

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique**

Université Ferhat Abbas - Sétif 1 (Algérie)

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

THÈSE

Présentée par:

Hayette Faid

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie Électrochimique

Thème

Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages

Zn-Ni

Soutenue le : 15 / 03 / 2018

Devant le jury composé de :

Président:	M. Guellal	Professeur	U.F.A, Sétif-1
Directeur de thèse:	A. Azizi	Professeur	U.F.A, Sétif-1
Examineurs:	L. Zerroual	Professeur	U.F.A, Sétif-1
	L. Makhloufi	Professeur	U.A.M, Béjaia
	K. Belhamel	Professeur	U.A.M, Béjaia
	A. Merrouche	Professeur	U.M.B, M'Sila
Invité:	G. Schmerber	Ing. Rech.	IPCMS (France)

Remerciements

Ce travail s'est effectué au sein du laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructures (LCIMN) de l'Université Sétif-1, sous la direction de Monsieur le professeur Amor Azizi.

Je tiens tout d'abord à apporter mes sincères remerciements à monsieur le professeur Amor Azizi, pour avoir dirigé cette thèse et pour son accueil au long de ces années.

Je remercie M. Guellal Professeur à Université F.A, Sétif-1, pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je remercie également les membres du jury :

Monsieur L. Zerroual Professeur à l'Université F.A, Sétif-1.

Monsieur L. Makhloufi Professeur à l'Université A.M, Béjaia et Monsieur K. Belhamel Professeur à l'Université A.M, Béjaia

Monsieur A. Merrouche, Professeur à l'Université de M'Sila

Monsieur G. Schmerber Ingénieur de recherche à IPCMS (France) pour avoir accepté d'analyser ce travail en tant que rapporteurs.

Je tiens également à remercier les membres du laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructures (LCIMN) de l'Université Sétif-1.

Je remercie également toute ma famille, qui m'a toujours soutenue.

Liste des figures

Figure I.1: Stades initiaux intervenant lors d'une réaction électrochimique.....	05
Figure I.2: Processus de dépôt cathodique d'un métal (électrocristallisation)	06
Figure I.3: Schémas des étapes de germination et croissance cristalline.....	07
Figure I.4: Schéma de l'interface métal – solution.....	08
Figure I.5: Circuit électrique équivalent à l'interface métal – solution.....	08
Figure I.6: Courbes schématiques de polarisation lors du dépôt d'un alliage composé de deux métaux M_1 et M_2	10
Figure I.7: Type de codéposition obtenu en fonction des compositions du bain et du dépôt...12	
Figure I.8: Diagramme d'équilibre de phase.....	13
Figure I.9: Variation du pourcentage de Ni en fonction de la concentration des bains $NiSO_4$, $ZnSO_4$ et $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2$	16
Figure I.10: Courbe théorique potentiostatique transitoire (courant-temps), pendant un processus de déposition.....	17
Figure I.11: Courbes théoriques adimensionnelles d'une nucléation instantanée et d'une nucléation progressive.....	19
Figure I.12: Définition des régimes surtension et sous-tension.....	19
Figure I.13: Représentation schématique des différents modes de croissance cristalline.....	21
Figure I.14: Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système zinc-eau, à 25°C.....	23
Figure I.15: Evolution de potentiel libre en fonction du temps.....	25
Figure I.16: Courbe de polarisation typique d'un acier inoxydable.....	26
Figure I.17: Droites de Tafel.....	27
Figure I.18: Mécanisme d'action d'un additif par blocage des sites actifs.....	30
Figure I.19: Mécanisme d'action d'un additif par adsorption réactive.....	30
Figure II.1: Cellule électrochimique.....	36
Figure II.2: Schéma de principe d'un circuit d'étude électrochimique.....	37
Figure II.3: Profil de la variation du potentiel en fonction du temps en voltampérométrie.....	39
Figure II.4: Voltampérogrammes cycliques pour: 1) système rapide 2) système quasi rapide 3) système lent.....	40
Figure II.5: Droites de Tafel	42
Figure II.6: Voltamogramme $i = f(E)$ convertit en $i = f(t)$	43
Figure II.7: Variation du courant en fonction du temps pour un saut de potentiel E_i à E_f (Contrôle cinétique par la diffusion).....	44
Figure II.8: Allure théorique d'un transitoire $i-t$	44

Figure II.9: Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.....	45
Figure II.10: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.....	46
Figure II.11: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.....	47
Figure II.12: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.....	47
Figure II.13: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.....	48
Figure II.14: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.....	49
Figure II.15: Schéma de principe de spectroscopie d'absorption atomique.....	50
Figure II.16: Schéma de principe du fonctionnement du microscope à force atomique.....	50
Figure II.17: Profil d'une surface	51
Figure II.18: Schéma général de la microscopie électronique à balayage.....	52
Figure II.19: Illustration de la Loi de Bragg.....	53
Figure III.1: Voltammogramme cyclique de l'acier dans une solution contenant 1M Na ₂ SO ₄ et 0.4 M H ₃ BO ₃), v _b = 20 mV/s et pH = 3.8.....	58
Figure III.2: Voltampérogrammes de l'acier dans une solution contenant 1M Na ₂ SO ₄ et 0.4 M H ₃ BO ₃), réalisés à différentes valeurs du pH, avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.....	59
Figure III.3: Voltampérogrammes cycliques de l'acier dans un électrolyte contenant: a) 1 M Na ₂ SO ₄ et 0,4 H ₃ BO ₃ , b) 1 M Na ₂ SO ₄ , 0,4 H ₃ BO ₃ et 0,2 M ZnSO ₄ , c) 1 M Na ₂ SO ₄ , 0,4 H ₃ BO ₃ et 0,2 M NiSO ₄ , c) 0,2 M ZnSO ₄ + 0,2 M NiSO ₄ et 1 M Na ₂ SO ₄ , 0,4 H ₃ BO ₃ , pH = 3.8 et v _b = 20 mV/s.....	60
Figure III.4: Voltampérogrammes obtenus à partir de 0.2 M ZnSO ₄ + 0.2 M NiSO ₄ en présence de 1 M Na ₂ SO ₄ et 0.4 M H ₃ BO ₃ à différents potentiels limites.....	62
Figure III.5 : Voltammogrammes cycliques de l'acier dans les différents bains, 1)1 M Na ₂ SO ₄ , 0,4 M H ₃ BO ₃ , 0,2 M ZnSO ₄ et 0,2M NiSO ₄ ,2) 1 M Na ₂ SO ₄ , 0,4 M H ₃ BO ₃ , 0,02 M ZnSO ₄ et 0,2 M NiSO ₄ , 3) 1 M Na ₂ SO ₄ , 0,4 M H ₃ BO ₃ , 0,005 M ZnSO ₄ et 0,2 M NiSO ₄ , pH= 3.8 et v _b = 20 mV/s.....	63
Figure III.6: Réponse courant-temps de la déposition de l'alliage Zn-Ni pour les différents bains.....	65

Figure III.7: Comparaisons des courbes chronoampérometriques normalisées avec les courbes théoriques de nucléation progressive et instantanée selon le modèle théorique de Scharifker-Hills.....	66
Figure III.8: Images AFM en 3D et 2D des dépôts Zn-Ni 1) 0,2 M Zn ²⁺ + 0,2 M Ni ²⁺ , 2) 0,02 M Zn ²⁺ + 0,2 M Ni ²⁺ , 3) 0,005 M Zn ²⁺ + 0,2 M Ni ²⁺ ,	67
Figure III.9: Exemple d'un profil topographique	68
Figure III.10: Images MEB de la surface des couches d'alliage Zn-Ni électrodéposés à partir des différents bains, a) 0.2M Zn ²⁺ , b) 0.02M Zn ²⁺ et c) 0.005M Zn ²⁺	69
Figure III.11: Spectres d'analyse EDX de substrat et les trois bains, 1) 0,2 M Zn ²⁺ + 0,2 M Ni ²⁺ , 2) 0,02 M Zn ²⁺ + 0,2 M Ni ²⁺ , 3) 0,005 M Zn ²⁺ + 0,2 M Ni ²⁺	70
Figure III.12 : Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de l'alliage Zn-Ni électrodéposé sur des substrats acier à partir des différents bains, 1) 0,2 M Zn ²⁺ + 0,2 M Ni ²⁺ , 2) 0,02 M Zn ²⁺ + 0,2 M Ni ²⁺ , 3) 0,005 M Zn ²⁺ + 0,2 M Ni ²⁺	72
Figure III 13: Courbes de dissolution anodique de Zn, Ni et des dépôts Zn-Ni obtenus à partir des différents bains, 1) 0,2 M Zn ²⁺ + 0,2 M Ni ²⁺ , 2) 0,02 M Zn ²⁺ + 0,2 M Ni ²⁺ , 3) 0,005 M Zn ²⁺ + 0,2 M Ni ²⁺ , vb = 2mV/s.....	73
Figure III. 14: Voltampérogrammes obtenus à partir de la solution de 1 M Na ₂ SO ₄ et 0.4 M H ₃ BO ₃ en présence de 0.2 M Zn SO ₄ + 0.2 M NiSO ₄ à différents potentiels cathodiques.....	74
Figure III.15: Réponse courant-temps de la déposition de l'alliage Zn-Ni pour différents potentiels.....	75
Figure III.16: Comparaisons des courbes chronoampérometriques normalisées avec les courbes théoriques de nucléation progressive et instantanée selon le modèle théorique de Scharifker-Hills.....	76
Figure III.17: Images AFM en 3D et 2D des dépôts Zn-Ni obtenus à différents potentiels.....	77
Figure III.18: Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de l'alliage Zn-Ni électrodéposé sur des substrats acier à partir des différents potentiels.....	78
Figure III.19: Courbes de dissolution anodique des dépôts Zn-Ni obtenus à différents potentiels, dans une solution de 1 M Na ₂ SO ₄ et 0.4 M H ₃ BO ₃ , vb = 2 mV/s.....	80
Figure IV.1: Evolution du potentiel E _{corr} des dépôts obtenus à partir des bains 1, 2 et 3 en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5%, bain 1) 0.2 M Zn ²⁺ + 0.2 M Ni ²⁺ , bain 2) 0.02 M Zn ²⁺ + 0.2 M Ni ²⁺ , bain 3) 0.005 M Zn ²⁺ + 0.2 M Ni ²⁺	84

Figure IV.2: Courbes de Tafel pour les dépôts obtenus à partir des bains 1, 2 et 3, dans un milieu NaCl 3.5% après 1 heure d'immersion, bain 1) 0.2 M Zn^{2+} + 0.2 M Ni^{2+} , bain 2) 0.02 M Zn^{2+} + 0.2 M Ni^{2+} , bain 3) 0.005 M Zn^{2+} + 0.2 M Ni^{2+}	85
Figure IV.3: Diagrammes de Nyquist tracés à E_{corr} , pour les dépôts obtenus à partir des bains 1, 2, et 3, après immersion pendant 1 heure dans une solution NaCl 3,5%, bains 1) 0.2 M Zn^{2+} + 0.2 M Ni^{2+} , 2) 0.02 M Zn^{2+} + 0.2 M Ni^{2+} , 3) 0.005 M Zn^{2+} + 0.2 M Ni^{2+}	88
Figure IV.4: Diagrammes de Bode pour les dépôts Zn-Ni obtenus à partir des trois bains, 1) 0.2 M Zn^{2+} + 0.2 M Ni^{2+} , 2) 0.02 M Zn^{2+} + 0.2 M Ni^{2+} , 3) 0.005 M Zn^{2+} + 0.2 M Ni^{2+}	89
Figure IV.5: Circuit équivalent pour modéliser les spectres d'impédance pour les dépôts Zn-Ni obtenus à partir des différents bains.....	91
Figure IV.6: Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion des dépôts Zn-Ni dans la solution 3,5 % NaCl.....	92
Figure IV.7: Courbes de polarisation, pour les différents dépôts Zn-Ni, obtenues dans une solution NaCl 3.5%, après 1 h d'immersion.....	93
Figure IV.8: Diagrammes de Nyquist des dépôts obtenue à différents potentiels, tracés à E_{corr} après immersion pendant 1 heure dans une solution NaCl 3.5 %.....	94
Figure IV.9: Diagrammes d'impédance de Bode pour différents dépôts Zn-Ni tracés à E_{corr} après immersion pendant 1 heure dans une solution NaCl 3.5 %.....	95
Figure IV.10: Voltamogrammes cycliques des dépôts Zn-Ni pour différentes concentrations de l'additif.....	97
Figure IV.11: Courbes courant-temps des dépôts Zn-Ni obtenus pour différentes concentrations de l'additif.....	98
Figure IV.12: Images MEB des surfaces des dépôts Zn-Ni en absence et en en présence de l'additif, a) sans additif, b) 0.25 g/l, c) 0.5 g/l et d) 1g/l EDTA.....	100
Figure IV.13: Spectres d'analyse EDX des dépôts Zn-Ni en absence et en en présence de l'additif, a) sans additif, b) 0.25 g/l, c) 0.5 g/l et d) 1 g/l EDTA.....	101
Figure IV.14: Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts de Zn-Ni obtenus à différentes concentrations massiques de l'EDTA: a) sans EDTA, b) 0.25g/l, c) 0.5g/l et d) 1 g/l EDTA.....	102
Figure IV.15: Courbes E_{corr} - t des dépôts obtenus à partir des bains sans et avec additif, dans une solution de NaCl 3,5%.....	104
Figure IV.16: Courbes de Tafel obtenues pour différents dépôts Zn-Ni dans le milieu NaCl 3,5%.....	105

Figure IV.17: Image MEB pour les dépôts Zn-Ni après immersion 1 heure dans une solution NaCl 3.5% : a) et a') sans additif, b) et b') en présence de 0.25 g/l EDTA.....	107
Figure IV.18: Spectre d'analyse EDX du dépôt Zn-Ni 1) en absence de l'additif 2) en présence de 0.25 g/l EDTA.....	108

Liste des Tableaux

Tableau II.1: Composition de substrat (acier inoxydable utilisé).....	37
Tableau II.2: Composition des électrolytes d'électrodéposition de zinc, nickel et l'alliage Zn-Ni.....	38
Tableau III.1: Valeurs du rendement en courant pour les différentes limites cathodiques appliquées.....	62
Tableau III.2: Valeurs expérimentales de la rugosité obtenues par AFM.....	68
Tableau III.3: Composition chimique obtenus par EDX des dépôts Zn-Ni.....	71
Tableau III.4: Valeurs de la rugosité en fonction du potentiel de deposition.....	78
Tableau IV.1: Valeurs des paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes des courbes de Tafel.....	85
Tableau IV.2: Paramètres électrochimiques calculées à partir de mesures de SIE sur des dépôts Zn-Ni.....	90
Tableau IV.3: Valeurs des paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de Tafel.....	93
Tableau IV.4: Circuits équivalents et les paramètres électrochimiques déterminés à partir des diagrammes d'impédance.....	96
Tableau IV.5: Evolution de la taille des cristallites obtenues à différentes concentrations de l'EDTA.....	103
Tableau IV.6: Paramètres électrochimiques des dépôts Zn-Ni en absence et en présence de l'additif.....	105

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I Synthèse bibliographique	
I.1 Electrodéposition	4
I.1.1 Mécanismes de l'électrodéposition	4
I.1.2 Aspects théoriques de l'électrocristallisation	5
I.1.3 Interface électrolyte – solide	7
I.1.4 Principes fondamentaux de l'électrodéposition des métaux	9
I.1.4 Principes fondamentaux de l'électrodéposition des métaux	9
I.1.5 Electrodéposition des alliages	9
I.1.6 Electrodéposition des alliages Zn-Ni	12
I.1.6.1 Structure des alliages Zn-Ni	13
I.1.6.2 Bains utilisés pour la déposition	13
I.1.6.3 Effet des conditions opératoires	14
I.2 Phénomènes de nucléation et de croissance cristalline	16
I.2.1 Nucléation et croissance électrochimique	16
I.2.2 Modèles pour la nucléation électrochimique	16
I.2.3 Modes de croissance	19
I.3 Phénomène de la corrosion	22
I.3.1 Corrosion métallique	22
I.3.1.1 Aspect thermodynamique de la corrosion	23
I.3.1.2 Aspect cinétique	25
I.3.1.3 Evaluation de la corrosion par étude électrochimique	25
I.3.2 Corrosion des alliages Zn-Ni	27
I.3.3 Effets des conditions de déposition sur les alliages Zn-Ni	28
I.3.3.1 Effet de la température	28
I.3.3.2 Effet de la composition	28
I.3.3.3 Effet de mode de déposition	29
I.3.3.4 Effet des additifs	29
I.4 Conclusion	31
Références bibliographiques	32
Chapitre II Méthodes expérimentales	
II.1 Etude et synthèse électrochimique	36

II.1.1 Dispositif expérimental.....	36
II.1.2 Voltampérométrie cyclique (VC)	38
II.1.3 Droites de Tafel	42
II.1.4 Rendement en courant (R_C)	43
II.1.5 Chronoampérométrie (CA)	43
II.1.6 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	45
II.2 Méthodes de caractérisation " <i>ex-situ</i> "	49
II.2.1 Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA)	49
II.2.2 Microscopie à force atomique (AFM)	50
II.2.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	51
II.2.4 Diffraction des Rayons X (DRX)	52
II.3 Conclusion	54
Références bibliographiques	55

Chapitre III Effet des conditions de déposition sur les propriétés des alliages Zn-Ni

III.1 Electrodeposition des alliages Zn-Ni	57
III.1.1 Stabilité du substrat	57
III.1.2 Choix du pH	58
III.1.3 Rendement en courant	61
III.2 Effet de la composition du bain électrolytique.....	63
III.2.1 Mécanisme de nucléation et de croissance de l'alliage Zn-Ni	64
III.2.1.1 Courbes courant-temps	64
III.2.1.2 Nucléation et croissance	65
III.2.2 Caractérisation " <i>ex-situ</i> " des dépôts	66
III.2.2.1 Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique (AFM)	66
III.2.2.2 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)	68
III.2.2.3 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X	71
III.2.2.4 Dissolution anodique.....	72
III.3 Effet du potentiel de déposition	73
III.3.1 Mécanisme de nucléation et de croissance cristalline de l'alliage Zn-Ni	74
III.3.1.1 Courbes courant-temps.....	74
III.3.1.2 Nucléation et croissance.....	75
III.3.2 Caractérisation " <i>ex-situ</i> " des dépôts	76
III.3.2.1 Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique (AFM)	77
III.3.2.2 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X	78

III.3.2.3 Dissolution anodique.....	79
III.4 Conclusion.....	80
Références bibliographiques	81
Chapitre IV Comportement électrochimique et effet de l'additif sur la corrosion des alliages Zn-Ni	
IV.1 Etude de la résistance à la corrosion	83
IV.1.1 Effet de la composition du bain	83
IV.1.1.1 Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps	83
IV.1.1.2 Courbe de polarisation	84
IV.1.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	87
IV.1.2 Effet du potentiel de déposition	91
IV.1.2.1 Evolution du potentiel de corrosion	91
IV.1.2.2 Courbes de polarisation.....	92
IV.1.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	93
IV.2 Effet de l'additif sur les propriétés de l'alliage Zn-Ni	96
IV.2.1 Courbes de voltammétrie	96
IV.2.2 Courbes transitoires.....	97
IV.2.3 Caractérisations " <i>ex-situ</i> " des dépôts	99
IV.2.3.1 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage.....	99
IV.2.3.2 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	102
IV.2.4 Effet de l'additif sur la corrosion de l'alliage Zn-Ni dans le milieu NaCl (3,5%).....	103
IV.2.4.1 Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps	103
IV.2.4.2 Courbes de Tafel	104
IV.2.4.3 Caractérisation morphologique des surfaces.....	106
IV.3 Conclusion	108
Références bibliographiques	109
Conclusion générale	111

Introduction générale

Introduction

Les exigences croissantes en matière de propriétés des revêtements de zinc ont créé un besoin de développement de procédés d'électrodéposition d'alliages de zinc [1]. Le développement d'alliages de zinc présente un intérêt considérable car ces alliages donnent une meilleure protection à la corrosion que les films de zinc pur et ils possèdent de meilleures propriétés mécaniques. Afin de fournir une bonne résistance à la corrosion de l'acier avec un faible coût et une épaisseur de revêtement inférieure, des alliages de zinc galvanisés ont toujours été utilisés. Ce sont principalement des alliages de zinc avec un faible pourcentage de Ni, Co, Fe ou Mn. Les alliages de zinc (Zn-Fe, Zn-Co, Zn-Ni et Zn-Mn) demeurent anodiques à l'acier et sont moins actifs que le zinc. Ils se corroderont préférentiellement à l'acier en milieu corrosif, mais à un taux beaucoup plus faible que celui du zinc et sans produire de produits de corrosion volumineux par rapport aux revêtements de zinc purs. De nombreux facteurs impliqués dans le choix d'un alliage particulier pour une application spécifique incluent la composition du bain, la facilité d'utilisation, le coût et la performance réelle dans des atmosphères corrosives. Le zinc est un métal relativement peu noble, avec un potentiel d'équilibre de plusieurs centaines de millivolts plus cathodiques que celui de bien des métaux du groupe du fer (cobalt, nickel, fer par exemple). On pourrait ainsi s'attendre à ce que la déposition électrochimique de nickel et de zinc conduise à un alliage plus riche en nickel qu'en zinc.

