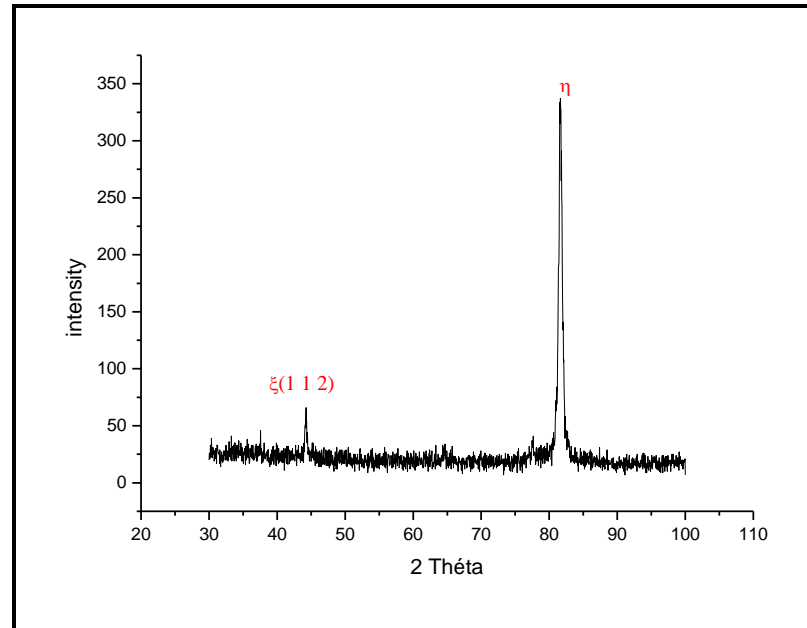


Fig. IV.39 : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe, R=1/6,  $j= 10\text{ mA/ cm}^2$  et  $T=50^\circ\text{C}$ .

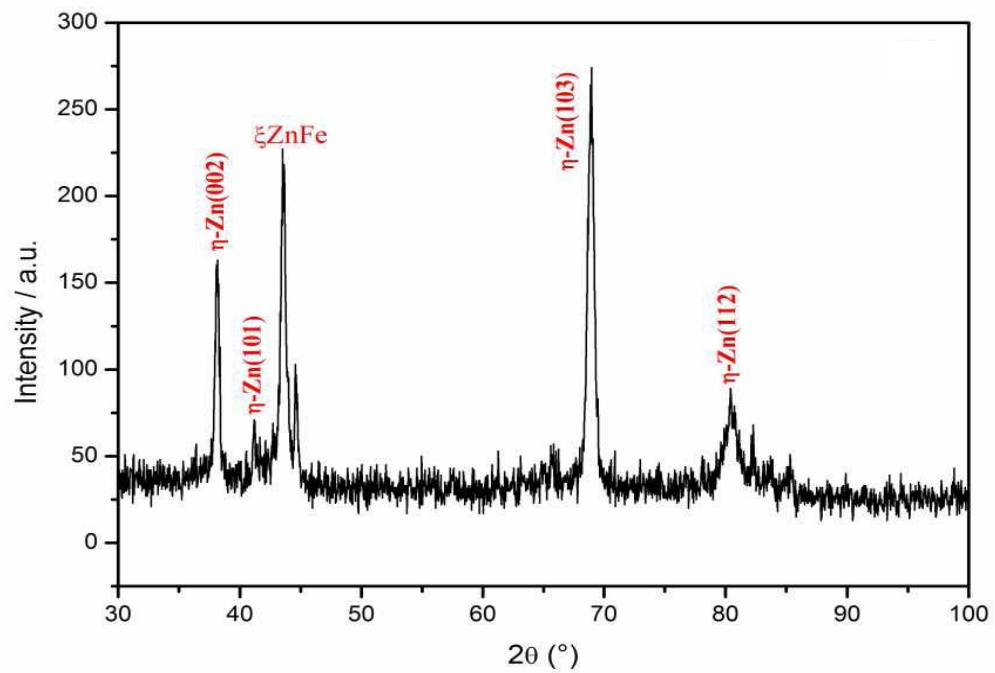


Fig. IV.40 : Diffractogrammes des rayons X de l'alliage Zn-Fe, R=1/6,  $j= 20\text{ mA/ cm}^2$  et  $T=50^\circ\text{C}$ .

## **CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE**

---

Nous pouvons souligner que les concentrations élevées en fer dans le bain (le ratio  $R=1/6$ ) ont un impact direct sur la morphologie et la structure des dépôts de Zn-Fe. L'élévation de la température de 25°C à 50°C favorise la formation d'un dépôt à structure dominante (figure IV.36-40). Il apparaît, également, que l'élévation de la densité de courant affine les cristaux. Le même phénomène est observé lors du passage du rapport 1/3 à 1/6.

### **Conclusion**

La dissolution anodique des revêtements électrodéposés par la méthode ALSV a permis de conclure que les dépôts formés pour  $R=1/3$  sont assez uniformes et surtout monophasés, tandis que pour  $R=1/6$ , ils sont biphasés.

L'électrodéposition de l'alliage Zn-Fe se produit via une nucléation multiple en 3D de type instantanée avec une croissance contrôlée par la diffusion.

Les observations au microscope électronique à balayage confirment que les dépôts sont plus réguliers et homogènes en épaisseur dans le cas du rapport  $R=1/3$  contrairement à  $R=1/6$ .

L'élévation de la température permet d'améliorer légèrement la morphologie du revêtement limitant la densité de défauts (pores, fissures....) dans le cas des revêtements déposés dans l'électrolyte  $R=1/3$  même si les fissures restent présentes.

Par contre, pour les électrolytes à concentration élevée en fer, l'élévation de la température entraîne la formation de dépôts éclatés.

L'analyse par DRX montre la présence des phases  $\zeta$ -Zn-Fe et  $\eta$ -Zn ce qui est en corrélation avec les résultats déduits de la ALSV.

Ainsi, l'étude de l'effet des différents paramètres d'électrodéposition a permis de définir les conditions favorables aux dépôts monophasés, denses et homogènes.

## **CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE**

---

### **Références bibliographiques**

- [1] -E. Budveski, G.Staikov, W.J. Lorenz. *Electrochim. Acta*, 45, (2000), 4047.
- [2] B. Scharifker, G. Hills. *Electrochim. Acta*, 28, (1983), 879.
- [3] B.R. Scharifker, J. Mostany. *J. Electroanal. Chem*, 177, ( 1984), 13.
- [4] B.R. Scharifker. *J. Electroanal. Chem*, 458, (1998), 253.
- [5] C. Savall, C. Rebere, D. Sylla, M. Gadouleau, Ph. Refait, J. Creus. *Mater. Sci. Eng. A*, 430, (2006), , 165.
- [6] -Z. Zhang, W.H. Leng, H.B. Shao, J.Q Zhang, J.M. Wang, C.N. Cao. *J. Electroanal Chem*, 516, (2001), 127.
- [7] Z.N. Yang, Z. Zhang, J.D. Zhang. *Surf. Coat. Techno*, 200. (2006), 4810.
- [8] N. Lebozec, N. Blandin, D. Thierry. *Mater. Corros*, 59, (2008), 889.
- [9] J.J. Suñol, J.J. Fort. *Int. Rev. Phys*, 2, (2008), 31.
- [10] M. Rezaee Rokn-Abadi M. Behdani, H. Arabshahi, N. Hosseini. *Int. Rev. Phys*, 32, (2009), 219.
- [11] M. Ferhat. *Int. Rev. Phys*, 3, (2009), 190.
- [12] M. Zadam, J. A. Adamczyk, A. Tricoteaux, N. Horny, P. Y. Jouan, M. A. Djouadi, M. Y. Debili. *Int. Rev.Phys*, 2, (2008), 426.
- [13] V. Narasimhamurthy, B.S. Sheshadri. *Plat. Surf. Finish*, 83, (1996), 75.
- [14] J. Bajat, V.B. Miskovic-Stankovic, M.D. Maksimovic, D.M. Drazic, S. Zec. *J. Serb. Chem. Soc*, 69, (2004), 807.
- [15] A. Brenner, *Electrodeposition of alloys, principle and practice*, Academic press, New York, 2, (1963), 194.
- [16] M.J. Nicol, H.I. Philippe. *J. Electroanal Che*, 70,.( 1976), 233.
- [17] R. Fratesi, G. Roventi, G. Giuliani, C.R. Tomachuk. *J.Appl. Electrochem*, 27, (1997), 1088.
- [18] K.R. Baldwin, C.J.E Smith, M.J. Robinson. *Trans, Inst. Metal Finish*, 72, (1994), 79.