Les alliages Zn-Ni déposés par électrodéposition ont également montré des propriétés intéressantes pour les industries automobile et aérospatiale, y compris leur résistance à la corrosion [2]. L'électrodéposition des alliages Zn-Ni est classée par Brenner [3] comme une codéposition anormale dans laquelle le zinc, qui est un métal moins noble, est préférentiellement déposé. Cette codéposition anormale peut être expliquée en tenant compte de l'hydroxyde de zinc ; il est généralement admis à être liée à l'évolution de l'hydrogène à la cathode provoquant la formation d'une précipitation d'hydroxyde de zinc, ce qui inhibe le dépôt de nickel [4]. En fait, il est bien connu que la déposition de l'alliage Zn-Ni est de type anormale puisque, sauf à des densités du courant très faibles, la teneur en zinc dans l'alliage formé est nettement supérieure à celle dans le bain électrolytique. Néanmoins, la proportion de zinc et de nickel dans l'alliage formé dépend principalement des conditions opératoires tels que la densité du courant, composition du bain (pH et surtout rapport $([Ni^{2+}]/[Zn^{2+}])$). Le maintien du pH de la solution d'électrodéposition est crucial pour assurer la stabilité du bain

pendant le processus de dépôt. D'autres chercheurs ont rapporté que la valeur du pH optimale se situait dans la plage de 2 à 6 [5]. Des valeurs du pH très élevées pourraient provoquer la formation de précipités d'hydroxyde des ions métalliques et conduire ainsi à des solutions de bain instables. Pendant ce temps, des valeurs de pH faible conduisent à une évolution excessive de l'hydrogène.

Dans cette objective, le présent travail a été consacré à l'étude de l'effet des conditions de déposition sur le comportement électrochimique de l'alliage Zn-Ni, et en particulier la résistance à la corrosion dans le milieu basique NaCl 3.5%.

Le manuscrit de cette thèse est constitué par quatre chapitres :

Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur l'électrodéposition des alliages, l'effet des paramètres expérimentaux sur la déposition, la nucléation, et le phénomène de corrosion.

Le second chapitre présente les différentes techniques mises en œuvre lors de cette étude, ainsi que les conditions expérimentales utilisées.

Le troisième chapitre porte sur l'étude de l'électrodéposition, la nucléation ainsi que l'influence de la teneur en zinc, et l'effet du potentiel de déposition sur le comportement électrochimique, la structure et la morphologie des alliages Zn-Ni.

Le quatrième chapitre présente les résultats sur l'effet de la concentration des ions Zn^{2+} et le potentiel de déposition sur la résistance à la corrosion de l'alliage Zn-Ni. Une partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude de l'effet de l'additif (EDTA) sur les propriétés de l'alliage Zn-Ni.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale présentant les différents résultats ainsi obtenus.

Référence:

- [1] L.S. Tsybul'skaya, T.V. Gaev'skaya, T.V. Byk, G.N. Klav'sut, Zh. Prikl.Khim.74 (10) (2001) 1628.
- [2] R.M. Gnanamuthu, S. Mohan, G. Saravanan, C.W. Lee, J. Alloys Compd. 513 (2012) 449–454.
- [3] A. Brenner, *Electrodeposition of alloys*, Vol.2, Academic press, New York, (1963) p.194
- [4] FJ. Fabri Miranda, OE. Barcia, SL. Diaz, OR. Mattos, R.Wiart, Electrochem.Acta 411(1996)41
- [5] T.Osaka, Electrochim. Acta45 (2000) 3311.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Dans ce chapitre, nous allons principalement nous intéresser aux phénomènes de l'électrocristallisation et de la codéposition des métaux. Dans la première partie de ce chapitre, une étude détaillée de phénomène de nucléation et de croissance cristalline en milieu liquide est présentée. Cette étude est suivie de quelques notions théoriques sur la corrosion des alliages, et en particulier l'effet des conditions d'électrodéposition (la composition du bain, le pH, la température ainsi que la présence des additifs) sur la résistance à la corrosion des alliages Zn-Ni.

I.1 Electrodeposition

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité du courant, régime continu, régime pulsé, ...), il est possible d'obtenir des tailles de grains nanométriques. Durant ces dernières années, cette technique de synthèse a été souvent utilisée pour l'élaboration des nanostructures. Cette large utilisation de la voie électrochimique est due aux faibles coûts, facilité et rapidité de mise en œuvre de cette dernière technique. L'électrodéposition permet d'obtenir des structures de très bonne qualité cristalline, comparable aux techniques sophistiquées travaillant sous ultraviolet. Il est aussi possible d'obtenir des revêtements présentant une texture plus ou moins marquée. Cette technique d'élaboration peut présenter l'inconvénient d'incorporer dans le revêtement des impuretés présentes dans la solution électrolytique. Ces impuretés sont alors susceptibles d'influencer fortement le comportement physico-chimique du dépôt [1, 2].

I.1.1 Mécanismes de l'électrodéposition

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés sur la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci-dessous [3, 4].

- Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode.
- Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.
- Transfert de charge avec la formation d'adatom (ou adions) à la surface de la cathode.
- Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des adatoms à la surface de l'électrode.

- Coalescence de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables.

Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont schématisés sur la figure I.1.

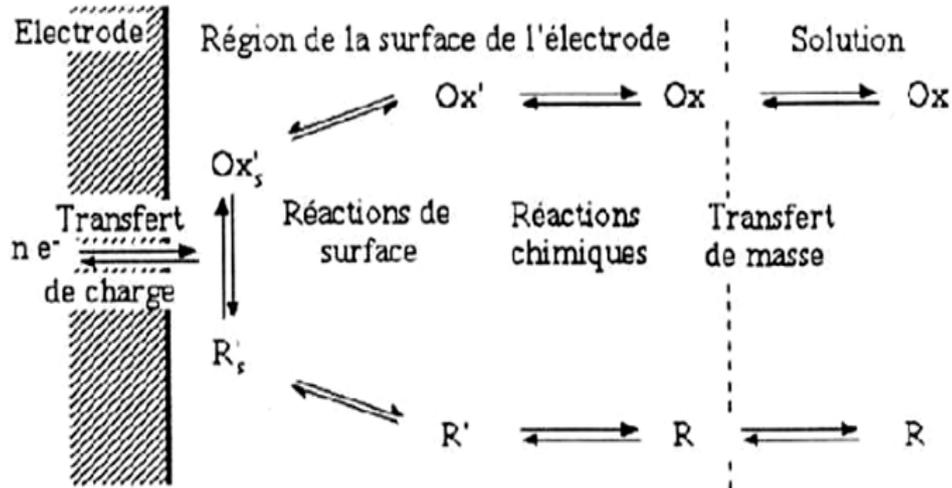


Figure I.1 : Stades initiaux intervenant lors d'une réaction électrochimique [5].

I.1.2 Aspects théoriques de l'électrocristallisation

Dans le cas d'une surface idéale, les ions métalliques présents en solution sont généralement hydratés ou complexés. Ceux-ci sont transportés vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche d'Helmholtz. En se rapprochant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent ou se décomplexent. Une fois déshydratés ou décomplexés, ceux-ci se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (formation des adatoms). Par suite, les adatoms diffusent sur la surface pour trouver des sites stables (marches, coin, émergence de dislocations, ...).

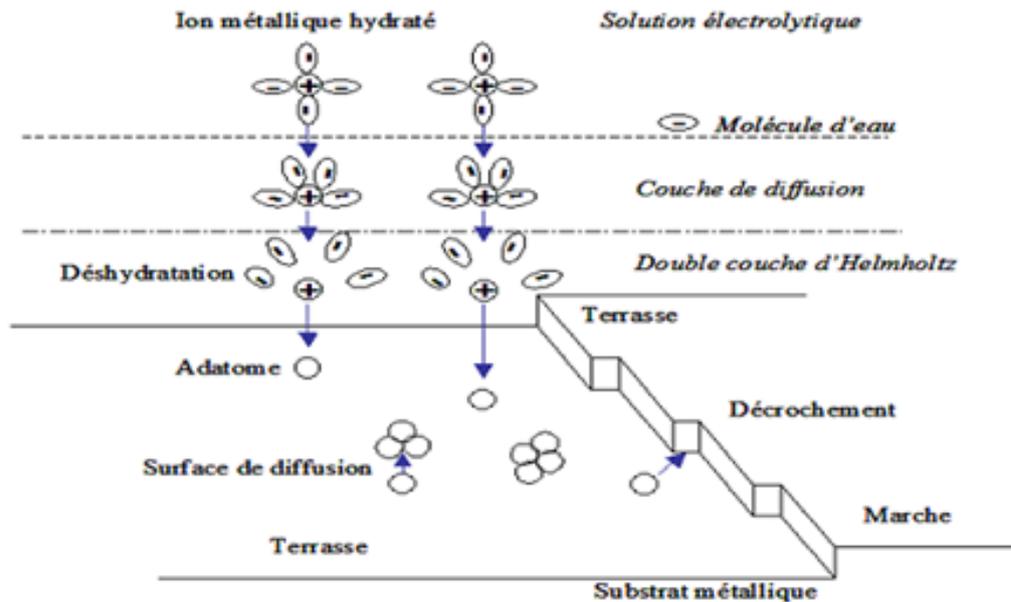


Figure I.2: Processus de dépôt cathodique d'un métal (électrocristallisation) [6].

En ce qui concerne la croissance cristalline, il est généralement admis qu'elle s'effectue, par incorporation de nouveaux ions (déchargés) dans les angles ou dans les bordures de couches monocristallines à la surface (croissance bidimensionnelle), plutôt que par superposition de nouvelles couches (croissance tridimensionnelle).

Le processus de l'électrocristallisation se déroule en trois étapes: transfert de masse, transfert de charge et cristallisation.

• **Transfert de masse**

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent : c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent:

- *La migration* : les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.
- *La diffusion* : les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.
- *La convection* : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique...

• **Transfert de charge**

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type *Van Der Waals* conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée

menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés. On parle alors d'adions. Une polémique demeure cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris [7, 8]. Cette théorie explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection 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.

• **Cristallisation:**

L'étape de cristallisation se décompose en deux grands phénomènes (Fig. I. 3) :

- *Germination*: formation de nouveaux cristaux à partir de germes qui vont être produits spontanément à la surface du substrat (étape II).
- *Croissance cristalline*: les cristaux existants grossissent par addition d'atomes de métal, le cristal croît (étape III). Les adatoms vont, au cours de cette étape de cristallisation, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se sera constitué de petits cristaux.

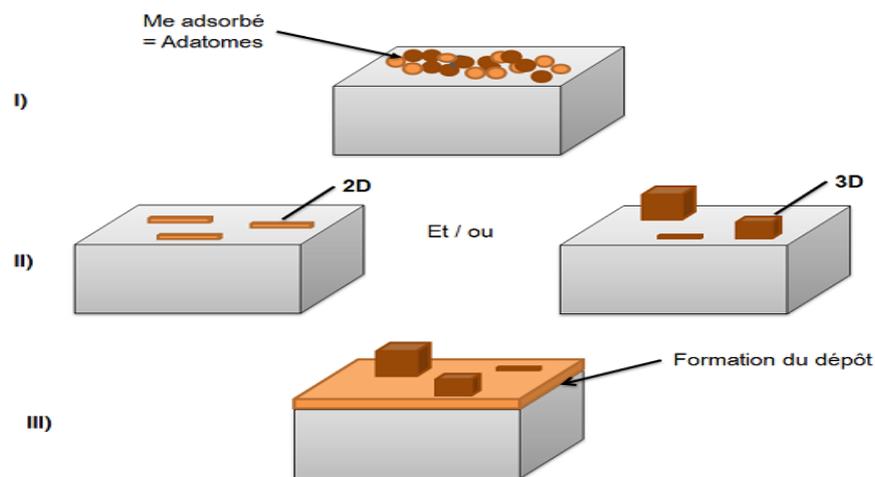
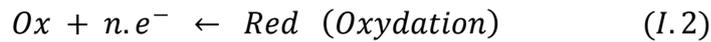


Figure I.3: Schémas des étapes de germination et croissance cristalline [9].

I. 1.3 Interface électrolyte - solide

Dans tous processus électrochimiques, on relève plusieurs types de phénomènes associés à un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'électrodes (conduction électronique) et d'un électrolyte (conduction ionique). Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique : l'oxydoréduction.





Le potentiel d'équilibre de la solution est défini par la loi de *Nernst* :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_{Ox}^{sol}}{C_{Red}^{sol}} = E^0 + \frac{kT}{nq} \cdot \ln \frac{C_{Ox}^{sol}}{C_{Red}^{sol}} \quad (I.3)$$

avec E^0 constante appelée potentiel standard apparent (thermodynamique) caractéristique du système considéré, F constante de Faraday ($9,65 \cdot 10^4$ C/mol), n nombre d'électron, R constante des gaz parfaits ($8,31$ J/K/mol), T température absolue, C_{Ox}^{sol} et C_{Red}^{sol} les concentrations des espèces Ox et Red en solution.

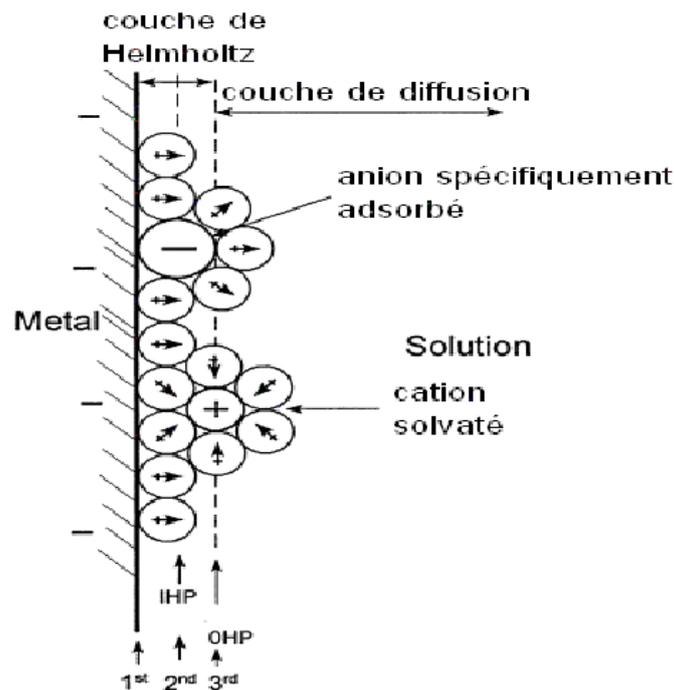


Figure I.4: Schéma de l'interface métal - solution

Le comportement électrique de l'interface électrode – électrolyte peut être assimilé à celui d'une capacité C (appelée *capacité de double couche*) en parallèle avec une résistance R_t (appelée *résistance de transfert*) selon le schéma simple ci-dessous.

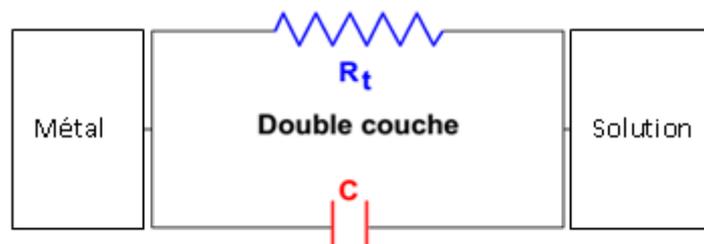


Figure I.5: Circuit électrique équivalent à l'interface métal – solution

Ce schéma montre qu'un courant continu peut traverser l'interface métal-solution. Ce courant, appelé courant de transfert de charge ou courant faradique, traduit la réaction électrochimique qui se produit à l'interface.

I. 1.4. Principes fondamentaux de l'électrodéposition des métaux

L'électrodéposition d'un métal implique la réduction d'ions métalliques (voire d'ions complexés) d'une solution sur un substrat conducteur. Dans le cas d'un système électrochimique simple, une électrode d'un métal M plongée dans une solution d'un de ses sels M^{n+} , il s'établit un équilibre dû à un transfert d'électrons à l'interface métal/solution :



L'ion réduit doit s'intégrer donc dans le réseau cristallin, c'est-à-dire se déposer à la surface de l'électrode selon une structure définie [10].

L'électrode prend un potentiel E_{eq} défini par l'équation de *Nernst* qui dépend du potentiel normal d'oxydoréduction du couple M^{n+}/M et de l'activité des espèces M^{n+} dans la solution [11]:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (I.5)$$

avec E_0 : le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode à hydrogène (V)

$a_{M^{n+}}$: l'activité de l'ion M^{n+} ,

n : le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction,

F : la constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$),

T : la température absolue (K) et R : la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Au cours d'une réaction d'électrodéposition, le potentiel s'écarte du potentiel d'équilibre et on observe un courant I pour un potentiel, dit "potentiel de dépôt" E_d , inférieur au potentiel d'équilibre:

$$E_d(I) = E_{eq} + \eta \quad (I.6)$$

avec η est la surtension, qui est l'écart par rapport au potentiel d'équilibre thermodynamique.

I.1.5 Electrodeposition des alliages

Un alliage est un composé qui a des propriétés métalliques et est composé de deux ou plusieurs éléments dont l'un est métallique. Les alliages homogènes sont des alliages de phase constitués soit de solution solide, soit d'un composé intermétallique. Certaines différences de temps entre la solution solide et le composé sont difficiles. Le dépôt d'alliage crée de nouvelles caractéristiques de surface, qui améliore la performance et permet de nouvelles utilisations différentes pour les métaux déposés. Les dépôts d'alliage sont plus denses, plus durs, plus résistants à la corrosion, plus de protection pour le métal de base.

Considérons un électrolyte composé de deux espèces métalliques sous forme ionique, notées M_1 et M_2 . Supposons que M_1 est plus noble que M_2 , soit $E_{eqM1} \geq E_{eqM2}$. La codéposition apparaît lorsque le potentiel de dépôt E est inférieur au potentiel d'équilibre du

constituant le moins noble $E_{\text{éq}M_2}$. Si le potentiel E est supérieur à $E_{\text{éq}M_2}$, seule l'espèce M_1 se réduit $E_{\text{éq}M_1}$.

Trois réactions peuvent prendre place à la cathode lors de l'électrodéposition d'un alliage binaire : la réduction simultanée des deux espèces électroactives et la réaction de dégagement d'hydrogène.

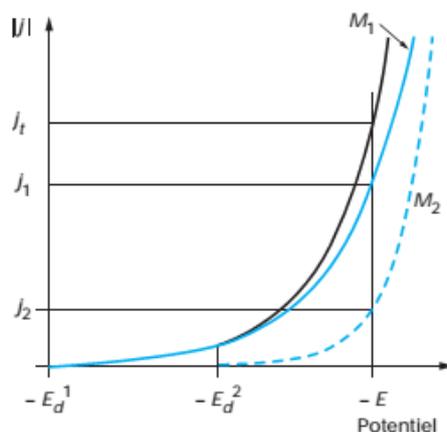


Figure 1.6: Courbes schématiques de polarisation lors du dépôt d'un alliage composé de deux métaux M_1 et M_2 .

Dans la zone de potentiels entre E_{d1} ($I = 0$) et E_{d2} ($I = 0$), seul le métal M_1 se dépose. La formation du codépôt apparaît lorsque le potentiel est inférieur à E_{d2} ($I = 0$), potentiel de décharge du constituant le moins noble. Au potentiel E , il passe un courant total $j_t = j_1 + j_2$. Les vitesses de décharge individuelles correspondent aux courants j_1 et j_2 . La fraction du courant $j_1/(j_1 + j_2)$ sert à déposer l'élément 1 et la fraction du courant $j_2/(j_1 + j_2)$ sert à déposer l'élément 2.

Les vitesses des réductions individuelles des éléments sont généralement assez éloignées, c'est pourquoi la codéposition n'est possible que si l'on rapproche les potentiels cathodiques des métaux :

- En rapprochant les potentiels d'équilibre des métaux : pour se faire, il faut diminuer la concentration de l'espèce métallique la plus noble dans l'électrolyte (espèce M_1), ce qui permet d'abaisser son potentiel thermodynamique.
- En augmentant la surtension du métal le plus électropositif (en modifiant la cinétique de dépôt du métal par ajout d'additifs complexants, par exemple)
- En diminuant la surtension du métal ayant le potentiel le plus négatif (métal moins noble)

Selon les potentiels normaux d'oxydoréduction, des métaux dont les potentiels d'équilibre sont proches, sont codéposés plus facilement que d'autres métaux présentant des potentiels éloignés : on peut citer, par exemple, la codéposition de Pb-Sn, Ni-Sn et Ni-Co.

Selon la classification de Brenner [12], le type de codéposition dépend donc de la concentration des espèces métalliques présentes en solution mais aussi du pourcentage de l'espèce dans le dépôt. Il existe différents types de codéposition, classés suivant l'influence de certains facteurs [13] :

• **Systèmes normaux**

Il s'agit de tous les systèmes pour lesquels le métal le plus noble se dépose préférentiellement. Les proportions des métaux dans l'alliage déposé sont en accord avec ceux attendus compte tenu des potentiels d'équilibre des métaux. Brenner [12] distingue trois catégories :

- **Codéposition régulière** : Ce processus est caractérisé par un contrôle diffusionnel de la réduction du métal le plus noble, qui a lieu généralement lorsque les potentiels thermodynamiques des composants de l'alliage sont éloignés les uns des autres et où les métaux ne forment pas de solution solide.
- **Codéposition irrégulière** : Elle s'identifie surtout pour les systèmes où les potentiels de réduction des éléments de l'alliage sont très rapprochés, et où les métaux forment des composés intermétalliques. Les facteurs cinétiques et thermodynamiques jouent un rôle dans la composition de l'alliage. Cette codéposition est sous contrôle d'activation.
- **Codéposition à l'équilibre** : Ici, le rapport des concentrations des espèces dans le dépôt est identique à celui présent dans la solution. Ceci n'est possible que lorsque de faibles courants sont appliqués afin que le système reste proche de son état d'équilibre et rend ce système inutilisable pour une application technique.

• **Systèmes anormaux**

Le comportement de ces systèmes diffère de celui attendu sur la base des conditions d'équilibre. Parmi ceux-ci, on distingue deux catégories:

- **Codéposition anormale** : On parle de codéposition anormale lorsque la réduction du métal le plus noble est inhibée et l'élément le moins noble est déposé préférentiellement. La concentration de ce métal dans l'alliage est plus élevée que dans la solution. Ce type de codéposition se retrouve généralement pour un élément du groupe du fer (fer, cobalt, nickel) comme, par exemple les alliages Zn-Ni, Zn-Co et Co-Fe.
- **Codéposition induite** : Dans ce cas, des espèces métalliques qui ne peuvent pas être habituellement déposées seules en solution, peuvent être déposées comme élément dans un alliage (exemples : le germanium, le molybdène ou le tungstène) en présence d'un métal

" inducteur". La présence d'une espèce facilite la réduction de l'autre cation métallique, comme dans le cas de l'alliage CoFeMo. La figure I.7 permet d'identifier les différents types de codéposition:

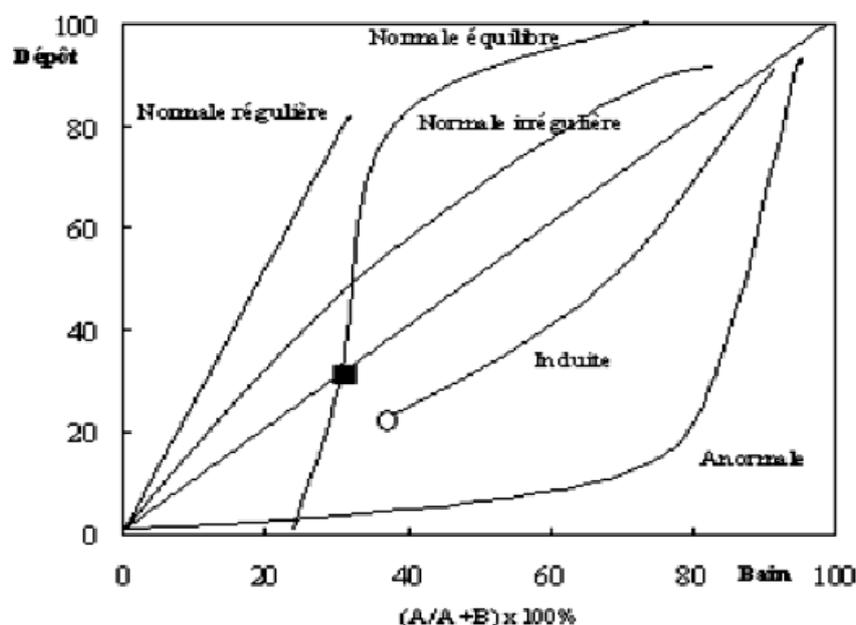
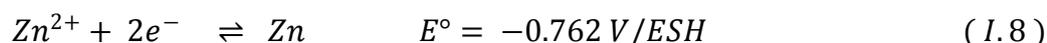
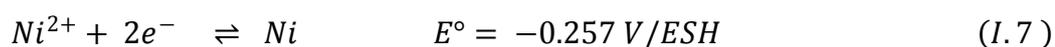


Figure I.7: Type de codéposition obtenu en fonction des compositions du bain et du dépôt selon Brenner [12].

I.1.6 Electrodeposition des alliages Zn-Ni

L'électrodeposition de Zn avec des métaux du groupe de fer (Fe, Co et Ni) a été classifiée comme des dépôts de Zn anormaux, c'est-à-dire moins nobles et déposé préférentiellement dans la plupart des conditions de déposition. La codéposition de zinc et nickel correspond aux stœchiométriques suivantes :



L'électrodeposition de Zn-Ni à partir de solutions aqueuses est classée comme une codéposition anormale, où le métal le moins noble (le zinc) est réduit préférentiellement que le métal le plus noble (le nickel) [12]. Parmi les hypothèses qui expliquent ce phénomène est le "mécanisme de suppression de l'hydroxyde", initialement proposé par Dahms et Croll [14] pour le système Fe-Ni. Ce model suggère que la précipitation d'un hydroxyde métallique moins noble à la cathode est capable d'inhiber le dépôt du métal plus noble. L'augmentation locale du pH lors du dégagement d'hydrogène à la cathode provoquant la précipitation d'hydroxyde de zinc qui inhibe la déposition de nickel [15,16]. En raison de ce comportement de dépôt anormal, des alliages de zinc-nickel à haute teneur en nickel peuvent être difficiles à obtenir à partir de bains d'électrodeposition en milieu aqueux. Autre théorie suggère que la

codéposition anormale est due au sous-potentiel de déposition (under potential deposition) de zinc [17], le dépôt de zinc a des potentiels plus nobles que son potentiel d'équilibre sur des germes de nickel. D'autres auteurs attribuent la codéposition anormale de Ni-Zn à la cinétique lente de déposition de nickel [18, 19]. En fait, sauf à des densités du courant très faibles, la teneur en zinc dans l'alliage formé est nettement supérieure à celle dans le bain électrolytique. Néanmoins, comme on le verra par la suite, la proportion de zinc et de nickel dans l'alliage formé dépend principalement des conditions opératoires tels que le potentiel de déposition, le pH et surtout le rapport Zn/Ni.

I.1.6.1 Structure des alliages Zn-Ni

Selon une étude antérieure [20], les revêtements en alliage Zn-Ni se composent principalement de quatre phases : η -phase, une solution solide de nickel dans le zinc avec moins de 1% de nickel; δ -phase, une phase intermédiaire avec une composition $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$; γ -phase, une phase intermédiaire avec une composition $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$; et α -phase, une solution solide de zinc dans du nickel avec une solubilité à l'équilibre d'environ 30% de Zn. Plusieurs études qui ont été réalisées, ont révélé qu'il y a une transformation de phase dans les alliages Zn-Ni par rapport à la composition [18, 21-23]. Ils ont rapporté que les phases obtenues par électrodéposition sont différentes à celle présentées dans le diagramme d'équilibre de phase [23].

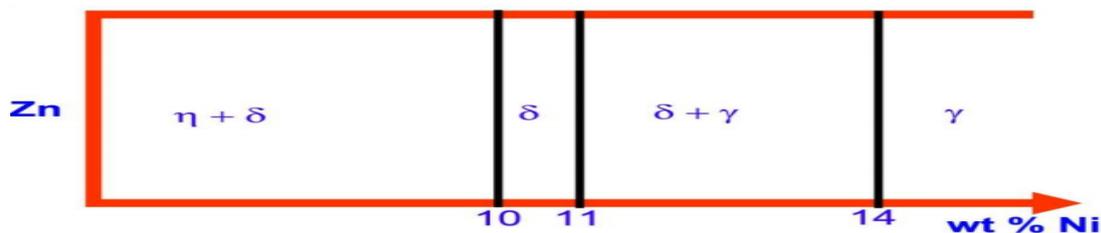


Figure I.8: Diagramme d'équilibre de phase [23].

I.1.6.2 Bains utilisés pour la déposition des alliages Zn-Ni

Pour des raisons de solubilité des hydroxydes de nickel et de zinc, la plupart des bains électrolytiques sont acides, voire neutres. Néanmoins, certains auteurs ont envisagé l'utilisation de bains alcalins.

- Bains alcalins

Pfizer et Strube [24] ont reporté l'utilisation de bains fortement alcalins dans lesquels le zinc est sous forme zincate, et donc en solution. Un complexant doit être ajouté à la solution pour permettre la mise en solution d'un complexe qu'il s'agit de former au détriment de l'hydroxyde de nickel insoluble. La teneur en nickel est généralement faible, de l'ordre de 6 à

8% en poids. Ils préconisent l'ajout d'un polymère à 40-60 g.l⁻¹ possédant des fonctions amines, fonctions bien stables en milieu alcalin (NaOH à 115-135 g.l⁻¹). La présence d'une amine macromoléculaire permet d'augmenter la quantité de nickel dans le dépôt à environ 13-15 % en poids. Le dépôt, moins sujet à des contraintes, est constitué de grains plus petits que celui produit sans amine: la texture du dépôt est le fait d'une part d'une teneur plus forte en nickel, et peut être, d'autre part, à une certaine inhibition de la surface lors de la croissance cristalline.

- Bains chlorures

De nombreux travaux reposent sur l'utilisation de chlorure de nickel et de zinc à des concentrations de l'ordre de quelques dixièmes de mole l⁻¹, voire davantage, pour chacun des deux sels ; toutefois, des concentrations nettement plus faibles ont parfois été considérées pour certains travaux plus fondamentaux. Parmi les bains en milieu chlorure, on peut citer le bain Roehl [25], décrit de manière détaillée par Hsu [26]. On introduit généralement un ou plusieurs électrolytes supports qui permettent d'augmenter la conductivité du milieu, mais confèrent également des propriétés tampons à ce milieu, réduisant ainsi la possibilité d'une augmentation du pH par co-dégagement d'hydrogène. Le pH des milieux est soit de l'ordre de 1.5 par ajout d'acide chlorhydrique ou sulfurique, soit plus proches de 5. Les électrolytes supports les plus fréquemment ajoutés à titre d'exemple sont : les chlorure de sodium, chlorure d'ammonium, en utilisant le pouvoir tampon du couple ammonium/ammoniac, acide borique; plus de la moitié des auteurs font appel à cet acide [27-32].

- Bains sulfates et autres

Les commentaires généraux donnés pour les bains de chlorure sont toujours valables, tant pour les concentrations que pour le pH et l'ajout d'électrolyte support ou d'additifs. Les électrolytes supports considérés sont, soit du sulfate de sodium, du gluconate de sodium du chlorure d'ammonium, ou encore de l'acide sulfurique [33-36]. Comme pour les bains de chlorure, l'acide borique est fréquemment utilisé. D'autres sels de zinc et de nickel, comme les sulfamates ou les citrates ont également été proposés.

I.1.6.3 Effet des conditions opératoires

• Effet du pH

Le dépôt métallique s'accompagne souvent d'une évolution simultanée de l'hydrogène. L'évolution de l'hydrogène influence le mécanisme de dépôt du métal et les propriétés physico-chimiques et aussi mécaniques du dépôt. Le dépôt d'hydrogène est l'un des facteurs responsables de la formation de fosses et de pores dans l'électrodéposition. Le dégagement d'hydrogène augmente le pH autour de la cathode, ce qui provoque la précipitation de

l'hydroxyde de métaux lourds, qui s'incorpore ensuite dans le dépôt. L'effet du pH sur la composition des dépôts dans la codéposition anormale des métaux du groupe du fer avec le zinc à partir du bain de sel simple et du bain complexe a été beaucoup étudié. Ces résultats illustrent les points que l'effet du pH sur les complexes métalliques est le principal facteur qui influence la composition du dépôt et le type de codéposition [37]. De nombreux bains acides fonctionnent à un pH proche de 5, pour lequel le potentiel hydrogène est de -0,085 V. Dans les bains alcalins à pH égale à 10, il est de -0,38 V.

Pratiquement, les sels de zinc et de nickel sont solubles à des pH inférieurs à 6 ou 7 (en fonction de la concentration des espèces en solution). Au-delà de cette valeur, il y a formation des hydroxydes peu solubles $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Pour un pH fortement basique (au-delà de 12.5), la formation de zincate, ou de ses formes mono-ou dihydratées permet la mise en solution du zinc divalent.

• Rôle de l'acide borique

Le rôle de l'acide borique a été d'un grand intérêt pour l'électrodéposition de Ni [38, 39] et Zn-Ni [40]. On croit maintenant que l'acide borique forme un complexe avec le Ni, agissant comme un catalyseur homogène, ou adsorbé sur la surface de l'électrode, a un rôle significatif sur la morphologie et les caractéristiques de composition. La présence d'acide borique entraîne une augmentation de l'efficacité actuelle du processus de dépôt, la quantité de zinc dans l'alliage déposé et la densité de nucléation du dépôt [39]. Ces effets ont été attribués à l'adsorption de l'acide borique à la surface de l'électrode. En outre, l'acide borique agit comme tampon pour maintenir le pH du bain d'électrolyte [41, 42]. Des effets similaires de l'acide borique ont été observés dans le présent travail pendant le dépôt de Zn-Ni à partir du bain de sulfate.

• Composition du bain

Les effets de la composition du bain sur la composition des dépôts confirment la théorie de la codéposition anormale présentée par Benner [12]. Le pourcentage de nickel dans le dépôt d'alliage varie en fonction de la concentration des ions Zn^{2+} et Ni^{2+} dans le bain d'électrodéposition (Fig.I.9), la teneur en Ni diminue avec l'augmentation de la concentration de sulfate de zinc ou de chlorure de zinc. Ce comportement caractéristique est dû au dépôt préférentiel du zinc sur le nickel (processus de dépôt anormal). Egalement, le pourcentage de nickel dans le dépôt d'alliage augmente avec l'augmentation de la concentration de sulfate ou de chlorure de nickel, respectivement.

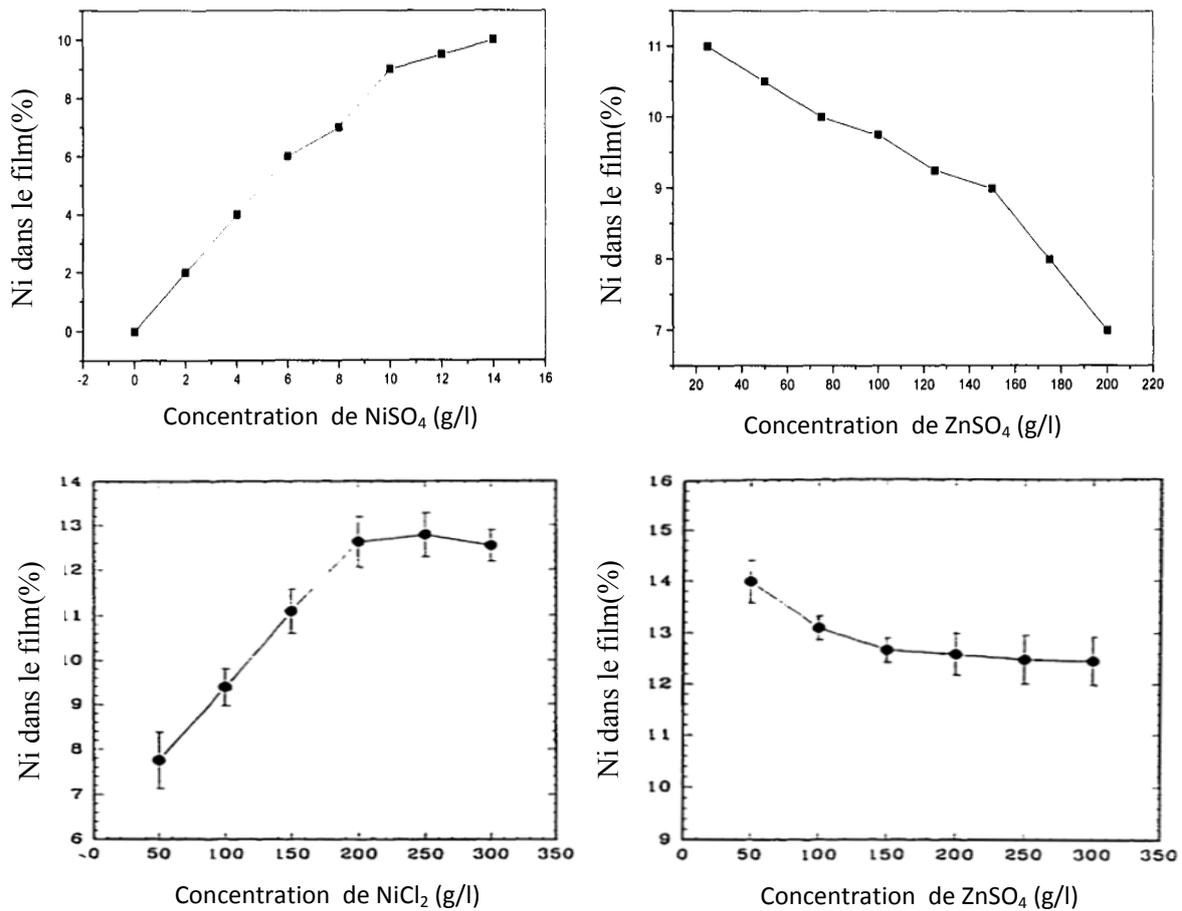


Figure I.9: Variation du pourcentage de Ni en fonction de la concentration des bains NiSO₄, ZnSO₄ [43] et NiCl₂.6H₂O, ZnCl₂ [44].

I.2 Phénomènes de nucléation et de croissance cristalline

L'élaboration de l'édifice cristallin fait intervenir des phénomènes de nucléation et de croissance cristalline. Ces deux étapes, en compétition l'une par rapport à l'autre, peuvent avoir une influence importante sur la cinétique de formation du dépôt et vont également déterminer la structure et les propriétés du dépôt [45].

I.2.1 Nucléation et croissance électrochimique

La nucléation et la croissance est le stade le plus important dans le processus de l'électrodéposition des métaux et des alliages. Il est bien admis que la compétition entre la croissance et la nucléation détermine la granulométrie du métal déposé. L'apparence générale et la structure du dépôt est déterminée par la forme de croissance du cristal [46]. 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 aussi par les réactions d'adsorption et la formation des systèmes à faible dimensionnalité: localisée préférentiellement à des surfaces inhomogènes des substrats [47].

I.2.2 Modèles pour la nucléation électrochimique

Les premiers stades de la croissance sont dominés par des phénomènes de nucléation tridimensionnelle dépendant de la surtension appliquée. La plupart des modèles cherchent donc à trouver une relation liant la surtension aux paramètres cinétiques de la nucléation (densité de nucléons, taux de nucléation, constante de diffusion, ...). Du point de vue expérimental, par contre, nous n'avons accès qu'au courant traversant l'électrode au cours du temps, lorsque nous lui appliquons le potentiel E . C'est pourquoi, les modèles doivent, avant tout, simuler ce courant en fonction du processus de nucléation choisie pour permettre d'identifier le processus en jeu. Une fois le processus de nucléation identifié, on développe dans le cadre du même modèle une relation entre le potentiel et les paramètres de nucléation, lorsque cela se justifie (cas par exemple de la nucléation progressive). Tous les modèles qui vont suivre supposent que l'étape de transfert de charge est très rapide. Le taux de germination des nucléons est alors contrôlé par la diffusion des ions susceptibles de se déposer sur la surface. Ce sont donc des modèles de nucléation contrôlée par la diffusion.

Scharifker et Hills [48] simplifient le problème de nucléation à un problème bidimensionnel (2D) en considérant les germes hémisphériques distribués sur une surface plane qui croissent sous contrôle diffusionnel. Expérimentalement, le mécanisme de nucléation et sa vitesse sont généralement déterminés à l'aide des techniques potentiostatiques transitoires (courant-temps). Au cours de l'application d'un potentiel de déposition, la formation des germes stables et leur croissance peuvent être observées directement par le contrôle du courant transitoire. La forme des courbes transitoires nous donne des informations sur la vitesse de nucléation, la densité des germes et le mécanisme de croissance [49]. La figure $i=f(t)$ montre une courbe théorique potentiostatique transitoire (courant-temps).