## **CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE**

---

- [19] S.L. Diaz, O.U. Mattos, O.E. Barcia, F.J. Fabri Miranda. *Electrochim. Acta*, 47, (2002), 4091.
- [20] I. H. Karahan. *J. Mater. Sci*, 42, (2007), 10160.
- [21] T. Adaniya, T. Hara, M. Sagiya, T. Homa, T. Watanabe. *Plat. Surf. Finish*, 72, (1985), 52.
- [22] S.S. Abd El Rehim, M. Emad, M. Khaled, M. Fettouhi, J. Shirokoff., *Trans, Inst. Metal Finish*, 79, (2001), 95.
- [23] E. Gomez, E. Pelaez, E. Valles. *J. Electroanal Chem*, 469, (1999), 139.
- [24] S. Swathirayan, *J. Electroanal Chem*, 221, (1987), 211.
- [25] V.D. Jovic, R.M. Zejnilovic, A.R. Despic, J.S. Stevanovic. *J. Appl. Electrochem*, 18, ( 1988), 511.
- [26] C.J. Lan, W.Y. Liu, S.T. Ke, T.S. Chin. *Surf. Coat. Technol*, 201, (2006), 3103.
- [27] K.Y. Sasaki, J.B. Talbot. *J. Electrochem. Soc*, 142, (1995), 775.
- [28] N. Zech, E.J. Podlaha, D. Landolt. *J. Electrochem. Soc*, 146, (1999), 2892.
- [29] N. Zech, E.J. Podlaha, D. Landolt. *J. Electrochem. Soc*, 146, (1999), 2886.
- [30] M. Mouanga, L. Ricq, P. Berçot. *Surf. Coat. Techn*, 202, (2008), 1645..
- [31] M. Mouanga, L. Ricq, P. Berçot. *J. Appl. Electrochem*, 38, 38, 38, (2008), 231.
- [32] H. El Alami, J. Creus, X. Feaugas. *Electrochim. Acta*, 51, (2006), 4716.
- [33] E. Gomez, X. Alcobe, E. Valles. *J. Electroanal Chem*, 475, (1999), 66.
- [34] Budevski et al. *Electrochim. Acta*, 45, (2000), 2559.
- [35] Lorentz et al. *J. Electrochem. Soc*, 149, (2002), K47.
- [36] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta*, 28, (1983), 879.
- [37] Liao, D.R. Gabe, G.D. Wilcox. *Plat. Surf. Finish*, 85, (1998), 62.
- [38] A.R. Marder. *Prog. Mater. Sci*, 45, (2000), 191.
- [39] K.K. Lee, I.H. Lee, C.R. Lee, H.K. Ahn. *Surf. Coat. Technol*, 201, (2007), 6261.

**CHAPITRE V: ETUDE DU**  
**COMPORTEMENT A LA CORROSION DE**  
**L'ALLIAGE Zn-Fe**

# CHAPITRE V ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DE L'ALLIAGE Zn-Fe

## CHAPITRE V

### ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION

#### DE L'ALLIAGE Zn-Fe

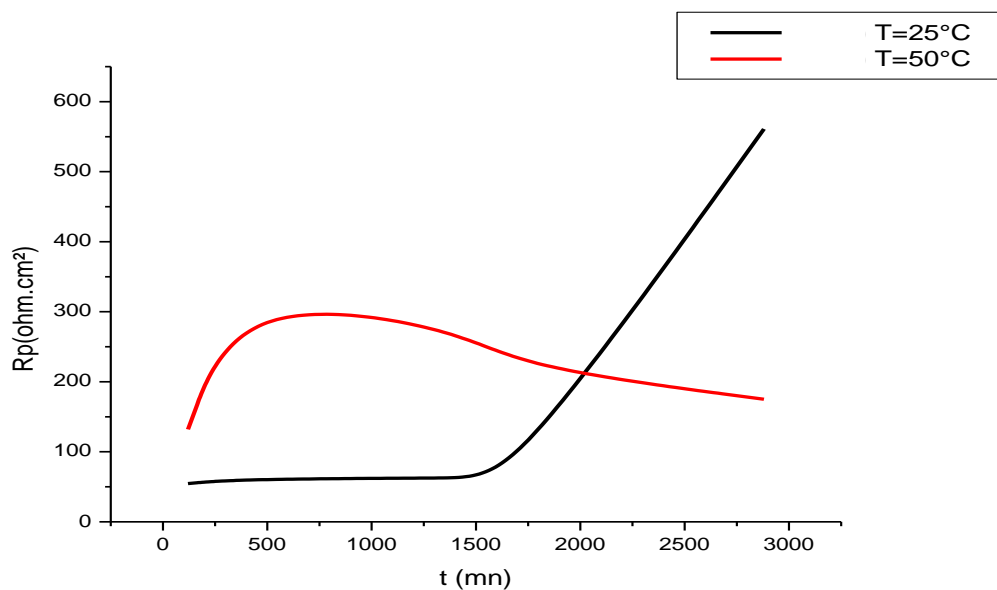
Les revêtements d'alliages électrodéposés ont un intérêt considérable pour le rôle qu'ils jouent dans la protection de certains matériaux tels que l'acier qui, très utilisé dans l'industrie, est souvent exposé aux milieux agressifs.

Evaluer le pouvoir protecteur de ces revêtements est donc indispensable. Cette étude sera classiquement réalisée en milieu 3% NaCl.

#### V.1 Résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion

Le suivi de la résistance de polarisation en fonction de la durée d'immersion permet de déterminer la variation de la vitesse de corrosion de l'alliage Zn-Fe dans 3% NaCl.

La figure V.1 montre l'évolution de la résistance de polarisation  $R_p$  pour le ratio  $R = 1/3$  aux températures 25 et 50°C.