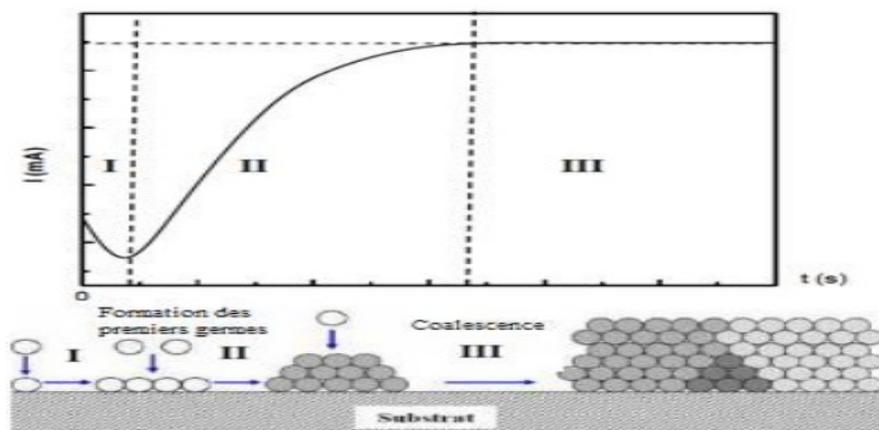


Figure 1.10 : Courbe théorique potentiostatique transitoire (courant-temps), pendant un processus de déposition [50].

La figure I.10 représente l'enregistrement du courant généré pendant un processus de dépôt à un potentiel fixe pendant un temps t . Trois zones se distinguent :

- Région (I) : elle correspond à la charge de la double couche électrique ainsi qu'à la formation des premiers germes.
- Région (II) : représentant la croissance des germes et leur recouvrement.
- Région (III) : cette zone correspond au courant limite imposé par la diffusion des ions à travers la solution (équation de Cottrell) [51].

Selon le model Scharifker et Hills [48], la nucléation est classée en deux types distinctes, la nucléation instantanée et la nucléation progressive. Dans le type de nucléation instantanée, tous les sites réactionnels de la surface sont activés simultanément et le nombre de noyaux croissant sur la surface est saturé au stade de dépôt initial. D'autre part, dans la nucléation progressive le nombre de noyaux est inférieure à la valeur de saturation maximale et de nouveaux noyaux commence à croître, progressivement. Pour ces deux types, les densités du courant peuvent être exprimées par les équations:

$$i(t) = \frac{zFCD^{1/2}}{\sqrt{\pi t}} \left\{ 1 - \exp\left[-N_0 D(8\pi^3 CV_m)^{1/2} t\right] \right\} \quad (I.9)$$

$$i(t) = \frac{zFCD^{1/2}}{\sqrt{\pi t}} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{2}{3} K_n N_0 D(8\pi^3 CV_m)^{1/2} t^2\right] \right\} \quad (I.10)$$

où Z est la valence de l'ion métallique, F est la constante de Faraday, N_0 la densité du noyau de nucléation et D le coefficient de diffusion, C est la concentration d'ions dans la solution d'électrolyte, K_n est la vitesse de nucléation et V_m le volume molaire. L'équation ci-dessus peut être reformulée en utilisant le courant maximal, i_{max} , et l'instant auquel la densité de courant atteint sa valeur maximale, t_{max} .

Pour une nucléation instantanée:

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_{max}} \left[1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_{max}}\right) \right]^2 \quad (I.11)$$

Pour une nucléation progressive:

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_{max}} \left[1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{max}^2}\right) \right]^2 \quad (I.12)$$

où i_{max} et t_{max} ce sont le courant et le temps maximum.

Les courants transitoires théoriques tracés selon les deux équations (I.11) et (I.12) sont représentés sur la figure I.11.

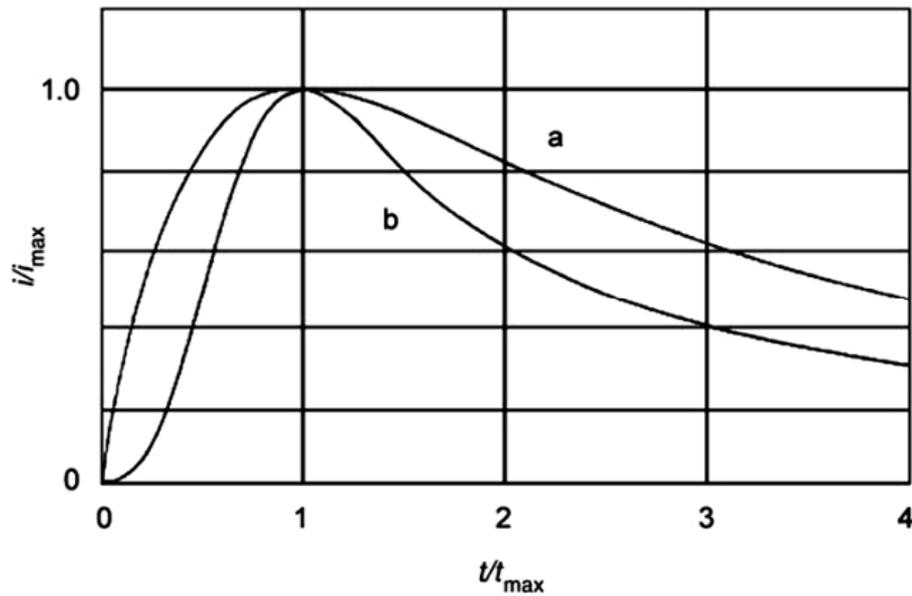


Figure I.11 : Courbes théoriques adimensionnelles selon les équations (I.11) et (I.12)
 a) Nucléation instantanée b) Nucléation progressive.

Ainsi que la confrontation des courbes théoriques obtenues avec les équations précédentes, avec les données expérimentales permet de déterminer le type de nucléation.

I.2.3 Modes de croissance [52]

La dernière étape dans le procédé de l'électrodéposition est l'étape de croissance (coalescence) dans laquelle les îlots commencent à se grossir et se regrouper. La loi de Nernst, nous permet de distinguer deux domaines de potentiel de déposition (Fig. I.12) :

- Lorsque le potentiel E , appliqué à une électrode, est inférieur à $E_{M^{z+}/M}$, il est dit cathodique et nous parlerons de dépôt en surtension ou Over Potential Deposition (OPD).
- Lorsque le potentiel E est supérieur à $E_{M^{z+}/M}$, il est dit anodique et nous parlerons de dépôt en sous tension ou (UPD).

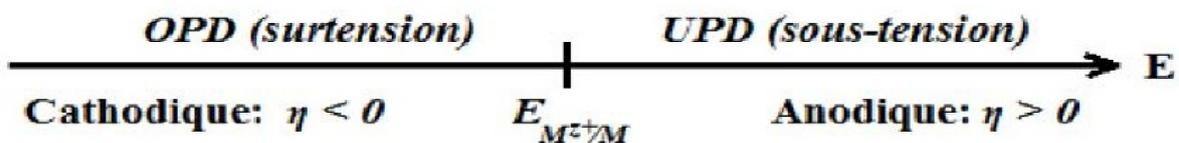
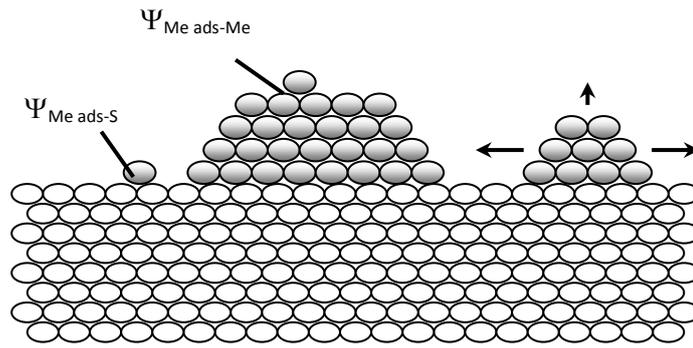


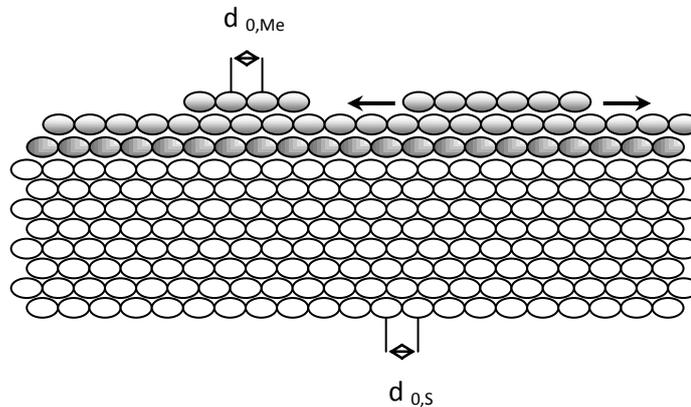
Figure I.12 : Définition des régimes surtension et sous-tension.

Les paramètres déterminants du mécanisme Under Potential Deposition (UPD) et Over Potential Deposition (OPD) du métal sur un substrat différent sont : l'énergie de liaison $Me_{ads}-S$ et les différences des paramètres cristallographiques entre S et le dépôt 3D. En considérant le processus d'électrocristallisation, à des conditions proches de l'équilibre, (faible sursaturation et effets cinétiques négligeables), et en ne tenant pas compte de la formation d'alliages $Me-S$, deux modes différents de croissance peuvent être schématiquement illustrés.

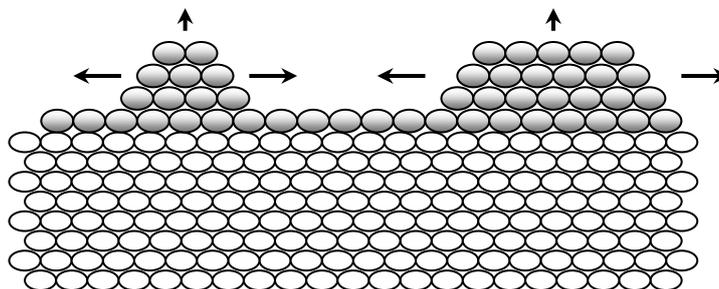
- Dans le premier cas (a), l'énergie de liaison de Me_{ads} sur le substrat S, $\Psi_{Me_{ads}-S}$, est inférieure à celle de Me sur le substrat Me, $\Psi_{Me_{ads}-Me}$. Par conséquent, la concentration en surface de Me_{ads} à $E_{Me^{z+}/Me}$ est faible et l'OPD de la phase 3D se produit sur une surface de substrat non modifiée, en suivant le mode de croissance "*Volmer-Weber*" (ou un mode de croissance en îlot) moins sensible aux différences de paramètres cristallographiques entre Me et S (Fig.I.13.a).
- Dans le second cas, l'énergie de liaison de Me_{ads} sur le substrat S, $\Psi_{Me_{ads}-S}$, est supérieure à celle de Me sur le substrat Me, $\Psi_{Me_{ads}-Me}$. Alors, la phase 2D peut être formée dans le domaine de l'UPD et la concentration à la surface de Me_{ads} à $E_{Me^{z+}/Me}$ peut atteindre une ou plusieurs monocouches de Me_{ads} en fonction de $\Psi_{Me_{ads}-S}$. Deux sous catégories peuvent être alors distinguées :
 - Pour les systèmes où la différence des paramètres cristallographiques est faible, les couches 2D formées en UPD et les cristallites 3D de Me ont une croissance épitaxiale orientée, qui suit le mode de croissance "*Frank-van der Merwe*" (ou mode de croissance couche par couche) jusqu'à la disparition de la forte attraction Me-S (Fig I.13.b). Par la suite le nombre de couches de Me étant suffisant, la croissance continue de la même façon que sur le substrat Me.
 - Pour les systèmes où la différence des paramètres cristallographiques est significative, la phase 2D formée dans le domaine de l'UPD présente une structure différente de la structure 3D de Me, elle est soumise ainsi à de fortes tensions internes. La formation et la croissance de cristallites 3D sans tension interne (îlots), sur une couche 2D contrainte, suivent le mode de croissance "*Stranski-Krastanov*" le plus énergétiquement favorable (Fig.I.13.c). La différence des paramètres cristallographiques entre la phase 2D de Me_{ads} et du dépôt 3D est principalement résolue par la formation de dislocations.



(a) Mode de croissance "Volmer-Weber" (ou formation d'îlots 3D) pour $\Psi_{\text{Me ads-S}} \ll \Psi_{\text{Me ads-Me}}$, indépendamment du rapport $(d_{0,\text{Me}} - d_{0,\text{S}}) / d_{0,\text{S}}$.



(b) Mode de croissance "Frank-van der Merwe" (formation couche par couche) pour $\Psi_{\text{Me ads-S}} \gg \Psi_{\text{Me ads-Me}}$, et un rapport $(d_{0,\text{Me}} - d_{0,\text{S}}) / d_{0,\text{S}} \approx 0$.



(c) Mode de croissance "Stranski-Krastanov" (Formation d'îlots 3D précédé par une couche 2D Me_{ads} sur S) pour $\Psi_{\text{Me ads-S}} \gg \Psi_{\text{Me ads-Me}}$, et un rapport $(d_{0,\text{Me}} - d_{0,\text{S}}) / d_{0,\text{S}} > 0$ ou $(d_{0,\text{Me}} - d_{0,\text{S}}) / d_{0,\text{S}} < 0$.

Figure I.13 : Représentation schématique des différents modes de croissance cristalline.

I.3 Phénomène de la corrosion

Le mot '*corrosion*' provient du mot latin 'corrodere' qui signifie 'gnawing to pieces' ou 'rongement en morceaux'. Au contact d'un environnement extérieur (air, eau, humidité..), les métaux oxydables utilisés à grande échelle dans l'industrie subissent une dégradation sensible des propriétés physicochimiques et esthétiques. C'est le phénomène de corrosion. Actuellement, il n'est guère de domaine d'activité industrielle qui ne soit confronté à ce problème. La corrosion ne concerne pas un domaine isolé des sciences, mais elle fait intervenir plusieurs disciplines telles que les principes de chimie fondamentale, d'électrochimie, de métallurgie, de physique et de thermodynamique. La gamme très vaste des moyens mis en œuvre pour lutter contre la corrosion reflète bien l'ampleur de ce problème et prouve combien la connaissance et la maîtrise des processus physiques et chimiques aux interfaces sont des éléments-clés pour y faire face.

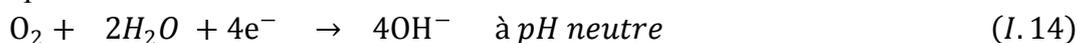
Cette partie décrit les principes de base de la corrosion en général, la thermodynamique des réactions de corrosion et d'autres phénomènes qui interviennent comme la cinétique électrochimique qui est l'étude de la vitesse des réactions électrochimiques. Une réaction électrochimique est une réaction d'oxydo-réduction qui a lieu à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte.

I.3.1 Corrosion métallique

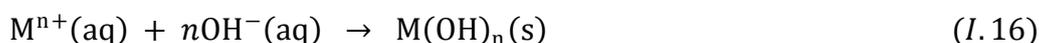
La corrosion métallique correspond, en réalité, à deux demi-réactions : une oxydation et une réduction. Les électrons produits lors de l'oxydation du métal sont consommés dans une réaction antagoniste de réduction : l'oxydation ou dissolution anodique du métal est associée à la réaction :



La réduction de l'agent oxydant qui peut être l'oxygène, l'eau ou l'ion hydronium, qui correspond à :



Par la suite, les cations M^{n+} sont oxydés et précipitent sous forme d'hydroxydes et d'oxydes très peu solubles et créent éventuellement une couche barrière au niveau de la surface selon les réactions :



I.3.1.1 Aspect thermodynamique de la corrosion

Toute interface électrochimique est siège de réactions d'oxydation et de réduction des espèces réductrices et oxydantes en présence. En général la réaction, considérée réversible, est caractérisée par l'équilibre suivant :



La mesure du potentiel de l'électrode ainsi que la concentration des espèces Ox et Red est régie par la loi de Nernst qui s'écrit :

$$E_{eq} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{(OX)}{(Red)} \quad (I.19)$$

où E° est le potentiel standard (V/ESH), R est la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T est la température absolue (en K), n est le nombre d'électron mis en jeu dans la réaction, F est la constante de Faraday ($96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$), et Ox et Red sont les activités des espèces Ox et Red, respectivement.

Les réactions correspondantes au processus de corrosion sont généralement dépendantes du pH du milieu électrolytique. Ainsi, les diagrammes de *Pourbaix* (Fig. I.14) nous permettent de déterminer les domaines d'existence des espèces et de prévoir ainsi le comportement du métal en milieu aqueux en fonction du pH et du potentiel pris par l'électrode métallique.

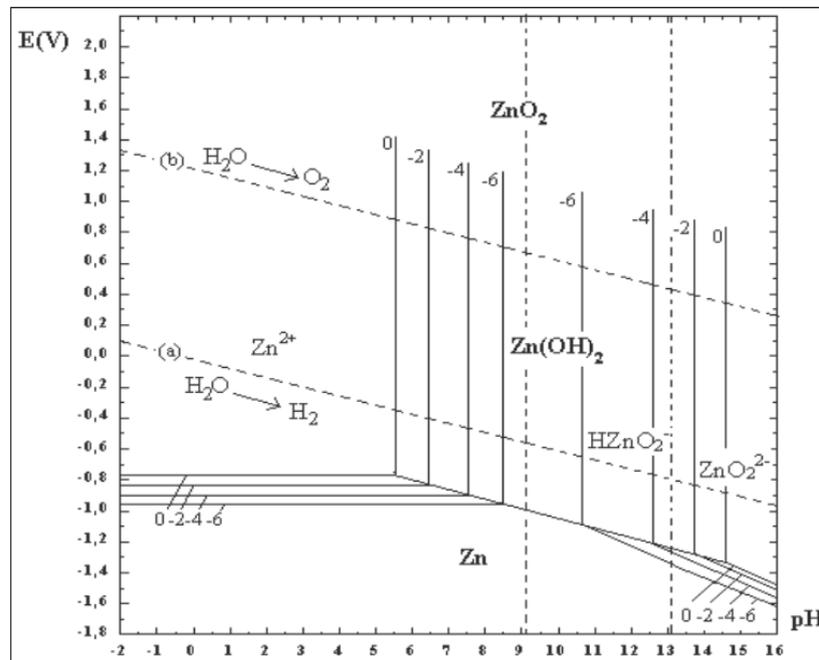


Figure I.14 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système zinc- eau, à 25°C [53].

I.3.1.2 Aspect cinétique

La thermodynamique n'explique pas à elle seule le processus de corrosion électrochimique. C'est une réaction d'oxydo-réduction avec deux processus cinétiques complémentaires comme le transfert de charge et le transfert de matière. Une réaction électrochimique est presque toujours constituée d'une succession d'étapes élémentaires qui sont associées pour former une réaction en chaîne. Chaque étape élémentaire a sa vitesse propre. La régulation de la réaction en chaîne est assurée par l'étape élémentaire qui a la vitesse la plus faible (étape lente limitante). Les étapes plus rapides ont lieu à une vitesse inférieure à leur vitesse maximale propre. La loi de *Nernst* nous a permis de relier l'évolution du système à la différence du potentiel entre les deux couples et de définir le potentiel d'équilibre de l'électrode. Lorsqu'un courant circule dans la cellule galvanique, le système est nécessairement hors équilibre. La vitesse des réactions électrochimiques est reliée au courant i et une réaction ne peut se produire que dans un domaine de potentiel. On peut donc relier le courant (paramètre cinétique) et le potentiel (paramètre thermodynamique). D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique/ solution.

On peut donc l'évaluer à partir de la densité du courant et des cinétiques de chacune des réactions anodiques et cathodiques. La vitesse globale dépend de la cinétique de l'étape la plus lente qui contrôle l'ensemble du processus. La vitesse d'une réaction dépend du transfert de charge, du transfert de matière (diffusion) et du transport de matière (convection). En supposant qu'il n'y a pas d'agitation de l'électrode (pas de convection), la vitesse de la réaction électrochimique du système métal/électrolyte dépendra de la cinétique du transfert d'électrons et de la cinétique du transfert de masse qui contrôle les concentrations interfaciales.

L'équation de *Butler-Volmer* simplifiée démontre le lien existant entre le courant de la cellule et le potentiel du système :

$$i = i^{\circ} \left(\exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right] \right) \quad (\text{I.20})$$

Hors équilibre, il existe une différence entre le potentiel E (lorsqu'un courant circule) et le potentiel de repos E_0 appelée surtension η .

$$\eta = E - E^{\circ} \quad (\text{I.21})$$

Lorsque la différence entre le potentiel E et E° appelée surtension η est suffisamment élevée, la réaction anodique ou la réaction cathodique devient négligeable devant l'autre.