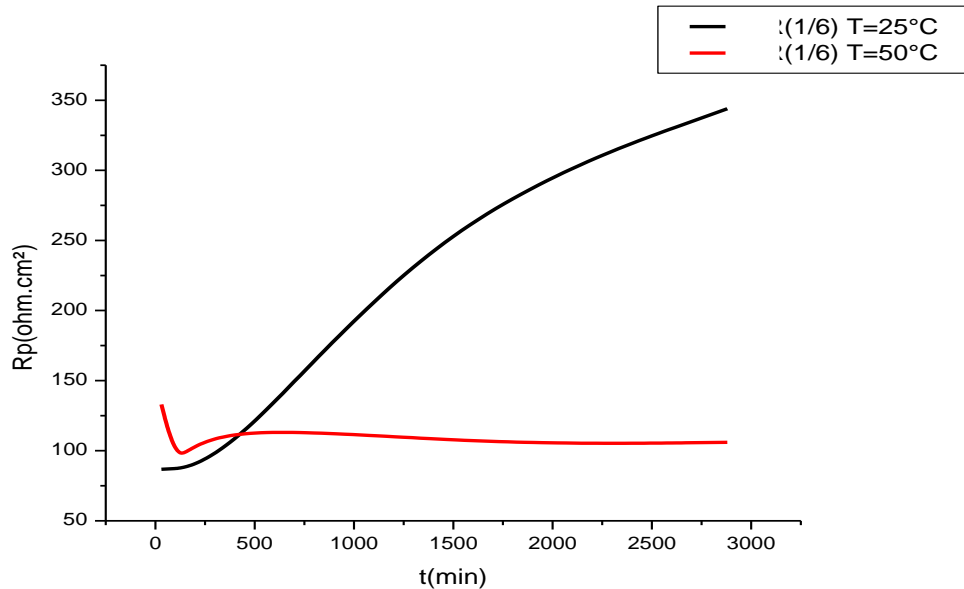


**Fig. V.1 : Résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion des revêtements Zn-Fe à  $R = 1/3$  et  $j = 20\text{mA/cm}^2$  immergés dans une solution de NaCl 3%.**

Les valeurs de la résistance de polarisation pour l'électrolyte à  $T = 25^\circ\text{C}$  sont constantes jusqu'à 1500 minutes d'immersion, puis commencent à augmenter rapidement. Par contre à  $T = 50^\circ\text{C}$  elles augmentent légèrement au début de l'immersion puis baissent pour rester constantes. Cette diminution traduit une accélération de la dissolution du revêtement lors de

## CHAPITRE V ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DE L'ALLIAGE Zn-Fe

l'immersion, probablement en raison d'un mécanisme de corrosion spécifique associé à la présence d'un système biphasé.



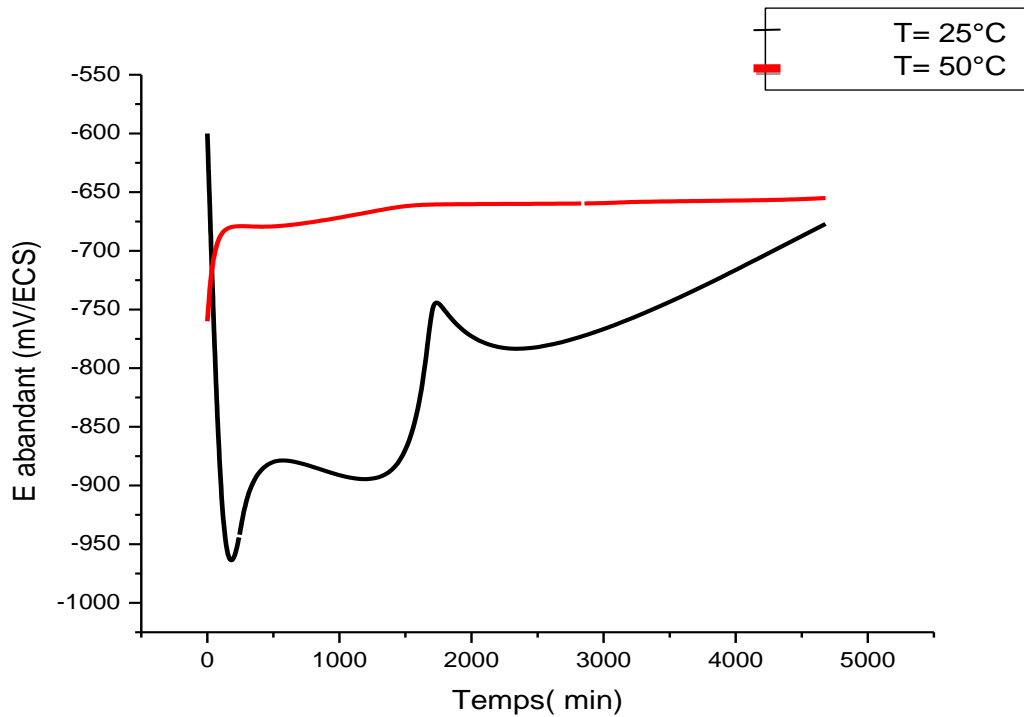
**Fig. V.2 : Résistance de polarisation en fonction du temps des revêtements Zn-Fe à  $R = 1/6$  et  $j = 20 \text{ mA/cm}^2$  immergés dans une solution de NaCl 3%.**

Dans le bain 1/6, les dépôts obtenus à 25°C présentent une augmentation rapide de la  $R_p$  pendant l'immersion, tandis que les dépôts faits à 50°C présentent une valeur de  $R_p$  se stabilisant à des faibles valeurs. Les dépôts obtenus à 50°C présentent de moins bonnes résistances à la corrosion comparées aux dépôts réalisés à la même densité de courant mais à 25°C. On peut supposer que la présence du réseau de fissures, est alors préjudiciable vis à vis de la résistance à la corrosion comparé aux défauts internes (pores) détectés dans les dépôts réalisés à 25°C.

### V.2 Potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion

L'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion des alliages Zn-Fe est représentée, pour chaque échantillon sur les Figures V.3 et V.4.

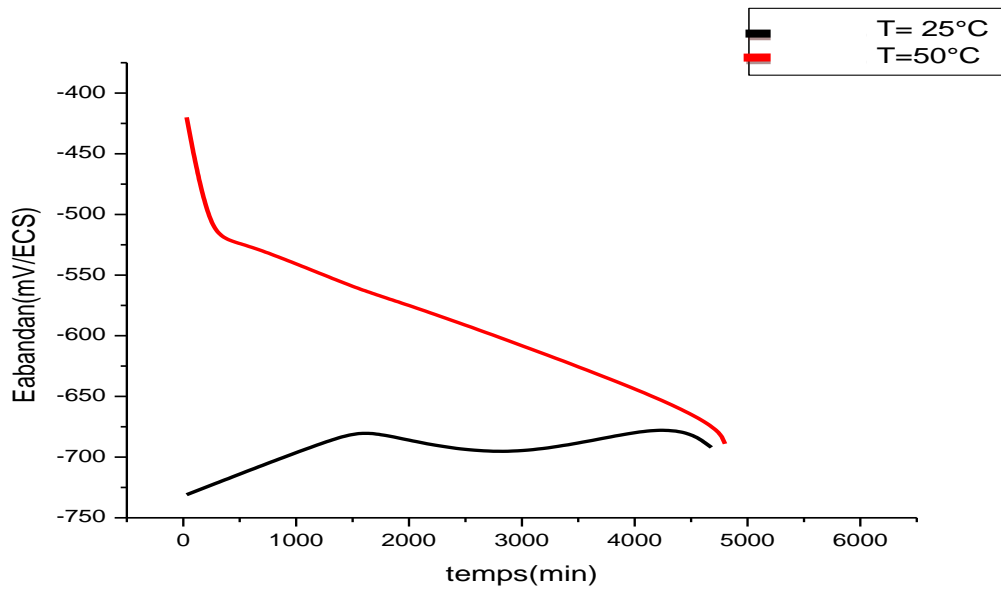
## CHAPITRE V ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DE L'ALLIAGE Zn-Fe



**Fig. V.3 : Potentiel d'abandon en fonction du temps des revêtements Zn-Fe pour  $R=1/3$  et  $j= 20\text{mA}/\text{cm}^2$  immergés dans une solution de NaCl 3%.**

La figure V.3 montre que le potentiel d'abandon (OCP) est pratiquement constant pour les dépôts réalisés à haute température ce qui pourrait s'expliquer par une faible teneur en fer dans l'alliage. Par contre à 25°C, nous observons des valeurs du potentiel circuit ouvert qui chutent dans les 2000 premières minutes, puis augmentent pour devenir constantes après 4000 minutes et atteindre la même valeur enregistrée pour  $T= 50^\circ\text{C}$ .