Pour une surtension anodique η_a , on a :

$$i=i_a=i^\circ \exp\left(\frac{(\alpha)nF}{RT}\eta_a\right) \quad (I.22)$$

Pour une surtension cathodique η_c , on a :

$$i=i_c=i^\circ \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta_c\right) \quad (I.23)$$

Dans ces relations, on peut définir les coefficients de *Tafel* anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha zF} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \quad (I.24)$$

I.3.1.3 Evaluation de la corrosion par étude électrochimique

• Evolution du potentiel libre en fonction du temps

C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié [54]. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée. Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour mieux comprendre le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide [55]. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation [56, 57].

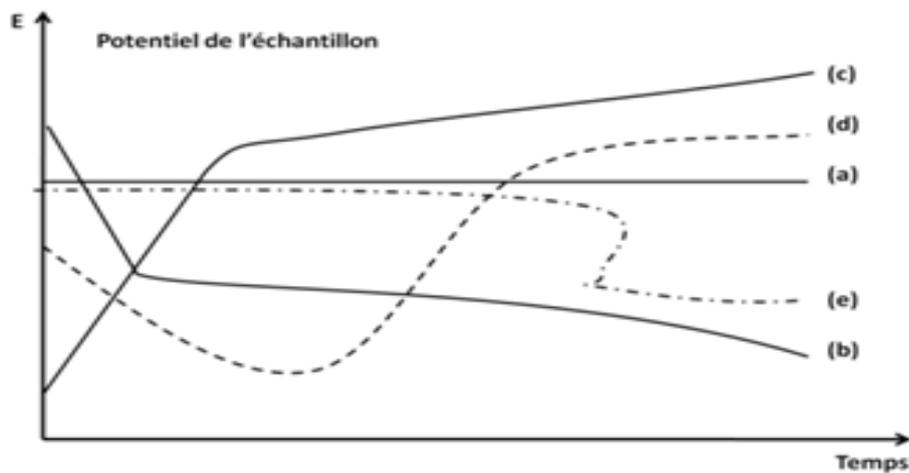


Figure I.15: Evolution de potentiel libre en fonction du temps [58].

Plusieurs types de courbes se rencontrent habituellement (Fig. I.15), où :

- a) Le potentiel est constant, l'interface ne se modifie pas au cours du temps ;
- b) Le potentiel ne fait que décroître, le matériau devient de moins en moins noble, par une attaque continue du métal;

- c) Le potentiel croit, le matériau se passive, il s'anoblit;
- d) La passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée;
- e) L'interface métal-milieu, stable pendant un certain temps, peut se modifier brutalement

• **Courbes de polarisation**

La figure I.16 représente le courant de dissolution du métal ou alliage passivable en fonction du potentiel électrochimique. Dans le domaine actif du matériau métallique, celui-ci s'accroît lorsque le potentiel augmente, puis à partir d'un potentiel dit critique (noté E_{crit} et appelé potentiel de flade), on observe une chute du courant de dissolution. Ce phénomène manifeste l'apparition du film passif, généralement causé par la formation d'un oxyde protecteur non poreux. Ce film ralentit le processus de corrosion, soit le transport de matière jusqu'à l'interface métallique, soit le transport d'électrons nécessaire à l'oxydation parce que le film est peu conducteur. À partir du potentiel de passivité (E_p), on observe le "domaine de passivité", zone où le courant varie peu avec le potentiel. Ensuite, au-delà d'une certaine valeur appelée "potentiel de transpassivité" (E_{tp}), le courant augmente à nouveau rapidement. Le film passif, devenu instable à ce potentiel, est dissout et sa protection disparaît. On atteint le domaine "transpassif". La présence du film passif est aussi liée à un domaine de stabilité en pH. Généralement, le film devient instable vers les milieux acides, au-delà d'un pH qui dépend du matériau, ainsi que vers les milieux très basiques. Les diagrammes thermodynamiques potentiel-pH du métal permettent de prévoir avec une approximation suffisante ces domaines de stabilité.

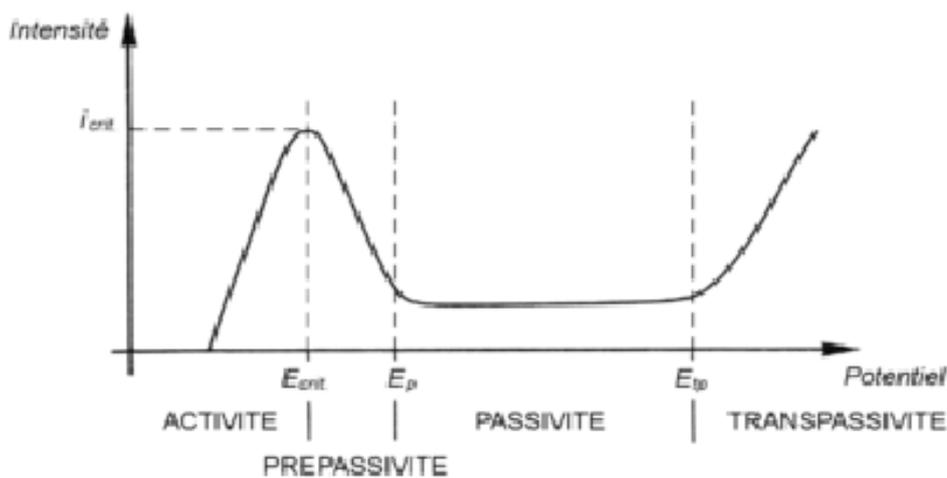


Figure I.16: Courbe de polarisation typique d'un acier inoxydable.

Les domaines de potentiels pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique (Fig. I.17). La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir de l'exploitation des courbes intensité-potentiel. Par construction

anode et cathode peuvent être séparées et le courant de corrosion I_{corr} , intensité commune des composantes anodique et cathodique au point de courant nul ne peut être estimé directement. Au potentiel d'équilibre correspond le potentiel de corrosion et le courant de corrosion. Les difficultés existantes pour un potentiel redox s'ajoutent à celles liées au fait que le potentiel de corrosion E_{corr} est un potentiel mixte. L'impossibilité de calculer I_{corr} à l'aide de la seule valeur du potentiel de corrosion conduit naturellement à exploiter la forme de la courbe courant-tension au voisinage de ce point, là où les composantes anodiques et cathodiques contribuent de manière appréciable au courant global.

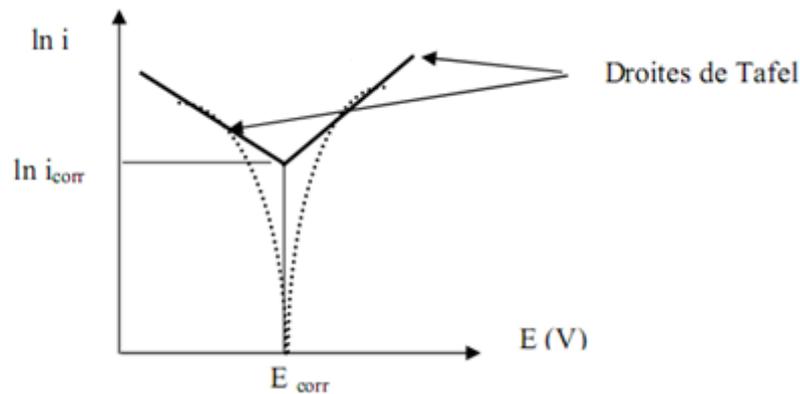


Figure I.17: Droites de Tafel.

A partir de la loi de Tafel entre les composantes anodique et cathodique du courant et la tension E , traduisant le rôle déterminant du transfert de charge, peut aisément être établie la relation, dite de "Stern et Geary" [59] :

$$Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c) i_{corr}} \quad (I.25)$$

Où β_a et β_c sont les coefficients de Tafel anodique et cathodique, respectivement. Egalement, T est la température [K], R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K), α est le coefficient de transfert de charges ($0 < \alpha < 1$), F est la constante de Faraday (96500 C/mol), z est la valence du métal, Si β_a et β_c sont connus, ou s'ils peuvent être estimés, les calculs de i_{corr} et donc de E_{corr} sont alors possibles.

I.3.2 Corrosion des alliages Zn-Ni

Les revêtements en alliage de zinc peuvent offrir une meilleure résistance à la corrosion par rapport aux revêtements de zinc purs. Ceci est obtenu par les alliages du zinc avec des métaux du groupe de fer tels que Fe, Co et Ni. Ces dernières années, l'intérêt pour les alliages de Zn-Ni a été augmenté comme un substituant pour les revêtements de cadmium [60] en raison de ses propriétés respectueuses de l'environnement [61, 62]. De plus, les revêtements à base de Zn-Ni ont attiré une attention considérable dans l'aérospatiale et la production

d'énergie en raison de son excellente résistance à la corrosion à haute température et à des conditions d'oxydation sévères [63]. Il est bien admis que les propriétés et les caractéristiques des revêtements de Zn-Ni sont principalement déterminées par leur microstructure et leur composition en phase [64].

I.3.3 Effets des conditions de déposition sur les alliages Zn-Ni

I.3.3.1 Effet de la température

La température a une grande influence sur la codéposition de Zn-Ni d'après Miranda et al. [65] ; une augmentation de la température déplace le début de la codéposition anormale vers les potentiels les plus négatifs et augmente la quantité du nickel dans le dépôt. Le même résultat a été confirmé par d'autres auteurs [66, 67]. Une importante augmentation de Ni dans l'alliage Zn-Ni est observé quand la température, lors du dépôt, varie de 20 à 50°C, la quantité du nickel croît dans l'alliage, dans la variation de la composition de phase.

I.3.3.2 Effet de la composition

Une étude sur l'effet des conditions d'électrodéposition a montré que l'anoblissement du potentiel cathodique est la cause de l'augmentation de la teneur en nickel dans les dépôts Zn-Ni, ceci est un résultat de l'augmentation de la température. Des dépôts compacts, avec une phase sont obtenus à température fixe entre 30–40°C [68]. Des résultats similaires, indiquent que la structure de la phase, taille de grain et la résistance à la corrosion des alliages dépendent directement de la teneur en Ni dans les dépôts. Les alliages Zn-Ni avec 13 % en poids du Ni présentent une meilleure résistance à la corrosion [69]. D'autres chercheurs ont rapporté que la composition chimique, la taille des grains et la formation de phase étaient principalement responsables de la résistance à la corrosion des revêtements de Zn-Ni. Parmi les différentes compositions de Ni dans Zn, la phase γ de Zn-Ni avec 14-20% de Ni possédait une résistance à la corrosion supérieure à celle présentée par le Zn pur [70,71]. En outre, la raison est attribuée à la plus grande résistance à la corrosion était la présence d'une couche de surface enrichie en Ni qui stabilisait le $Zn(OH)_2$ comme produit de corrosion [72].

L'électrodéposition des alliages Zn-Ni dans un bain alcalin amidinoacétique (AAA) et triéthanol amine (TEA) comme des ligands de coordination des cations Ni(II) est étudiée. La composition des dépôts est fortement influencé par le rapport $[Zn(II)]/[Ni(II)]$ dans le bain. Ils ont montré que la structure des dépôts avec 13-20% de Ni est la phase γ qui présente une bonne résistance dans l'environnement salin [73].

D'autre part, la morphologie de la surface et la composition chimique des films Zn-Ni sont fortement dépendant des paramètres de dépôt électrolytique [74]. Les résultats

électrochimiques montrent que dans les conditions considérées, le film Zn-Ni de 0,45 M Zn (II) -0.05 M Ni (II) déposé à une température égale 55°C et à 0,8 V présente une résistance à la corrosion plus élevée par rapport aux autres films. Ceci a été attribué à une morphologie compacte et lisse du dépôt.

I.3.3.3 Effet de mode de déposition

L'influence des techniques d'électrodéposition sur les propriétés des alliages Zn-Ni, à partir d'un bain sulfate montrait que les films obtenus par chronopotentiométrie présente une morphologie améliorée et granulométrie fine, et une réduction de processus de corrosion pour les films obtenus à (5 mA et 10 mA) par rapport aux films obtenus par voltamétrie cyclique [75]. Une étude similaire propose un schéma de mécanisme de corrosion pour l'alliage Zn-Ni.

I.3.3.4 Effet des additifs

• Généralités

Les additifs pouvant être des molécules fonctionnalisées ou polymères adoptent différents rôles au sein d'un électrolyte : brillanteur, affineur, nivelant, antioxydant, inhibiteur de corrosion [76]. Ils sont susceptibles de s'adsorber à la surface du revêtement et ont la capacité à modifier la cristallisation du métal. Les additifs organiques peuvent avoir aussi des effets significatifs sur le rendement de la réaction de réduction des espèces métalliques. De petites quantités de certaines substances, souvent organiques, peuvent être ajoutées pour obtenir le dépôt désiré. Ces additifs peuvent influencer profondément la forme ou la structure, la luminosité, la souplesse et la contrainte interne du dépôt [77].

Les molécules d'additifs s'adsorbent de manière réversible sur des sites actifs de la surface de l'électrode et bloquent ainsi les sites actifs et réduisent la croissance des cristallites. De plus, les molécules adsorbées empêchent également la diffusion de surface des adatoms. Il en résulte moins d'adatoms métalliques atteignant les sites de croissance et favorise la formation de nouveaux noyaux [78]. En général, ces molécules d'additifs décomposées à la surface de la cathode favorisent la nucléation et empêchent la croissance du grain, ce qui affine la taille du grain d'au moins deux ordres de grandeur [79]. Il a été rapporté que le temps de nucléation plus court était observé avec l'addition d'additifs organiques. Cela est dû à la couverture partielle de la surface de l'électrode par l'additif, qui bloque les sites actifs et diminue ainsi la vitesse de nucléation. De plus, l'adsorption des additifs sur les dépôts peut également se produire, bloquant le procédé d'électrocristallisation [80].

Malgré la grande diversité des additifs et leurs rôles, trois types de mécanismes d'action des additifs peuvent être distingués [81] :

• **Blocage de surface**

L'additif vient s'adsorber sur la surface métallique, et bloque certains sites de transfert de charge; cela induit une modification de l'aire de la surface à déposer. La réduction des ions métalliques s'effectue sur une aire plus faible, sans pour autant modifier la constante de cinétique (Fig.I.18)



Figure I.18: Mécanisme d'action d'un additif par blocage des sites actifs.

• **Adsorption réactive**

Lors de cette étape, il y a adsorption de l'additif à la surface du substrat, ce qui modifie la cinétique de réaction de certains sites (Fig.I.19). L'additif agit principalement sur la constante de cinétique notée v' soit en modifiant le potentiel d'Helmholtz, soit en modifiant la tension de surface à l'interface du substrat, soit par effet de catalyse (effet de pontage).

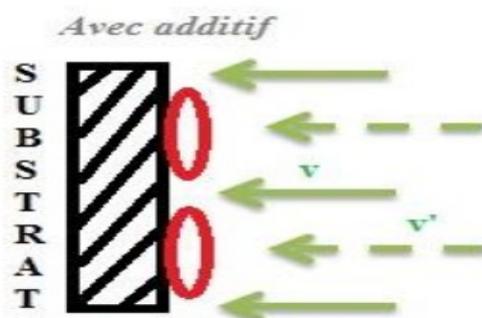


Figure I.19: Mécanisme d'action d'un additif par adsorption réactive.

• **Complexation en solution**

Les additifs permettent de former un complexe avec l'espèce électroactive diminuant ainsi la concentration en ions métalliques libres présents en solution. Ce mécanisme permet de favoriser le décalage du potentiel de réduction dans le domaine cathodique et ainsi d'augmenter la surtension et la vitesse de germination. Les additifs complexants peuvent dans certains cas faciliter l'adsorption de l'ion métallique à la surface de la cathode, agissant comme un pont ionique; le transfert d'électron peut alors se faire sans l'étape de décomplexation [82, 83].

• Effet des additives sur l'alliage Zn-Ni

Les additifs sont souvent présents dans les électrolytes en alliage de zinc et de zinc pour améliorer les propriétés du revêtement et affiner la granulométrie des dépôts [84-86]. L'effet des additifs sur l'électrodéposition et sur la résistance à la corrosion des alliages Zn-Ni a été étudié [87-90]. Récemment, il a été rapporté que des composants organiques tels que la gélatine et le glycerol modifient les caractéristiques et améliorent l'efficacité d'électrodéposition et la résistance à la corrosion des dépôts de Zn-Ni [91, 92]. Aussi, l'incorporation de l'acide formique dans le dépôt résulte en une surface plus compacte et moins rugueuse diminuant ainsi la surface de contact du dépôt avec le milieu corrosif, ce qui favorise l'augmentation de la résistance à la corrosion [93]. La saccharine, comme additif organique, a longtemps été utilisée dans l'électrodéposition pour réduire les contraintes internes des dépôts et à affiner la structure du grain [94]. Les molécules de saccharine sont adsorbées d'une manière réversible sur les sites actifs de la surface de l'électrode, ce qui bloque les sites actifs et réduit la vitesse de croissance des cristaux. De plus, la diffusion en surface des atomes adsorbés est entravée par des molécules organiques adsorbées. La saccharine est particulièrement efficace pour réduire les contraintes résiduelles et l'amélioration de la qualité du film [78]. La présence des agents complexant comme, l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA $C_{10}H_{16}N_2O_8$), le nitrilotriacétique (NTA) $C_6H_9N_1O_6$ et le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans le d'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni peuvent lier soit des ions Ni (II), soit Zn (II), ce qui affecte la composition et la morphologie des alliages électrodéposés. L'avantage d'utiliser l'EDTA comme additif dans les bains d'électrodéposition pour la production, par exemple, des alliages métalliques, c'est que ce composé agit comme un agent complexant d'une grande majorité d'ions métalliques dans des milieux acides ou alcalins [95, 96].

I.4 Conclusion

La première partie de ce chapitre présente un rappel théorique sur l'électrodéposition des métaux et des alliages, et les modes de nucléation et de croissance électrochimique. Egalement, une revue bibliographique sur l'électrodéposition des alliages Zn-Ni et les différents types de la codéposition des métaux a été présentée. La deuxième partie a été consacrée à un rappel théorique sur le phénomène de corrosion et l'essentiel des travaux réalisés sur l'effet des conditions de déposition sur la structure et la résistance à la corrosion des alliages Zn-Ni.

Références

- [1] J. Christian, I. Bernhard, *"Matériaux émergents, Traité des Matériaux"*, Press polytechnique et universitaire, Romande, 19 (2001) Chap. 3, p 35.
- [2] S. C. Tjong, Haydn Chen, *Mater. Sci. Eng.* 45 (2004) 1.
- [3] J. Amblard, *"Electrocristallisation -Aspects fondamentaux"*, Techniques de l'Ingénieur D906 (1976).
- [4] N. Kanani, *"Electroplating – Basic Principles, Processes and Practice"*, Elsevier (2004) p 353.
- [5] J. Sarrazin, M. Verdaguer, *"L'oxydoréduction Concepts et expériences"*, édition Ellipses, Paris (1991).
- [6] T. Watanabe, *"Nano-plating Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure"*, Elsevier (2004) p 697.
- [7] J. Bockris, G.A. Razumney, *"Fundamental aspects of electrocrystallization"*, Plenum press, New-York (1967) p27.
- [8] J. Bockris, B.E. Conway, *Electrochim. Acta.* 3 (1961) 340.
- [9] Ch. Meudre, Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, France (2015).
- [10] F. Hamadach, Thèse de Doctorat, USTHB, Alger (2005).
- [11] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *"Electrochimie. Principes, Méthodes et Applications"*, Masson, Paris (1983).
- [12] A. Brenner, *"Electrodeposition of alloys. Principles and Practice"*, Vol. II, Academic Press, New-York (1963).
- [13] A. Ruffoni, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1987).
- [14] H. Dahms, IM. Croll *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 771.
- [15] H. Fukushima, T. Akiyama, K. Higashi, *Metallurgy* 42 (1988) 242.
- [16] K. Higashi, H. Fukushima, V. Takayushi, T. Adaniya, K. Matsudo, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 2091.
- [17] S. Swathirajan, *J. Electroanal. Chem.* 221 (1987) 211.
- [18] L. Felloni, R. Fratesi, E. Quadri, G. Roventi, *J. Appl. Electrochem.* 17 (1987) 574.
- [19] Y.P. Lin, J.R. Selman, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1299.
- [20] D.E. Hall, *Surf. Finish.* 70 (1983) 59.
- [21] G. Barceló, E. García, M. Sarret, C. Müller, J. Pregonas, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 1113.
- [22] C. Bories, JP. Bonino, A. Rousset, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 1045.
- [23] H. Bruet, JP. Bonino, A. Rousset, I. Marolleau, E. Chauveau, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 881.

- [24] R. Pfiz, G. Strube, Trans. Inst. Met, Finish. 74 (1996) 158.
- [25] E.J. Roehl, US Patent 3,420,754 (1969).
- [26] G.F. Hsu, "*Zinc-Nickel Alloy Plating: An Alternative to Cadmium*", Plat. Swf Finish. 71 (1984) 52.
- [27] E. Chassaing, R. Wiart, Electrochim. Acta. 37 (1992) 545.
- [28] R. Albalat, E. Gomez, C. Müller, M. Sarret, E. Vallés, J. Pregonas, J. Appl. Electrochem. 20 (1990) 635.
- [29] E. Gomez, C. Müller, M. Sarret, E. Valles, J. Pregonas, Met. Finish. 90 (1992) 87.[30] F. Elkhatabi, M. Sarret, C. Müller, J. Electroanal. Chem. 404 (1996) 45.
- [31] R. Fratesi, G. Roventi, J. Appl. Electrochem. 22 (1992) 657.
- [32] S. Swathirajaan, J. Electroanal. Chem. 221 (1987) 211.
- [32]. F.J. Fabri Miranda, O.E. Barcia, O.R. Mattos, R. Wiart, J. Electrochem. Soc. 144 (1996) 3441.
- [34] R.G. Baker, C.A. Holden, Plat. Swf. Finish.72 (1985) 54.
- [35] H. Fukushima, T.Akiyama, K. Higashi, R. Kammel, M. Karimkhani, Met. 42 (1988) 242.
- [36] V. Raman, M. Pushpavaman, S. Jayakrishnan, Met. Finish. 81 (1983) 85.
- [37] E. Raub and K. Muller "*Fundamentals of metal deposition*", Elsevier publishing company, New York, 1967.
- [38] J.P. Hoare, J. Electrochem.Soc. 133 (1986) 2491.
- [39] J.P. Hoare, ibid. 134 (1986) 3102.
- [40] C. Karwas and T. Hepel, ibid. 135 (1988) 839.
- [41] A.B. Velichenko, J. Portillo, M. Sarret and C. Muller, J. Appl. Surf. Sci. 148 (1999) 17.
- [42] Y. Lin and J.R. Selman, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1304.
- [43] S. Shivakumara, Thèse de doctorat, Kuvempu University, INDIA (2007).
- [44] AM. Alfantazi., J.Page, U.Erb, J. Appl. Electrochem. 26 (1996) 1225.
- [45] V. Raman, M. Pushpavaman, S. Jayakrishnan, Met. Finish. 81 (1983) 85.
- [46] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, Electrochim. Acta. 45 (2000) 2559.
- [47] Lorentz, G. Staikov, W. Schindler, W. Wiesbeck, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) 47.
- [48] B. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta. 28 (1983) 879.
- [49] B. Scharifker, J. Mostany, J. Electroanal. Chem. 177 (1984) 13.
- [50] S. Amokrane, J. P. Badiali, Plenum press. New York, London, 22 (1992)1.
- [51] G. Millazzo, "Electrochimie ", T2, Ed. Dunod, Paris, 1969.
- [52] L.N. Mendome, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, France (2007).

- [53] M Pourbaix, *"Atlats d'équilibres électrochimiques à 25°C"*, Gauthier Villars, Paris, 1963, p 644.
- [54] M. Keddad, J.P. Millet, Hermès Science Publication, Lavoisier, Paris, 2002, p139.
- [55] M. Keddad, R.Oltra, C. Duret-Thual, Presses Polytechniques etUniversitairesRomandes, Lausanne, 2004, p 445.
- [56] C. Mendibide, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, (2003).
- [57] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.P. Millet, B. Normand, *Electrochim. Acta.* 51 (2005)1076.
- [58] F. Constantin, Thèse de Doctorat, Université DE PITEȘTI-ROUMANIE, (2011).
- [59] M. Stern, A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56.
- [60] Z.D. Wu, L. Fedrizzi, P.L. Bonora, *Surf. Coat. Technol.* 85 (1996) 170.
- [61] K.R. Sriraman, S. Brahim, J.A. Szpunar, J.H. Osborned, S. Yue, *Electrochim. Acta.* 105 (2013) 314.
- [62] P. Ganesan, S.P. Kumaraguru, B.N. Popov, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7896.
- [63] R.M. Gnanamuthu, S. Mohan, G. Saravanan, C.W. Lee, *J. Alloys Compd.* 513 (2012) 449.
- [64] A. El Hajjami, M.P. Gigandet, M. De Petris-Wery, J.C. Catonne, J.J. Duprat, L. Thiery, F. Raulin, N. Pommier, B. Starck, P. Remy, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 480.
- [65] F. J. Fabri Miranda, O. E. Barcia, S. L. Diaz, O. R. Mattos et R.Wiart, *Electrochim. Acta.* 41 (1996) 1041.
- [66] A. Petrauskas, L Grincevicienne, A. Cesuniné, E. Matulionis, *Surf. Coat. Technol.* 192 (2005) 299.
- [67] J. Stevanovic, S. Gojkovic, A. Despic, M. Obradovic, V. Nakic, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 705.
- [68] X. Qiao , H. Li , W. Zhao , D. Li, *Electrochim. Acta* 89 (2013) 771.
- [69] Z. Feng, Q. Li, J. Zhang, P. Yang, H. Song, M. An, *Surf. Coat. Technol.* 270 (2015) 47.
- [70] AM. Alfantazi, U.Erb, *Corr.* 52 (1996) 880.
- [71] DW. Siitari, M. Sagiyama, T. Hara, *Trans. ISIJ.* 23 (1983) 959.
- [72] W. Tian, FQ. Xie, XQ Wu, ZZ. Yang, *Surf. Interf. Analy.* 41 (2009) 251.
- [73] L.S. Tsybulskaya, T.V. Gaevskaya, O.G. Purovskaya, T.V. Byk, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 234.
- [74] S. Fashu, C.D. Gu , X.L. Wang, J.P. Tu, *Surf. Coat. Technol.* 242 (2014) 34.
- [75] O. Hammami, L. Dhouibi, E. Triki, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2863.
- [76] J. Bieleman, *"Additives for coatings"*, WILEY-VCH, New York, 2000.

- [77] S.A. Watson and J. Edwards, *Trans. Inst. Met. Finish.* 34 (1957) 167.
- [78] H.Natter, M. Schmelzer, R. Hempelmann, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1186.
- [79] W.J. Safranek, *"Properties of Electrodeposited Metals and Alloys"*, Elsevier, Chap. 13. (1974).
- [80] W. Guoying, G. Hongliang, Z. Xiao, W. Qiong, Y. Junying, W. Baoyan, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007)7461.
- [81] T.C. Franklin, *"Some mechanisms of action of additives in electrodeposition processes"*, Meeting of the electrochem. soc. USA (1986).
- [82] T. C. Franklin, *Plat. Surf. Finish.* 81 (1994) 62
- [83] L. Oniciu, L. Muresan, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 565
- [84] R. Albalta, E. Gomez, C. Muller, M. Sarret, E. Valles, J. Pregonas, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 635.
- [85] R. Albalta, E. Gomez, C. Muller, M. Sarret, E. Valles, J. Pregonas, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1990) 44.
- [86] M.C. Li, L.L. Jiang, W.Q. Zhang, Y.H. Qian, S.Z. Luo, J.N. Shen, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 549.
- [87] S. Ghaziof, W. Gao, *App. Surf. Sci.* 311 (2014) 635.
- [88] A. Tozar, I.H. Karahan, *App. Surf. Sci.* 318 (2014) 15.
- [89] L.M. Chang, D. Chen, J.H. Liu, R.J. Zhang, *J. Alloys Compd.* 479 (2009) 489.
- [90] J.B. Bajat, A.B. Petrovic, M.D. Maksimovic, *J. Serb. Chem. Soc.* 70 (2005) 1427.
- [91] G.F. Hsu, *Plat. Surf. Finish.* 71 (1984) 52.
- [92] M. Soares, C.A.C. Souza, S.E. Kuri, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 2953.
- [93] E.M. Oliveira, W. Rubin, I.A. Carlos, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1313.
- [94] H. Natter, R. Hempelmann, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19525.
- [95] S. Kotrlý, L. Sucha, *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*, third ed. Ellis Horwood Ltd, New York, 1985.
- [96] A.I. Vogel, *Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis*, fifth ed. Longman Inc., New York, 1979.

Chapitre II

Méthodes expérimentales

Ce deuxième chapitre présente une description générale concernant les différentes techniques expérimentales et les dispositifs utilisés pour l'élaboration et la caractérisation des échantillons. L'électrodéposition des alliages Zn-Ni est réalisée sur un substrat d'acier inoxydable dont la composition est mentionnée dans ce chapitre. Nous avons utilisé diverses techniques électrochimiques à savoir la voltammétrie cyclique pour étudier la cinétique des processus de dépôt de Zinc, Nickel et de l'alliage Zn-Ni, la chronoampérométrie comme procédé d'élaboration de films ; et les courbes de polarisation et d'impédance électrochimique pour l'étude du comportement à la corrosion des alliages Zn-Ni. Egalement, la deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à une description des méthodes de caractérisation morphologique et structurale par l'intermédiaire des techniques de la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), et la diffraction des rayons X (DRX).

II.1 Etude et synthèse électrochimique

II.1.1 Dispositif expérimental

Les expériences électrochimiques sont réalisées avec un potentiostat/galvanostat de type Voltalab 40 (PGZ 301) piloté par un ordinateur qui enregistre les données. La cellule et les électrodes sont reliées directement au potentiostat.

• Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est en verre PYREX à double paroi, munie d'un couvercle de quatre orifices (Fig. II.1). Un orifice pour le barbotage de l'azote pour désaérer la solution et les trois autres orifices permettent l'entrée des électrodes nécessaires : électrode de travail, électrode de référence et la contre électrode (électrode auxiliaire).



Figure II.1 : *Cellule électrochimique.*

• **Electrodes**

a) Electrodes de travail

Un substrat en acier constitue l'électrode de travail, d'une surface de 0.4 cm². Cette électrode de travail a subi un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. D'abord, un entretien dans un bain d'acide nitrique (HNO₃), ensuite un rinçage avec de l'eau distillée. La composition du substrat utilisé est présentée dans le tableau ci-dessous (Tableau II.1).

Tableau II.1 : Composition de substrat (acier inoxydable utilisé)

Elément	Fe	Cr	Ni	Mn	Cu	Si	Mo	Co	V	C
Pourcentage (%W)	71,42	17,30	7,82	1,56	0,744	0,446	0,232	0,177	0,0762	0,0477
	W	P	Nb	Sn						
	0,0364	0,025	0,019	0,0159						

b) Electrode de référence

Toutes les valeurs du potentiel sont mesurées par rapport à une électrode saturée en chlorure de potassium (ECS). L'électrode de référence est placée dans une allonge contenant l'électrolyte support et se terminant par un verre fritté.

c) Electrode auxiliaire

Ce type d'électrode utilisée au cours des essais électrochimiques est constituée d'une plaque de platine de surface placée parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes du courant.

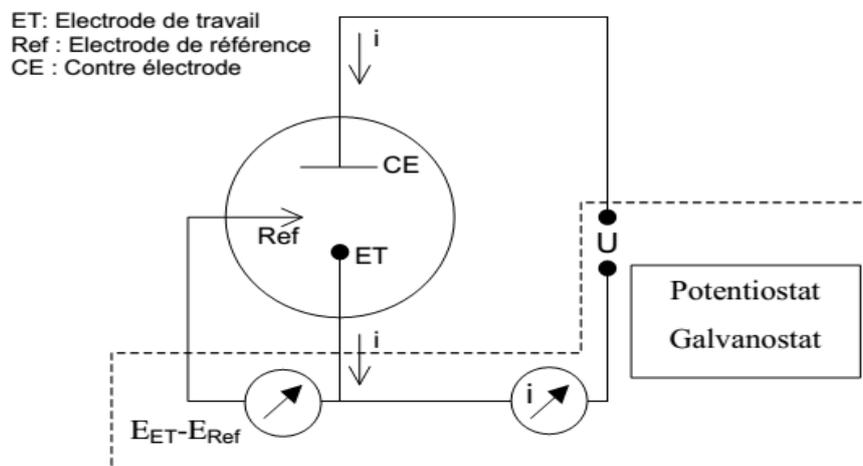


Figure II.2 : Schéma de principe d'un circuit d'étude électrochimique.

• **Bain d'électrodéposition**

Les compositions de différentes solutions utilisées pour l'électrodéposition des alliages Zn-Ni sont présentées dans le tableau ci-dessous (Tableau II.2).

Tableau II.2 : Composition des électrolytes d'électrodéposition de zinc, nickel et l'alliage Zn-Ni.

Bains	Electrolytes	Concentrations (mol/l)	pH	Température (C°)
Sulfate de zinc	ZnSO ₄	0.02	3.8	20-25
	Na ₂ SO ₄	1		
	H ₃ BO ₃	0.4		
Sulfate de nickel	NiSO ₄	0.2	3.8	20-25
	Na ₂ SO ₄	1		
	H ₃ BO ₃	0.4		
Alliage Zn-Ni	ZnSO ₄	(0.2, 0.02, 0.005)	3.8	20-25
	NiSO ₄	0.2		
	Na ₂ SO ₄	1		
	H ₃ BO ₃	0.4		

En outre, l'acide borique agit comme tampon pour maintenir le pH du bain d'électrolyte [1, 2]. Pour éviter la précipitation des hydroxydes en présence de dégagement d'hydrogène, qui influe sur la qualité des dépôts, le pH de la solution est contrôlé par l'addition de l'acide borique (H₃BO₃) qui permet de compenser la perte en protons selon la réaction suivante :



II.1.2 Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltammétrie est une méthode électrochimique qui est basée sur la mesure du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence du potentiel entre les deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

Cette méthode électrochimique consiste à relever les variations du courant lorsque l'électrode est soumise à un balayage linéaire du potentiel, lors d'une microélectrolyse d'une substance en solution. Cette technique potentiocinétique consiste à imposer à l'électrode un potentiel variable par rapport à une électrode de référence. Le courant enregistré permet de déterminer la cinétique du processus global à l'électrode. L'échelon de potentiel imposé peut varier linéairement en fonction du temps, selon l'équation :

$$E(t) = E_i \pm Vt \quad \text{avec} \quad V = dE/dt \quad (II.2)$$

Où E_i est la valeur initiale du potentiel (V), V est vitesse de balayage (V/s) et t le temps (s).

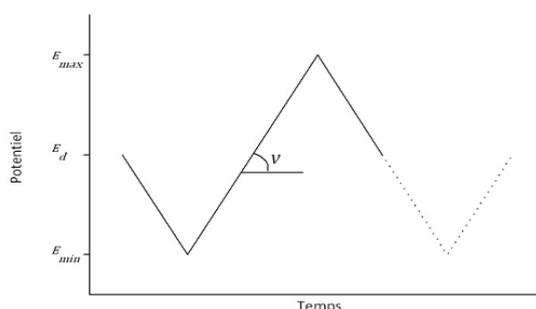


Figure II.3 : Profil de la variation du potentiel en fonction du temps en voltampérométrie.

Cette méthode permet de détecter rapidement l'existence de différentes étapes réactionnelles en jouant seulement sur la vitesse de balayage. Ainsi, les caractéristiques des pics et des paliers obtenus fournissent des informations sur la nature des réactions et sur les mécanismes réactionnels. La voltampérométrie permet également d'apprécier le degré de réversibilité du système redox étudié, en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée d'une substance électroactive. La différence des potentiels des pics d'oxydation et de réduction donne une information sur la réversibilité du système [3].

a) Système réversible (rapide) : Lors d'une cinétique de transfert électronique rapide (réversible) comparée à celle de diffusion du réactif, le courant du pic est donné par l'expression (relation de Randles-Sevcik) [4] suivante:

$$I_p = 0,269 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot c_{ox} \cdot v^{1/2} \quad (II.3)$$

et le potentiel du pic est donné par l'expression :

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0,029}{n} \quad (II.4)$$

La différence des potentiels de pic de réduction et d'oxydation s'exprime par :

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,059}{n} \text{ à } 25 \text{ °C} \quad (\text{II. 5})$$

b) Système quasi réversible : En cas de la cinétique de transfert électronique semi rapide. Le courant est exprimé par la relation [5]:

$$I_{pc} = 0,269 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot C_{ox} \cdot K_s \cdot v^{1/2} \quad (\text{II. 6})$$

c) Système irréversible (lent) : Quand la cinétique de transfert électronique est lente (irréversible) l'expression du courant devient:

$$I_{pc} = 0,269 \cdot A \cdot (n\alpha)^{3/2} \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot C_{ox} \cdot v^{1/2} \quad (\text{II. 7})$$

où D_{ox} est le coefficient de diffusion de l'espèce réactive (cm^2/s), C est la concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en mol/cm^3 , n est le nombre totale d'électrons transférés, V est la vitesse de balayage (V/s), A est la surface de l'électrode (cm^2), I_p est l'intensité du courant du pic (A), α est le coefficient de transfert et K_s est la constante de vitesse de réaction.

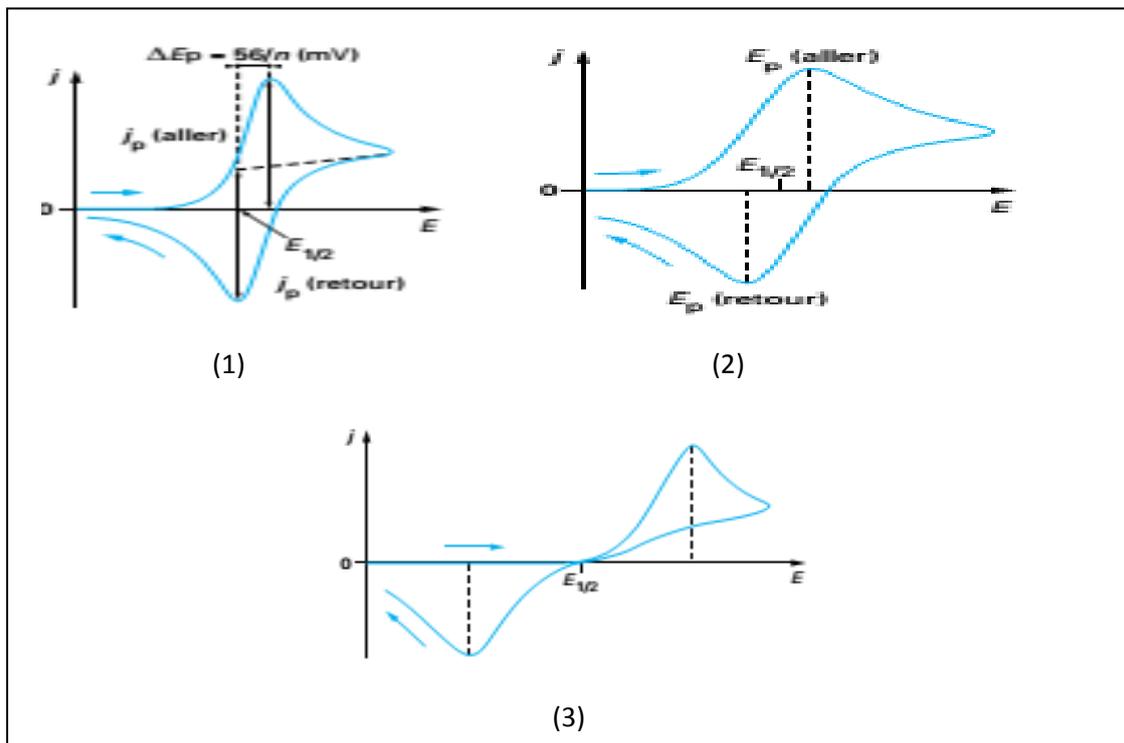


Figure II.4 : Voltampérogrammes cycliques pour 1) Système rapide, 2) Système quasi rapide, et 3) Système lent.

• Critère d'analyse et de discrimination des différents systèmes

L'étude des variations du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(V^{1/2})$ et $E_p = f(\log V)$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante du courant mesuré et sur le mécanisme à l'électrode.

- Si $I_p = f(V^{1/2})$ est une droite la réaction est régie par la diffusion pure.
- Si $I_p = f(V^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption et dans le cas où la concavité vers l'axe des vitesses de balayage le processus à l'électrode est associé à une réaction chimique.
- Si $E_p = f(\log V)$ est une droite :
 - De pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.
 - De pente différente de zéro et égale à $-30/\alpha n$ (mV), il s'agit d'un transfert de charge lent.
- Si $E_p = f(\log V)$ est une courbe et $I_p = f(V^{1/2})$ est une droite on a affaire à des processus semi rapide. Dans ce cas on note que pour un processus régit par la diffusion, le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électroactive.