## CHAPITRE V ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DE L'ALLIAGE Zn-Fe



**Fig. V.4 : Potentiel d'abandon en fonction du temps des revêtements Zn-Fe pour  $R = 1/6$  et  $j = 20 \text{ mA/cm}^2$  immergés dans une solution de NaCl 3%.**

La figure V.4 montre que pour les alliages réalisés à la température 25°C le potentiel d'abandon est relativement stable, par contre à la température 50°C, le potentiel d'abandon est instable et il se déplace vers les valeurs plus électro-négatives (moins nobles) en fonction du temps ce qui suppose une surface plus active. Pour  $R = 1/6$ , le potentiel d'abandon est plus noble qu'à  $R = 1/3$ .

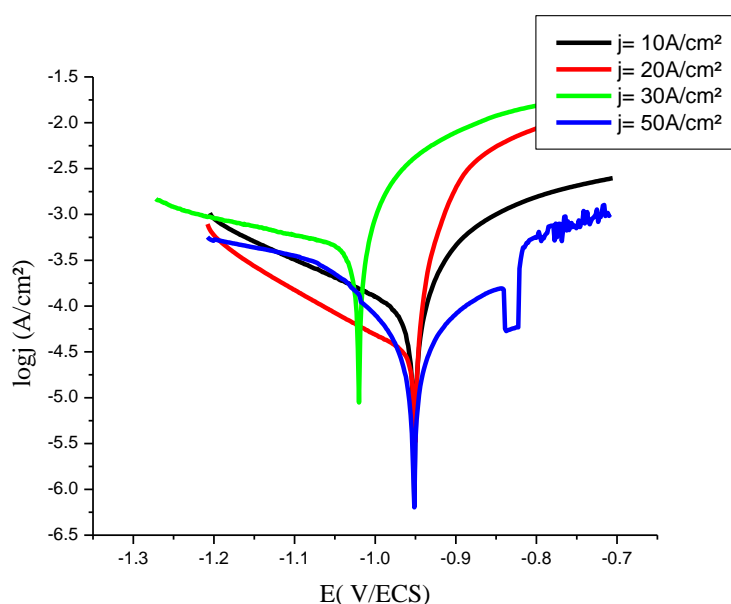
Nous remarquons un fait attirant qui réside dans le fait qu'après 4000 mn d'immersion le potentiel d'abandon atteint la même valeur : -700 mV/ ECS quelque soit le ratio et la température. Sachant que le mécanisme de corrosion pourrait évoluer lors d'immersion, notamment lorsque des structures à différentes phases se forment. Il serait très juste de proposer soit une dissolution sélective du fer, soit, plus probablement, la formation d'une couche passive protectrice. Une analyse par ESCA de la couche formée ainsi que l'analyse par absorption atomique donnerait sans aucun doute une réponse exacte.

### V.3 Courbes de polarisation semi- logarithmiques

Les dépôts réalisés à différentes densités de courant (10- 50 mA/cm<sup>2</sup>), aux rapports 1/3 et 1/6 et aux températures 25°C et 50°C ont été immergés pendant une heure dans une solution de NaCl 3% et ont été soumis à un test de corrosion en régime potentiodynamique.

## **CHAPITRE V ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DE L'ALLIAGE Zn-Fe**

L'évolution de la densité de courant en fonction du potentiel est représentée, pour chaque échantillon sur les Figures V.5- 8. Ces courbes se composent de deux branches : anodique et cathodique [1]. Les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes sont portés dans les tableaux V.1- 4.



**Fig. V.5 : Courbes potentiodynamiques des dépôts Zn-Fe pour  
R= 1/3 et à T= 25°C.**

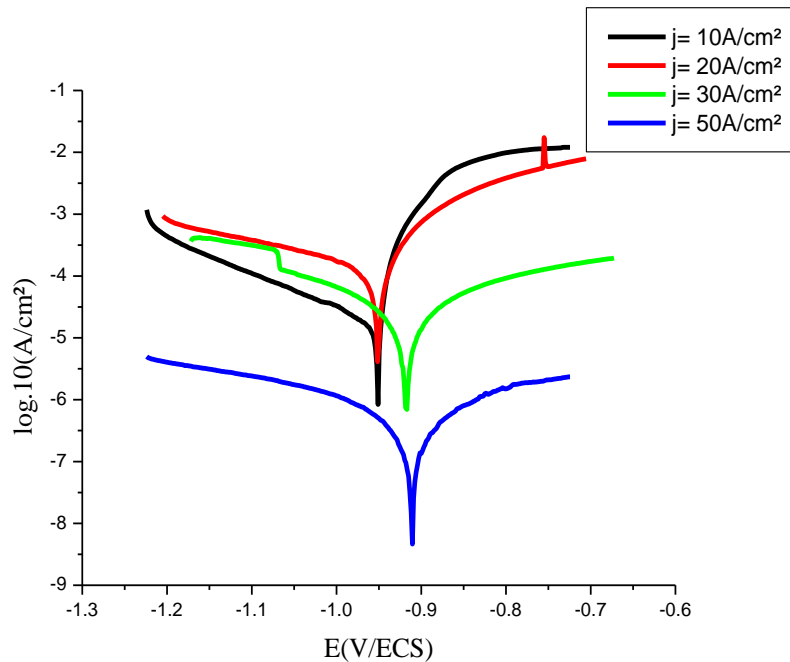
**Tab V.1 : Paramètres électrochimiques des alliages pour R =1/3 et T= 25°C**

Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>corr</sub> (mV/ECS)	i <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	Microstructure	Aspect
10mA/cm <sup>2</sup> .	-951	16.61	ζ <sub>Zn-Fe</sub>	Semi-brillant
20mA/cm <sup>2</sup> .	-954	8.03	η et ζ <sub>Zn-Fe</sub>	Semi-brillant
30mA/cm <sup>2</sup> .	-1022	12	ζ <sub>Zn-Fe</sub>	Semi-brillant
50mA/cm <sup>2</sup> .	-951	1.2	ζ <sub>Zn-Fe</sub>	Brillant écaillé

Dans le cas du dépôt formé à R (1/3) et à la température 25°C, la densité de courant corrosion (i<sub>corr</sub>) exprimée en μA/cm<sup>2</sup> et qui en fait exprime la vitesse de corrosion de l'alliage Zn-Fe montre que les dépôts présentant une meilleure tenue à la corrosion sont ceux obtenus aux densités de courant élevées j= 50 mA/cm<sup>2</sup> (figure V.5 et tableau V.1).

## **CHAPITRE V ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DE L'ALLIAGE Zn-Fe**

Nous observons aussi que les branches cathodiques sont pratiquement superposables, contrairement aux branches anodiques. Ce qui confirme le changement de la composition et la structure de l'alliage en fonction de la densité de courant.



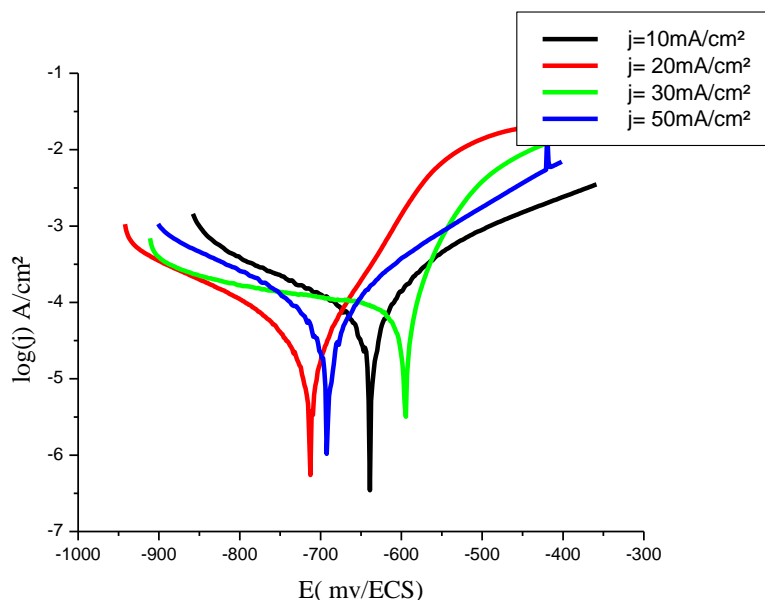
**Fig.V.6 : Courbes potentiodynamiques des dépôts Zn-Fe pour R= 1/3 et à T= 50°C.**

**Tab V.2 : Paramètres électrochimiques des alliages Zn-Fe pour R =1/3 et T= 50°C.**

Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>corr</sub> (mV/ECS)	i <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	Microstructure	aspect
10mA/cm <sup>2</sup> .	-952.5	0.95	η	Semi- brillant
20mA/cm <sup>2</sup> .	-952.5	5.95	η et ζ <sub>Zn-Fe</sub>	Semi-brillant
30mA/cm <sup>2</sup> .	-919.3	0.8	ζ <sub>Zn-Fe</sub>	Brillant
50mA/cm <sup>2</sup> .	-951	0.1	η	Brillant

## **CHAPITRE V ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DE L'ALLIAGE Zn-Fe**

D'après les résultats des tableaux V.1,2, il ressort qu'une température d'électrodéposition de 50°C favorise des structures ( $\eta_{\text{Zn-Fe}}$  riche en zinc et  $\zeta$ ) plus anticorrosives.



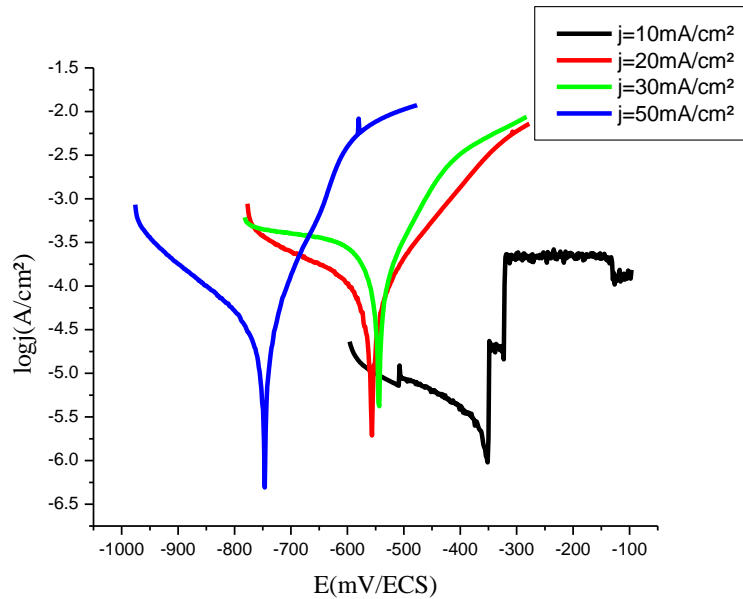
**Fig. V. 7: Courbes potentiodynamiques des dépôts Zn-Fe pour R= 1/6 et à T= 25°C.**

**Tab V.3 : Paramètres électrochimiques des alliages Zn-Fe pour R=1/6 et T= 25°C.**

Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>corr</sub> (mV/ECS)	i <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	Microstructure	Aspect
10mA/cm <sup>2</sup> .	-638.9	0.5	$\zeta_{\text{Zn-Fe}}$	Brillant uniforme
20mA/cm <sup>2</sup> .	-713.48	0.6	$\eta$ et $\zeta_{\text{Zn-Fe}}$	Brillant uniforme
30mA/cm <sup>2</sup> .	-638.94	0.4	————	Brillant uniforme
50mA/cm <sup>2</sup> .	-692.43	12	————	Brillant éclaté

Tandis que les alliages déposés pour R= 1/6, et dont la teneur en fer est élevée ( 50-80%), ont deux caractéristiques essentielles : les dépôts sont de meilleure qualité et une meilleure tenue à la corrosion pour 25°C ;

# CHAPITRE V ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DE L'ALLIAGE Zn-Fe



**Fig.V.8 : Courbes potentiodynamiques des dépôts Zn-Fe pour R= 1/6 et à T= 50°C.**

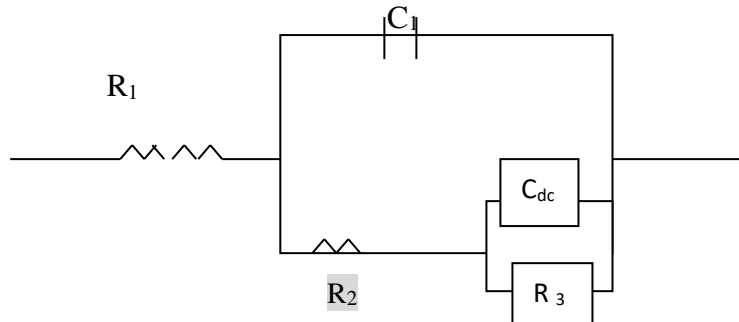
**Tab V.4 : Paramètres électrochimiques des alliages Zn-Fe pour R =1/6 et T= 50°C.**

Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>corr</sub> (mV/ECS)	i <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	Microstructure	Aspect
10mA/cm <sup>2</sup> .	-353	12	η et ζ <sub>Zn-Fe</sub>	brillant
20mA/cm <sup>2</sup> .	-561.06	22.6	η et ζ <sub>Zn-Fe</sub>	brillant
30mA/cm <sup>2</sup> .	-542.71	45.98	_____	Brillant écaillé
50mA/cm <sup>2</sup> .	-750.58	0.61	_____	Brillant

## V.4 Mesures d'impédances

Pour les électrodes recouvertes par un film, le modèle le plus adéquat est celui proposé par Beaunier [2]. Il est présenté sur la figure V.9 ; Ici un premier groupe de composants est associé aux caractéristiques du film R<sub>2</sub> et C<sub>1</sub>, et un second traduit le processus se déroulant à l'interface métal/ revêtement : R<sub>3</sub> et C<sub>dc</sub>.

## CHAPITRE V ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DE L'ALLIAGE Zn-Fe



**Fig.V.9 : Schéma du circuit électrique fréquemment rencontré modèle du film [2,3].**

$R_1$  : Résistance de l'électrolyte

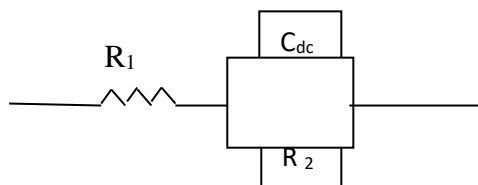
$C_1$  : Capacité du revêtement

$R_2$  : Résistance de pores

$C_{dc}$  : Capacité de la double couche

$R_3$  : Résistance de polarisation

Les diagrammes sont sous forme de deux demi-cercles plus ou moins séparés correspondant à deux constantes de temps [ 4, 5,6]. Par contre, les diagrammes sous forme d'un seul demi cercle, correspondent à un circuit équivalent représenté par la figure V.10.



**Fig. V.10: Schéma du circuit électrique**

$R_1$  : Résistance de l'électrolyte

$C_{dc}$  : Capacité de la double couche

$R_2$  : Résistance de polarisation

Les figures V.11-14 illustrent nos mesures effectuées sur les alliages Zn-Fe élaborés. Nous remarquons, que plus le temps d'immersion est grand, plus à la surface de l'alliage se forme une couche plus protectrice.