• Equation de Butler-Volmer

Dans la situation où les réactions opérant à l'électrode sont limitées par le transfert de charges, l'équation de Butler-Volmer [6] donne une relation entre la surtension η et la densité du courant J :

$$J(\eta) = J_a + J_c = J_{corr} \left(\exp\left(\frac{\alpha n f \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n f \eta}{RT}\right) \right) \quad (\text{II. 8})$$

Où

n : nombre d'électrons mis en jeu

J : densité de courant global (A.cm^{-2})

α : coefficient de transfert électronique ($0 < \alpha < 1$)

η : surtension appliquée à l'électrode (V)

J_{corr} : densité de courant de corrosion (A.cm^{-2})

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : température (K)

F : constante de Faraday ($96500 \text{ C. mol}^{-1}$)

II.1.3 Droites de Tafel

Lorsque η est suffisamment élevée, la réaction anodique ou la réaction cathodique devient négligeable devant l'autre.

- Pour une surtension anodique η_a , on a :

$$i = i_a = i^0 \exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta_a\right) \quad (\text{II. 9})$$

- Pour une surtension cathodique η_c , on a :

$$i = i_a = i^0 \exp\left(- (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta_c\right) \quad (\text{II. 10})$$

Dans ces relations, on peut définir les coefficients de Tafel anodique (β_a) cathodique (β_c) par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (\text{II. 11})$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(\alpha - 1)nF} \quad (\text{II. 12})$$

Expérimentalement, en portant sur un graphique la valeur de η en fonction de $(\ln i)$, apparait une partie rectiligne dite droite de Tafel (Fig. II.5), dont la pente sera égale à $\frac{RT}{(\alpha - 1)nF}$ dans la partie réduction et $\frac{RT}{\alpha nF}$ dans la partie oxydation.

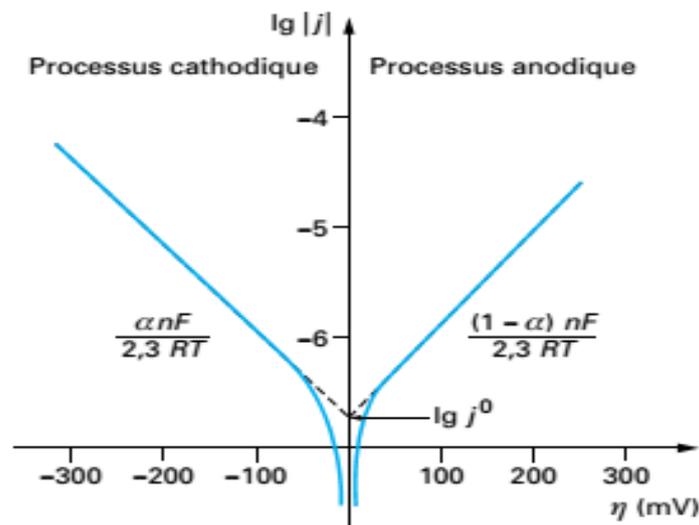


Figure II.5 : Droites de Tafel.

II.1.4 Rendement en courant (R_C)

Dans cette technique, on étudie l'évolution du rendement en courant en fonction des potentiels imposés par l'utilisation de la voltammétrie cyclique. Les rendements en courant correspondants sont calculés à l'aide de l'équation suivante [7, 8] :

$$R_C = \frac{Q_{anod}}{Q_{cath}} \times 100 \quad (II. 13)$$

avec Q_{anod} la quantité d'électricité anodique (dissolution) et Q_{cath} la quantité d'électricité cathodique (déposition).

Les quantités d'électricités anodiques et cathodiques pour chaque potentiel cathodique imposé sont mesurées par l'intégrale de la surface (Fig. II.6).

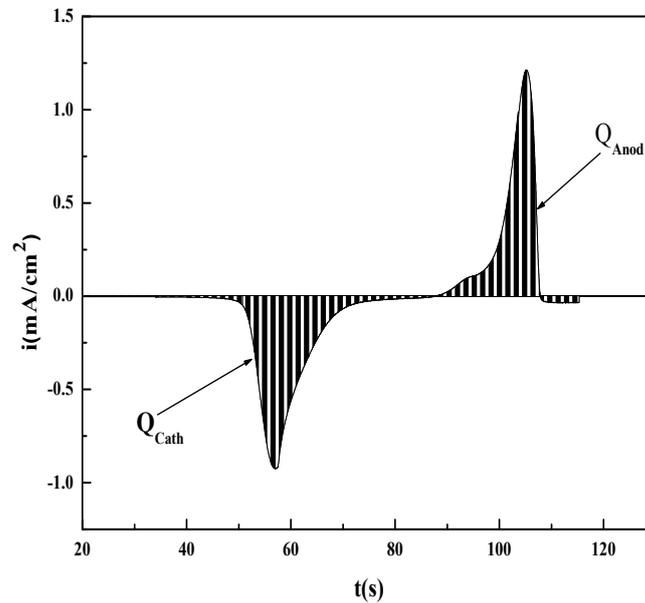


Figure II.6 : Voltammogramme $i=f(E)$ convertit en $i=f(t)$.

II.1.5 Chronoampérométrie (CA)

Cette technique apparentée à la voltampérométrie en régime de diffusion naturelle pure a été employée comme méthode d'élaboration des films Zn-Ni. Son principe consiste à suivre l'évolution du courant I en fonction du temps, lorsqu'on impose un saut du potentiel à l'électrode substrat (Fig. II.7). Dans le régime de diffusion pure, les chronoampérogrammes réalisés à une électrode plane correspond à une variation de I en fonction de $t^{-1/2}$, traduit par la relation de Cottrell [9] :

$$I(t) = -nFAc_{M^{n+}}^{sol} \sqrt{\frac{D_{M^{n+}}}{\pi t}} \quad (II. 14)$$

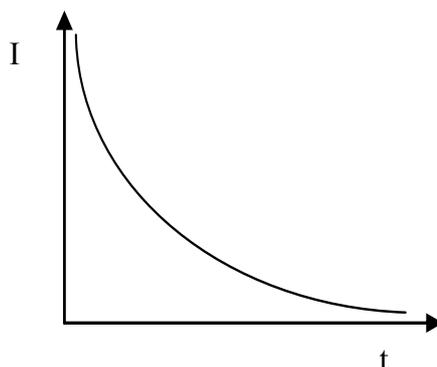


Figure II.7: Variation du courant en fonction du temps pour un saut de potentiel E_i à E_f (Contrôle cinétique par la diffusion).

La figure II.7 montre l'évolution de la variation du courant en fonction du temps pour un saut de potentiel de E_{initial} à E_{final} . Pour des temps extrêmement inférieurs à $100 \mu\text{s}$, il est généralement difficile à exploiter la courbe $I = f(t^{-1/2})$ à cause de la limitation imposée par des appareils de mesure. La chronoampérométrie présente un intérêt capital dans le cas des études de dépôts métalliques. Elle permet clairement la mise en évidence des phénomènes de nucléation et de croissance cristalline des électrodépôts que nous avons déposés sur la surface du substrat.

Pour illustrer ces phénomènes, nous avons tracé un chronoampérogramme $i = f(t)$, lorsqu'il y a un phénomène de germination et de croissance des germes formés, est donnée par l'évolution théorique du courant en fonction du temps (Fig .II.8).

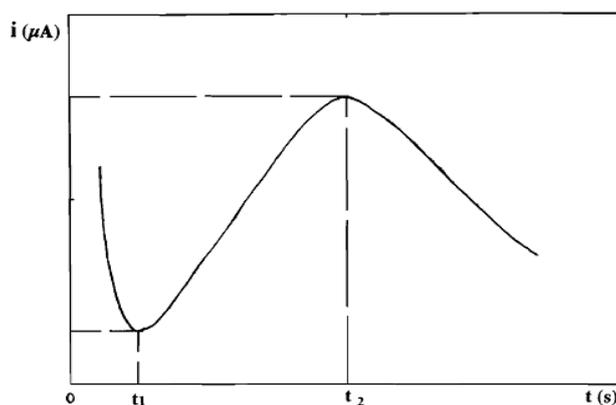


Figure II. 8 : Allure théorique d'un transitoire $i-t$.

. Pour $t < t_1$, la courbe correspond à la décharge de la double couche et à la formation des germes. L'évolution du phénomène se fait en un temps très court de l'ordre de quelques millisecondes.

. Pour $t_1 < t < t_2$, la courbe croît et correspond à la croissance des germes isolés, donc à l'augmentation de la surface active de l'électrode. L'exploitation de cette partie permet de déterminer les lois cinétiques de germination.

. Pour $t > t_2$, la diffusion des ions devient l'étape limitante pour la réaction de croissance.

II.1.6 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode transitoire qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode-électrolyte. Elle fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction [9, 10]. Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal (Fig.II.9).

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert $Z(2\pi f)$ sont couramment utilisées:

- L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire $-Im Z(2\pi f)$ en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert $Re Z(2\pi f)$. Il s'agit de la représentation dans le plan de *Nyquist*.
- L'autre, dans le plan de *Bode*, représente le logarithme du module de la fonction de transfert $\ln|Z(2\pi f)|$ ainsi que la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence $\ln(f)$.

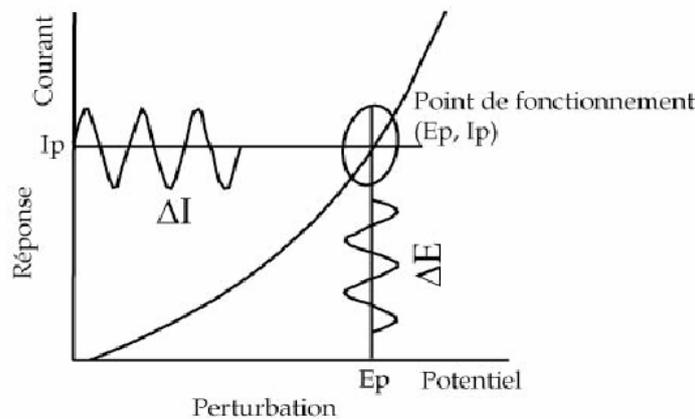


Figure II. 9: Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant [11].

Seule la représentation dans le plan de *Nyquist* a été utilisée ici. L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode. Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent.

- Transfert de charge

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique I_F et le courant de charge de la double couche I_C peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant I traversant le système, soit :

$$I = I_F + I_C \tag{II.15}$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de *Nyquist*, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de *Randles* (Fig. II.10) [12, 13]. La résistance R_e du circuit de *Randles* correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée C_d). La résistance de transfert de charges R_t est, quant à elle, traversée par le courant faradique.

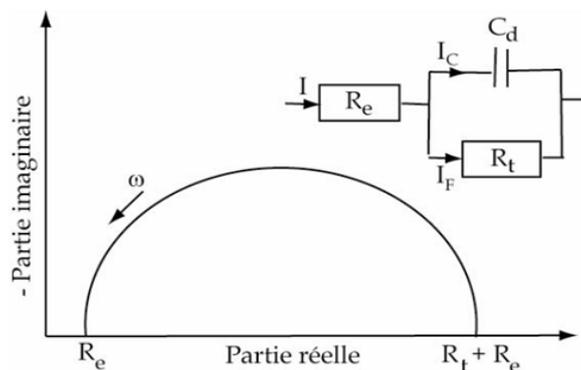


Figure II. 10 : Représentation, dans le plan de *Nyquist*, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [14].

- Hétérogénéités de surface

Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode [15]. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et

le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de *Nyquist* est aplati (Fig. II.11) [16]. La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE) [17].

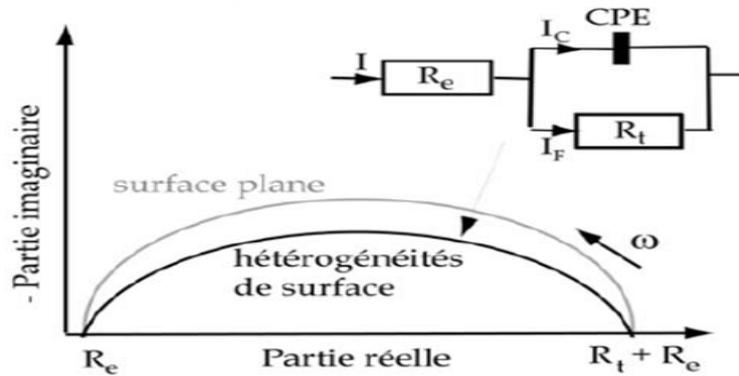


Figure II.11: Représentation, dans le plan de *Nyquist*, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent [18].

- Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite le processus à la surface de l'électrode, l'impédance, dans le plan de *Nyquist*, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (Fig. II.12). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple). Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche, C_d) en parallèle avec l'impédance de diffusion, W , montée en série avec la résistance de transfert de charge, R_t .

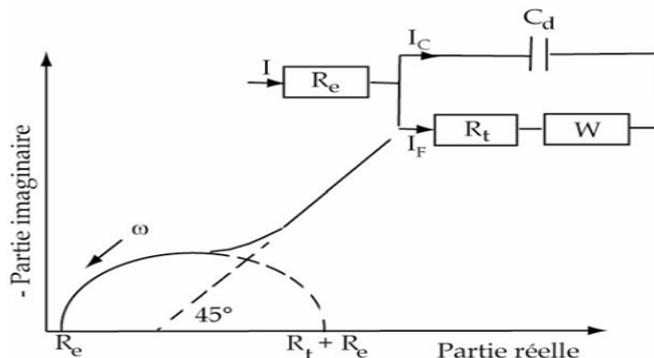


Figure II. 12: Représentation, dans le plan de *Nyquist*, de l'impédance électrochimique,

dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent [14].

- Electrode poreuse

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de *Nyquist* présente une droite de diffusion en hautes fréquences, qui forme un angle de $22,5^\circ$ avec l'axe des abscisses (Fig.II.13) [19].

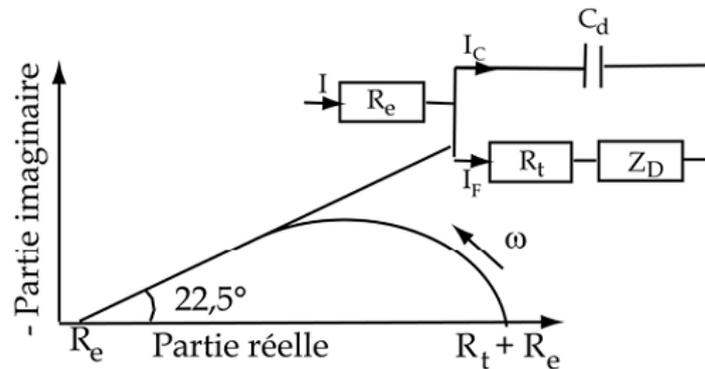


Figure II. 13 : Représentation, dans le plan de *Nyquist*, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.

L'impédance de *Warburg*, W , est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée Z_D [20]. Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche.

- Etape d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de *Nyquist*, par une boucle inductive (Fig. II.14) [21]. Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de *Randles* [22].

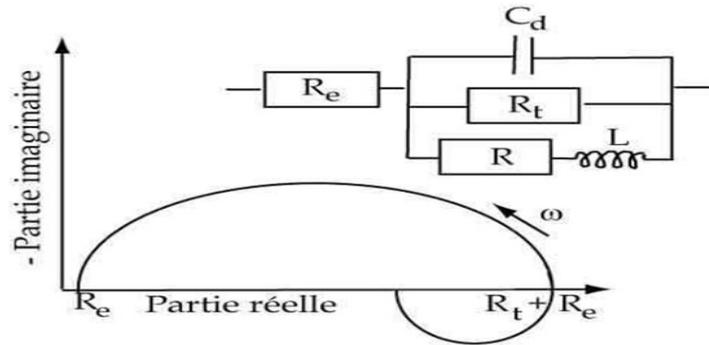
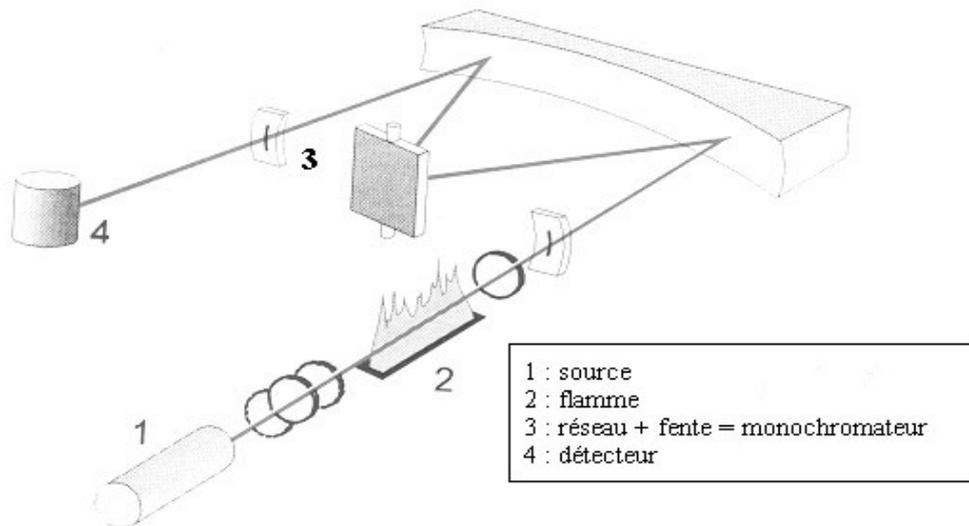


Figure II. 14: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent [23].

II.2 Méthodes de caractérisation "ex-situ"

II.2.1 Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs. Le principe de cette méthode consiste à étudier les émissions ou les absorptions de la lumière par l'atome libre, les éléments sous forme d'analytes sont transformés vers l'état d'atome libre dans un dispositif d'atomisation par apport d'énergie thermique. Ces atomes sont capables d'absorber des rayonnements éléments spécifiques. A cette fin, une lampe élément spécifique avec une cathode creuse fabriquée en l'élément destiné à être étudié est introduite sur le chemin de rayonnement d'un spectromètre d'absorption atomique avec le dispositif d'atomisation et un détecteur. En fonction de la concentration de l'élément devant être déterminé dans l'échantillon, une partie de l'intensité des rayonnements de la lampe à cathode creuse est absorbée par les atomes formés. Deux photomultiplicateurs mesurent l'intensité des rayonnements non atténués et des rayonnements après avoir quitté le dispositif d'atomisation pendant la fourniture d'une solution échantillon. La concentration en élément dans l'échantillon peut être calculée à partir de la différence entre les deux intensités.



Spectrophotomètre d'absorption atomique

Figure II.15 : Schéma de principe de spectroscopie d'absorption atomique.

II.2.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Cette technique permet d'accéder à la morphologie de surface des films minces et revêtements en balayant la surface de l'échantillon à l'aide d'une pointe très fine. L'appareil utilisé est un Asylum Research MFP 3D Classic en mode contact. Le principe est basé sur les interactions entre la surface de l'échantillon et la pointe métallique. L'échantillon est balayé suivant les directions X et Y. La pointe est placée sur un levier, la déflexion du levier permet alors de caractériser les différences de hauteurs présentes sur l'échantillon et d'obtenir la topographie de la surface en 3D.

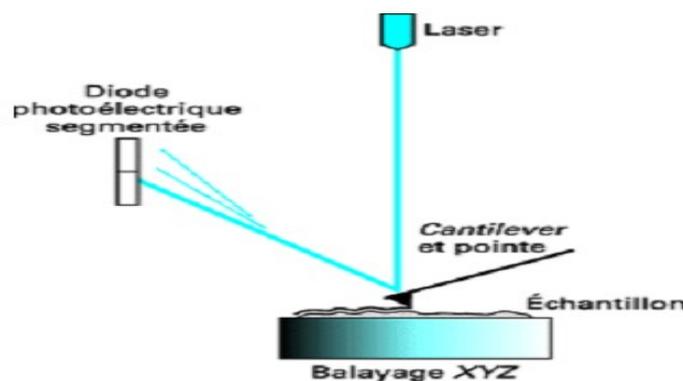


Figure II. 16: Schéma de principe du fonctionnement du microscope à force atomique [24].

L'analyse par AFM permet d'accéder à des paramètres géométriques de la surface telle que la rugosité. L'écart moyen de rugosité R_a , par exemple, est la moyenne arithmétique de toutes les ordonnées du profil dans une longueur de base, le paramètre R_q (l'écart quadratique de rugosité) en est la moyenne quadratique, R_z (la hauteur moyenne de profil) est la moyenne

des amplitudes entre les hauteurs de saillie et les profondeurs de creux, R_p représente la plus grande hauteur de saillies, R_v la profondeur maximale des creux, etc.