## CHAPITRE V ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DE L'ALLIAGE Zn-Fe

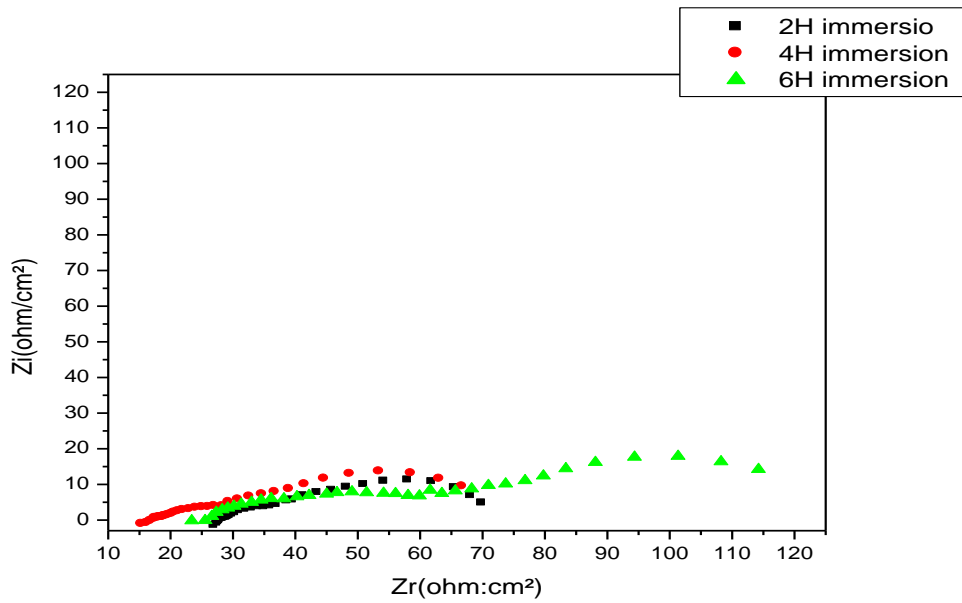


Fig V.11 : Evolution de la réponse d'impédance en fonction du temps d'immersion des alliages Zn-Fe pour  $R = 1/3$ ,  $j = 20\text{mA}/\text{cm}^2$  et  $T = 25^\circ\text{C}$  au potentiel circuit ouvert.

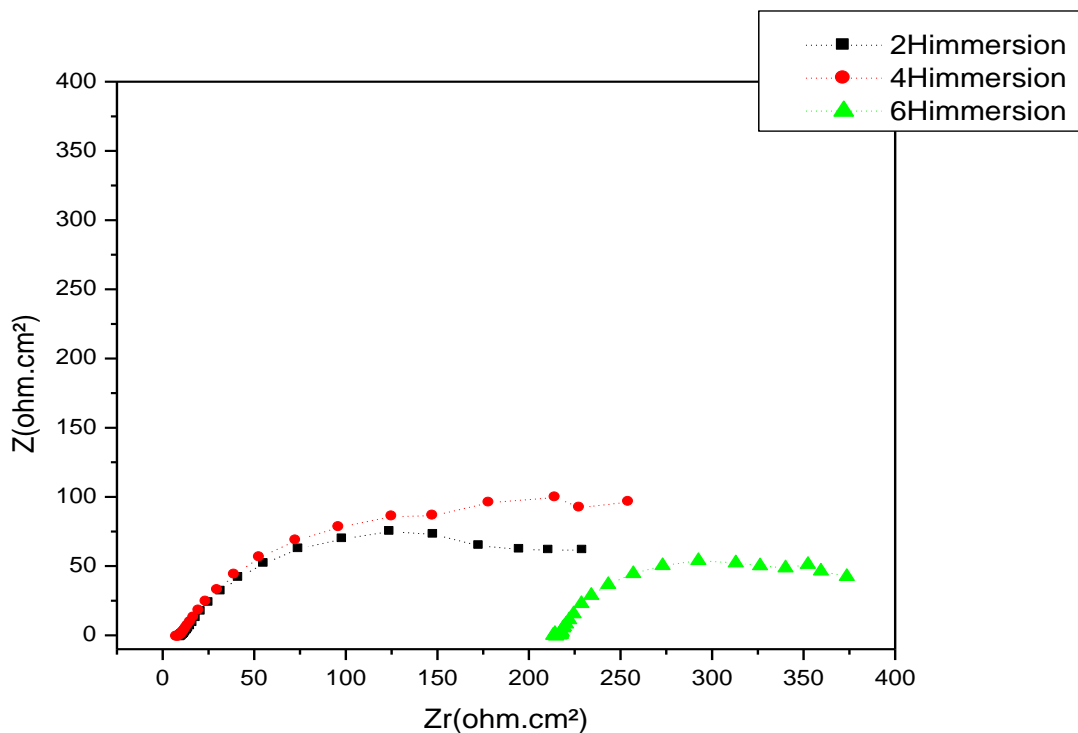


Fig V.12 : Evolution de la réponse d'impédance en fonction du temps d'immersion des alliages Zn-Fe pour  $R = 1/3$ ,  $j = 20\text{mA}/\text{cm}^2$  et  $T = 50^\circ\text{C}$  à potentiel circuit ouvert.

## CHAPITRE V ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DE L'ALLIAGE Zn-Fe

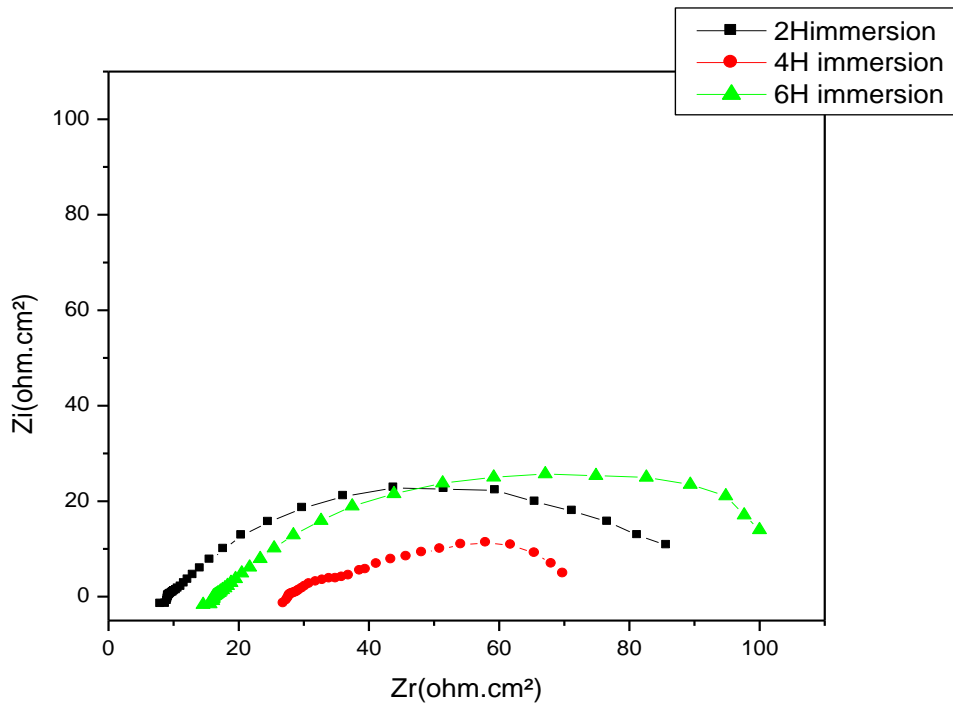


Fig V.13 : Evolution de la réponse d'impédance en fonction du temps d'immersion des alliages Zn-Fe pour  $R = 1/6$ ,  $j = 20 \text{ mA/cm}^2$  et  $T = 25^\circ\text{C}$  à potentiel circuit ouvert.

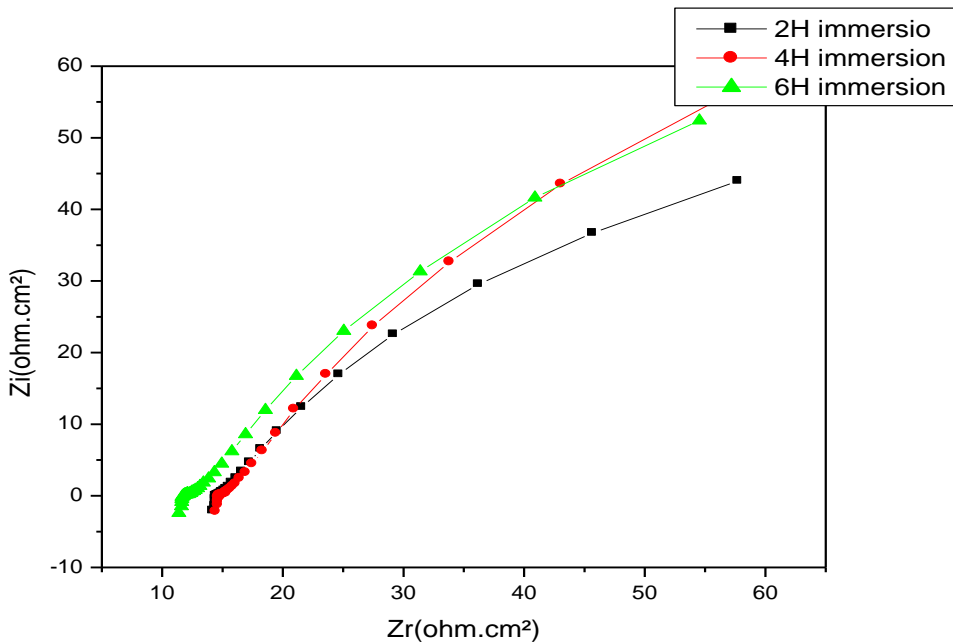


Fig V.14 : Evolution de la réponse d'impédance en fonction du temps d'immersion des alliages Zn-Fe pour  $R = 1/6$ ,  $j = 20 \text{ mA/cm}^2$  et  $T = 50^\circ\text{C}$  à potentiel circuit ouvert.

## CHAPITRE V ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DE L'ALLIAGE Zn-Fe

A partir de ces deux modèles que nous avons proposer, les spectres obtenus nous ont permis d'en tirer les caractéristiques essentiels (figure V.15). Pour l'alliage Zn-Fe obtenu à  $R=1/3$  et  $T= 50^{\circ}\text{C}$ , on note une évolution de la valeur de la capacité de la double couche en fonction du temps d'immersion. Ce type d'augmentation est souvent observé lorsqu'il ya accumulation de produits de corrosion à l'interface métal/électrolyte [5].

Nous remarquons aussi pour cet alliage une résistance de transfert de charge élevée indiquant un revêtement compact plus résistant à la corrosion. Ce qui confirme les résultats obtenus précédemment.

Relativement, il en est de même pour l'alliage Zn-Fe obtenu à  $R= 1/6$  et  $T= 25^{\circ}\text{C}$  pour lequel  $R_{tc}$  est grande résistance à la corrosion mais présentant une rugosité relative.

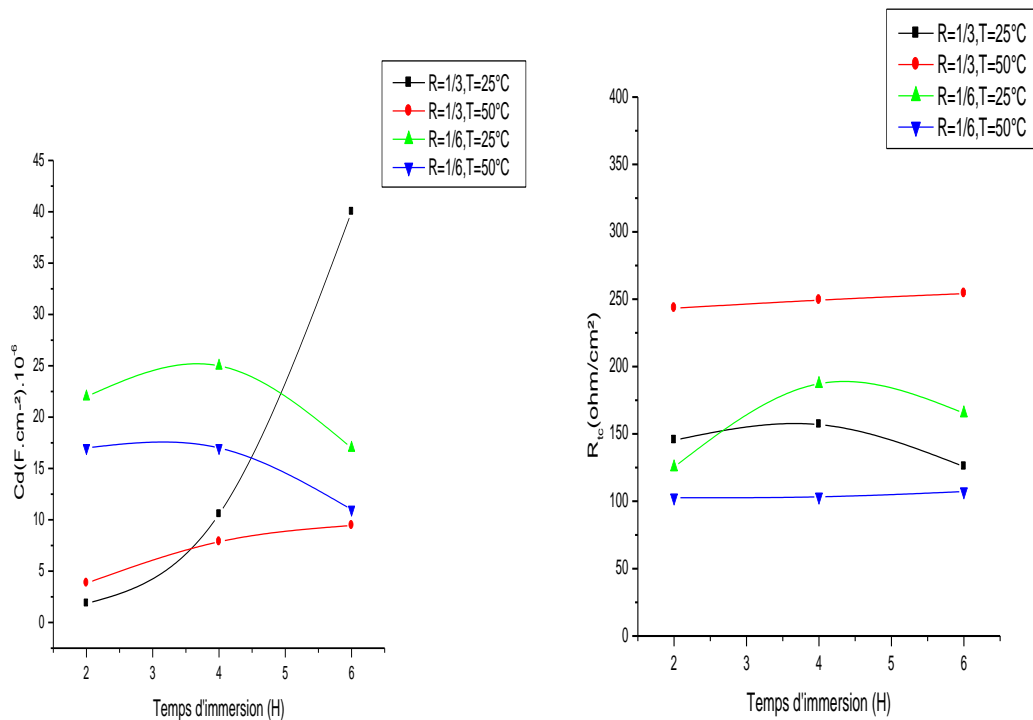


Fig. V. 15 : Influence du temps d'immersion sur  $C_{dc}$  et sur  $R_{tc}$ .

## **CHAPITRE V ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DE L'ALLIAGE Zn-Fe**

---

### **Conclusion**

L'étude du comportement à la corrosion a mis en évidence que :

Les alliages réalisés à R (1/3) et T= 50°C montrent une meilleure stabilité du potentiel d'abandon (OCP) qui peut s'expliquer par une faible teneur en fer dans l'alliage. Un mécanisme de dissolution sélective est remarqué à la température 25°C.

Après 4000 mn le potentiel d'abandon atteint la même valeur : -700 mV/ ECS quelque soit le ratio et la température. Ceci pourrait être soit le résultat de la dissolution sélective du fer, soit, plus probablement, la formation d'une couche passive protectrice. Une analyse par ESCA de la couche formée ainsi que l'analyse par absorption atomique donnerait sans aucun doute une réponse exacte

La densité de courant à laquelle on synthétise l'alliage influe, également, sur la tenue à la corrosion, son augmentation diminue la vitesse de corrosion. Mais avec des structures biphasées et bistructurées ( couche interne compacte et couche externe moins dense), on enregistre une intensité de corrosion plus élevée. On dénote une vitesse de corrosion plus importante pour les dépôts réalisés à R 1/6 et T=50°C.

Et enfin, les mesures d'impédances électrochimiques confirment que les meilleurs dépôts compacts et plus résistants à la corrosion sont obtenus à partir de l'électrolyte R (1/3) et T= 50°C. Ce qui confirme les résultats obtenus précédemment.

Relativement, il en est de même pour l'alliage Zn-Fe obtenu à R= 1/6 et T= 25°C pour lequel  $R_{tc}$  est grande résistance à la corrosion mais présentant une rugosité relative.

## **CHAPITRE V ETUDE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DE L'ALLIAGE Zn-Fe**

---

### **Références bibliographiques**

- [1] M.Stern, A.Geary, Journal electrochemistry, 104, (1957), 56-63.
- [2] L.Beaunier, I.Epbouni, J.Clestra et H.Takenouti, Surface technology, 4, (1976), 237- 254.
- [3] M. O'Donoghane, J. Aben, C.Hare, Corrosion 03057, (2003), 15.  
D. C. SILVERMAN and J. E. CARRICO, Corrosion- Nace, 44, (1988), 281.
- [4] L.L.Rojas, Thèse Paris, France, (2007).
- [5] L.D.Bonou, Thèse Ouagadougou, (1993).
- [6] I. Herraiz- cardona, E. Ortega, V.Pérez, Electrochimica acta, 56, (2011), 1308-1315.

# CONCLUSION GENERALE

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail entre dans le cadre de l'étude de l'électrodéposition, dont l'intérêt théorique et pratique est actuellement très important, en particulier pour la synthèse de revêtements protecteurs contre la corrosion.

Cette étude a porté, essentiellement, sur l'étude des mécanismes et processus de l'électrodéposition de l'alliage Zn-Fe dans le but de caractériser les meilleures conditions qui permettent d'obtenir une bonne protection contre la corrosion.

Dans une première partie une synthèse bibliographique concernant la présentation d'une étude relative aux revêtements Zn-Fe. Cette étude a montré que les électrolytes acides chlorures permettent l'élaboration de revêtements à teneur 15 à 25%, Ces alliages sont très recommandés (une excellente résistance à la corrosion, peintabilité, phosphatabilité...).

Le deuxième partie « Méthodes et techniques expérimentales » illustre les différentes méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées au cours de ce travail, ainsi que les dispositifs expérimentaux.

Les mesures électrochimiques : voltamétrie cyclique, chronopotentiometrie, impédances électrochimiques et les analyses par EDS, diffraction des rayons X et MEB des alliages Zn-Fe obtenus ont permis de conclure :

- 1- Des résultats de qualité sont obtenus dans un électrolyte chlorure de composition :  $\text{ZnCl}_2$ : 0.15 mol/L,  $\text{FeCl}_2$ : 0.75 mol/L,  $\text{H}_3\text{BO}_4$ : 25g/L,  $\text{KCl}$ : 180g/L, Acide L-Ascorbique ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6$ ) : 0.02 mol/L, saccharine : 0.2g/L, glycérol :  $10^{-3}$  mol /L.
- 2- La composition des alliages Zn-Fe est fortement affectée par le rapport de concentration (Zn (II)/Fe(II)) dans la solution et par la densité de courant : 10-20% en Fe pour  $R= 1/3$  contre 30-60% pour  $R= 1/6$  dans l'intervalle de densités de courant 10-50 mA/cm<sup>2</sup>.
- 3- Cet électrolyte nécessite deux additifs organiques, la saccharine joue le rôle aussi bien d'affineur de grain que de brillanteur. Le glycérol seul n'a pratiquement pas d'effet sur l'électrocristalisation des alliages Zn-Fe, mais s'avère indispensable avec la saccharine et provoque une structure plus fine tout en diminuant la teneur d'oxygène dans les dépôts.
- 4- Le rapport de concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  et la température sont déterminant pour l'obtention des alliages aux caractéristiques bien déterminées.
- 5- La dissolution anodique des revêtements électrodéposés par la méthode ALSV (voltamétrie à balayage linéaire anodique) a permis de détecter que les dépôts formés pour  $R=1/3$  sont assez uniformes et surtout monophasés, tandis que les revêtements biphasés ont été obtenus pour  $R= 1/6$ .
- 6- L'électrodéposition à potentiel constant a permis de tracer les transitoires selon le modèle de Sharifker et Hills et de conclure que l'électrocristalisation de l'alliage Zn-Fe se produit via une nucléation instantanée multiple en 3D avec une croissance contrôlée par la diffusion.
- 7- Les observations au microscope électronique à balayage MEB des dépôts obtenus ont permis de constater la diversité de leur morphologie, conséquence de leur mode de

## CONCLUSION GENERALE

---

- germination et de croissance. Elles confirment que les dépôts sont plus réguliers et homogènes en épaisseur dans le cas du rapport  $R= 1/3$  contrairement à  $R=1/6$ .
- 8- L'élévation de la température permet d'améliorer légèrement la morphologie du revêtement limitant la densité des défauts (pores, fissures...) dans le cas des revêtements déposés dans l'électrolyte  $R=1/3$ . Dans le bain électrolytique  $R= 1/6$ , elle entraîne la formation de dépôts à haute tension interne menant à leurs éclatement.
  - 9- Les DRX montrent que les alliages obtenus renferment les phases suivantes selon les conditions d'électrolyse :  $\zeta$ - Zn- Fe et  $\eta$ - Zn. Ces résultats sont en corrélation avec les mesures de la technique ALSV.
  - 10- Aussi la variation des paramètres de dépôt a permis de mettre en évidence les conditions expérimentales qui favorisent le dépôt d'un revêtement monophasé, dense et homogène :  $R=1/3$ ,  $T=50^\circ\text{C}$ .
  - 11- L'étude du comportement à la corrosion a mis en évidence que les alliages réalisés à  $R =1/3$  et  $T= 50^\circ\text{C}$  montrent une meilleure stabilité du potentiel d'abandon (OCP) qui peut s'expliquer par une faible teneur en fer dans l'alliage. Un mécanisme de dissolution sélective est remarqué à la température  $25^\circ\text{C}$ . Un fait attirant qui réside dans le fait qu'après 4000 mn d'immersion le potentiel d'abandon atteint la même valeur :  $-700$  mV/ ECS quelque soit le ratio et la température. Sachant que le mécanisme de corrosion pourrait évoluer lors d'immersion, notamment lorsque des structures à différentes phases se forment. Il serait très juste de proposer soit une dissolution sélective du fer, soit, plus probablement, la formation d'une couche passive protectrice. Une analyse par ESCA de la couche formée ainsi que l'analyse par absorption atomique donnerait sans aucun doute une réponse exacte.
  - 12- La densité de courant à laquelle on élabore l'alliage influe, également, sur la tenue à la corrosion, son augmentation diminue la vitesse de corrosion :  $0.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour  $R=1/3$  et  $j= 30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .
  - 13- Avec des structures biphasées et bistructurées (couche interne compacte et couche externe moins dense), on enregistre une vitesse de corrosion plus élevée. On note:  $45.98 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour les dépôts réalisés à  $R 1/6$  et  $T=50^\circ\text{C}$  .
  - 14- Les mesures d'impédances électrochimiques confirment que les meilleurs dépôts compacts et plus résistants à la corrosion sont obtenus à partir de l'électrolyte  $R =1/3$  et  $T= 50^\circ\text{C}$ . Ce qui confirme les résultats obtenus précédemment.
  - 15- Relativement, il en est de même pour l'alliage Zn-Fe obtenu à  $R= 1/6$  et  $T= 25^\circ\text{C}$  pour lequel la résistance de transfert de charge est grande, donc une bonne tenue à la corrosion, mais présentant une rugosité relative.

Ce travail nous a permis de définir à priori les conditions globales menant à des alliages pouvant être très performants.

La diversité des résultats mentionnés dans ce travail, nous encourage énormément et nous ouvre une bonne perspective pour étudier le processus d'électrodéposition Zn-Fe en milieu chloruré dans un cadre plus détaillé. Autrement dit nous devrions nous concentrer beaucoup plus sur des points bien précis.