- Rugosité moyenne : la rugosité moyenne (R_a en nm) est donnée comme étant la déviation moyenne des hauteurs sur une surface contenant N points. Pour une ligne contenant N points (N pixel), la rugosité moyenne est déterminée en utilisant la relation suivante :

$$R_a = \sum_{n=1}^N \frac{|z_n - \bar{z}|}{N} \quad (II.16)$$

z_n : hauteur en un point N

\bar{z} : Hauteur moyenne

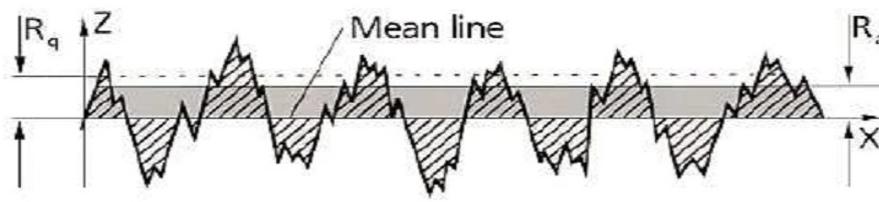


Figure II.17: Profil d'une surface (Z).

II.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) [25]

Le principe d'un microscope électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau électronique incident. En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons accélérés (de 10 à 30 keV) diffuse peu et constitue un volume d'interaction (dit, poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique moyen de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses chimiques.

Sous l'incidence d'électrons primaires, des électrons secondaires sont éjectés de l'échantillon. Ces électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et pour qu'ils ressortent du solide, il faut qu'ils soient émis près de la surface de l'échantillon. De ce fait, ils sont très sensibles à la topographie de l'échantillon et donnent alors accès à la morphologie de surface de l'échantillon analysé.

Les électrons secondaires sont ensuite détectés à l'aide d'un détecteur formé d'un scintillateur (celui-ci absorbe les électrons et restitue une partie de leur énergie sous forme de photons), associé à un photomultiplicateur qui convertit les photons en électrons par effet

photoélectrique. Le détecteur possède une grille métallique portée à un potentiel positif qui accroît l'attraction des électrons secondaires.

La formation d'images par les électrons secondaires est le mode image de base dans les microscopes à balayage. Les principaux contrastes liés à la formation de ces images sont :

- Contraste d'inclinaison : l'émission des électrons secondaires augmente lorsque l'angle que fait la direction incidente avec la surface de l'échantillon diminue. Ainsi, en général les bords d'un fil cylindrique ou d'une sphère paraissent plus brillants que leurs centres.
- Contraste d'ombrage : les électrons secondaires émis par des zones cachées du détecteur de collection des électrons paraissent plus sombres.

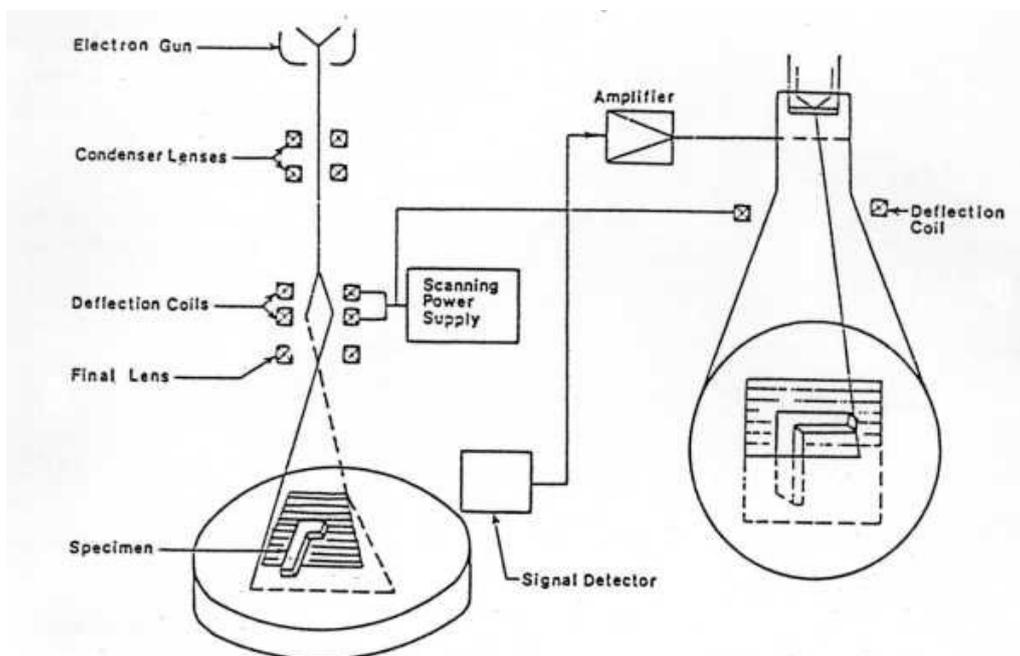


Figure II.18: Schéma général de la microscopie électronique à balayage.

II.2.4 Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique a pour but d'obtenir des informations sur la structure du dépôt obtenu. L'appareil utilisé pour notre étude est de type Bruker Advance AXS; avec un faisceau de rayons X provenant de la raie $K\alpha$ du Cuivre ($\lambda \approx 0,154056$ nm). L'analyse est réalisée selon la méthode dite symétrique (analyse en $\theta/2\theta$) qui permet de détecter les plans parallèles à la surface de l'échantillon. Un faisceau parallèle de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ généré par la source arrive sous une incidence égale à l'angle de Bragg θ sur le matériau polycristallin. Ce faisceau se réfléchit sous le même angle θ sur une famille de plans

réticulaires (hkl) de distance réticulaire d_{hkl} . L'illustration de la Loi de Bragg est donnée la figure II.19.

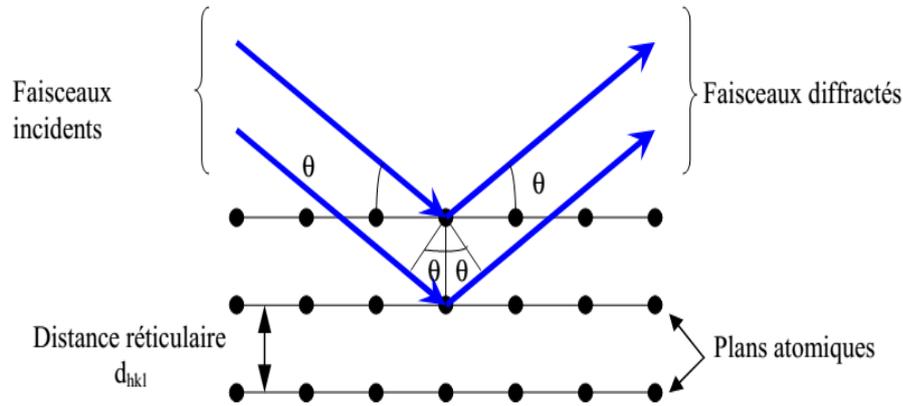


Figure II.19: Illustration de la Loi de Bragg.

Sous ces conditions, Il y a diffraction si la loi suivante, appelée loi de Bragg, est vérifiée

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (II. 17)$$

Où n est un nombre entier positif appelé ordre de la diffraction, d_{hkl} est la distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin si de tels plans sont perpendiculaires au vecteur de diffusion, θ est l'angle entre le faisceau de rayon X incident et la normale des plans (hkl), et λ est la longueur d'onde utilisée

Les diffractogrammes obtenus sont tracés de façon à avoir l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction. Le domaine d'angles balayés dans notre étude est de 20° à 100° (en 2θ) avec un pas de $0,02^\circ$. Le bruit du fond ainsi que la raie $K\alpha_2$ du cuivre ont été supprimés. La comparaison des positions des raies de diffraction et de leurs intensités relatives théoriques (fiche JCPDS: JointComittee on Powder Diffraction Standard, numéro : 00-004-0850) avec celles obtenues expérimentalement permet d'identifier les phases et les structures cristallographiques. Elle permet également d'obtenir une indication sur la texture et la taille des cristallites.

Dans certains cas, un élargissement des pics de diffraction est observé, ce qui pourrait être dû à une diminution de la taille des cristallites. De nombreux travaux estiment la taille de cristallites à l'aide de l'équation de Scherrer [26]. L'équation de Scherrer a été établie initialement pour des cristaux de même dimension, de forme et de symétrie cubiques. Cette relation permet d'estimer la dimension moyenne des cristallites mesurées

perpendiculairement aux plans qui diffractent.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (II.18)$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X, D est la taille des cristallites le long du vecteur de diffusion (perpendiculaire à la couche pour la géométrie $\theta/2\theta$ utilisée), θ est la position du pic, 0.9 est une constante de *Scherrer* dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1), β est Largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale (FWHM = Full Width at Half Maximum).

II.3 Conclusion

La première partie de ce chapitre présente les conditions expérimentales pour l'électrodéposition des alliages Zn-Ni, les méthodes électrochimiques d'élaboration utilisées pour étudier le comportement électrochimique, le processus de nucléation-croissance et l'étude du comportement des alliages vis-à-vis du phénomène de la corrosion. Les méthodes de caractérisation "*ex-situ*" sont utilisées pour déterminer la structure et la morphologie des alliages Zn-Ni obtenus par chronoampérométrie sont présentées dans la deuxième partie de ce chapitre.

Références

- [1] A.B. Velichenko, J. Portillo, M. Sarret and C. Muller, *J. Appl. Surf. Sci.* 148 (1999) 17.
- [2] Y. Lin and J.R. Selman, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1304.
- [3] B.Tremillon, "*Electrochimie analytique et réactions en solution*" Tome 2, Paris ; Ed. Masson, p83, (1993).
- [4] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, "*Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*", Oxford University Press Inc, New York, 1994.
- [5] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Z. Electrochem.* 59 (1955) 494.
- [6] J.O'M. Bockris, A. K. N.ReddyS.U.M. Khan, "*Modern Electrochemistry*", Plenum Press, New York (1977) .
- [7] S. M. S. I. Dulal, H, J. Yun, C. B. Shin, C. K. Kim, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 934.
- [8] O. E. Kongstein, G. M. Haarberg, J. Thonstad, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 669.
- [9] C. Gabrielli, "*Méthodes électrochimiques: Mesures d'impédances*", Techniques de l'Ingénieur p 2210 (1994).
- [10] M. Orazem, B. Tribollet, "*Electrochemical Impedance Spectroscopy*", John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2008.
- [11] S. Franger, thèse de Doctorat, Université Paris 6, France (2001).
- [12] Y. Surme, A.A. Gurten, E. Bayol et E. Ersoy, *J. Alloy Comp.* 485 (2009) 98.
- [13] B. Trachli, thèse de Doctorat, Université Paris 6 (France), Université Ibn Tofail (Maroc), (2001).
- [14] K. Rahmouni, thèse de Doctorat, Université Paris 6 (France), Université Ibn Tofail (Maroc) (2005).
- [15] G.J. Brug, A.L.G. Vandeneeden, M. Sluytersrehabachet J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 176 (1984) 275.
- [16] D. Landolt, "*Traité des Matériaux*", publié par Presses polytechniques et universitaires romandes , France (1993).
- [17] R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.*, 261 (1989) 1.
- [18] P. Zoltowski, *J. Electroanal. Chem.*, 443 (1998) 149.
- [19] L.M. Gassa, J.R. Vilche, M. Ebert, K. Juttneret W.J. Lorenz, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 677.
- [20] O.E. Barcia, E. D'Elia, I. Frateur, O.R. Mattos, N. Pebere et B. Tribollet, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 2109.
- [21] C. Gabrielliet M. Keddam, *Electrochim. Acta.* 41 (1996) 957.

- [22] M. Jafarian, F. Gobal, I. Danaee, R. Biabani, M.G. Mahjani, *Electrochim. Acta*, 53, (2008) 4528.
- [23] P. Li, T.C. Tan, J.Y. Lee, *Corr. Sci.* 38 (1996) 1935.
- [24] A. Godon, thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, France (2010).
- [25] E. Roy, thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France (2002).
- [26] B. D. Cullity, *"Elements of X-ray Diffraction"*, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).

Chapitre III

Effet des conditions de déposition sur les propriétés des l'alliages Zn-Ni

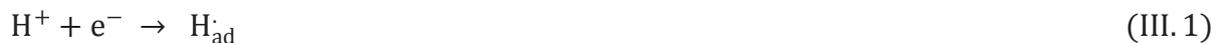
Dans ce chapitre, nous allons étudier l'électrodéposition des alliages Zn-Ni et l'influence de différents paramètres (composition des bains par la variation de la concentration des ions Zn^{2+} dans le bain d'électrodéposition à différents rapport $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$, le potentiel de déposition) sur le comportement électrochimique, la morphologie et la structure.

La voltammétrie cyclique a été utilisée pour voir le comportement électrochimique, ainsi que la détermination du domaine du potentiel de l'électrodéposition des dépôts. La chronoampérométrie est utilisée pour l'élaboration des dépôts dans le domaine de potentiel déterminé par la voltammétrie cyclique; les courbes chronoampérométriques seront comparées au modèle théorique de nucléation proposé par Scharifker-Hills. La morphologie des dépôts a été obtenue par la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Egalement, la technique de la diffraction des rayons X a été utilisée pour déterminer la structure suivie par la dissolution anodique pour estimer la composition de l'alliage.

III. 1 Electrodeposition des alliages Zn-Ni

III.1.1 Stabilité du substrat

Le comportement électrochimique du substrat (acier) a été étudié par voltammétrie cyclique (Fig. III.1) dans un bain électrolytique contenant 1M Na_2SO_4 et 0.4 M H_3BO_3 , en absence des ions métalliques Zn^{2+} et Ni^{2+} , respectivement. Le voltamogramme est tracé dans un domaine du potentiel allant de 0.2 à -1.4 V, à une vitesse du balayage $v_b = 20$ mV/s. En absence des ions métalliques dans la solution, aucune réaction ne s'est produite à la surface de l'électrode à l'exception de celle de dégagement d'hydrogène qui est inévitable dans les solutions aqueuses [1]; celle-ci commence à partir de - 0.63 V. La réduction des protons se déroule selon:



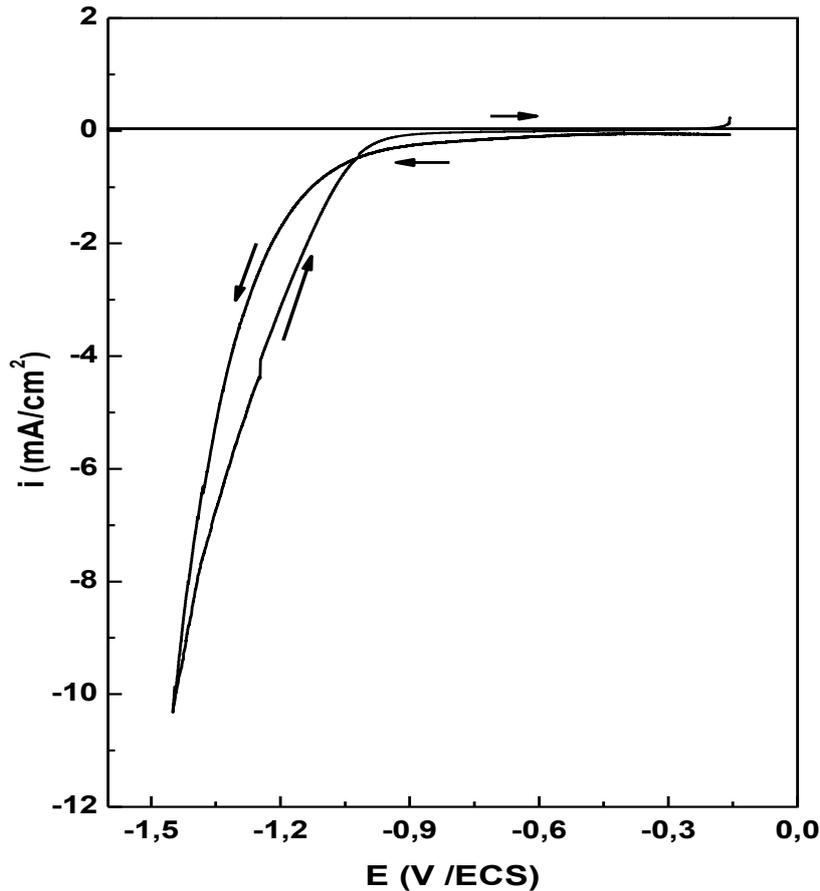


Figure III.1: Voltammogramme cyclique de l'acier dans une solution contenant 1M Na_2SO_4 et 0.4 M H_3BO_3 , $vb = 20$ mV/s et $pH = 3.8$.

III.1.2 Choix du pH

Pour étudier l'effet du pH sur la réaction de dégagement d'hydrogène, on a tracé des voltammogrammes cycliques pour différentes valeurs du pH (Fig.III.2). D'après cette figure, on remarque une diminution de l'intensité du pic avec l'augmentation du pH. Le dégagement d'hydrogène commence à partir de -0.41 V pour un $pH = 2.5$ et le courant limite de la réaction atteint -9.78 mA/cm². Pour les valeurs de pH (3.5 et 3.8); le dégagement d'hydrogène commence au voisinage de -0.63 V et le courant limite tend vers -0.39 mA/cm² et -0.24 mA/cm², respectivement. Ce résultat est en accord avec des travaux précédents [2]; qui ont montré que le pH a un effet remarquable sur l'intensité de dégagement d'hydrogène dans les milieux aqueux. Le choix du pH est important, pour améliorer le rendement de la réaction de réduction des ions métalliques par la diminution de dégagement d'hydrogène et éviter la déposition des hydroxydes métalliques dans le bain d'électrodéposition selon le diagramme E-pH de chaque métal.

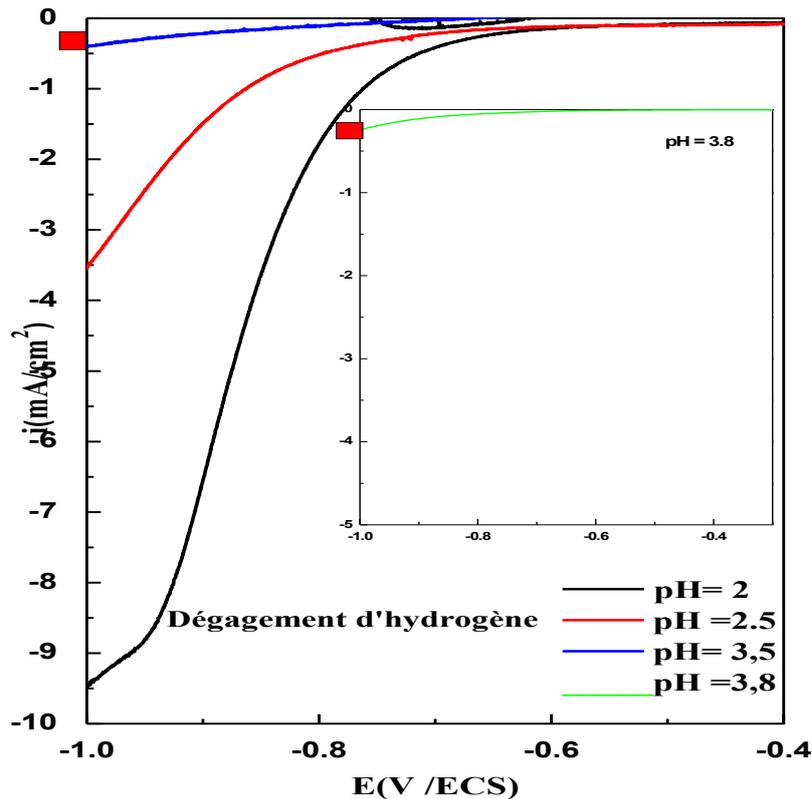


Figure III.2: Voltampérommes de l'acier dans une solution contenant 1M Na₂SO₄ et 0.4 M H₃BO₃, réalisés à différentes valeurs du pH, avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

Les voltampérommes cycliques typiques enregistrés dans les différentes solutions Zn²⁺, Ni²⁺ et (Zn²⁺ + Ni²⁺), respectivement, à une vitesse de balayage de 20 mV/s sont représentés sur la figure III.3. Pour le cycle en présence des cations Zn²⁺ seuls, la réduction commence au voisinage de -1.2 V, ensuite vers les valeurs plus cathodiques le courant augmente, indiquant la présence de la réaction concurrente de dégagement d'hydrogène. Au retour, le pic anodique situé à -0.77 V est attribué à la dissolution de Zn déposé. En présence des cations Ni²⁺ seuls, la réduction commence à un potentiel au voisinage de -0.91 V et un pic anodique situé à -0.2 V attribué à la dissolution de Ni déposé. En présence des deux cations métalliques, la réduction commence à -1.17 V. Au balayage inverse, les pics anodiques situés à -0.83, -0.57 et -0.3 V sont attribués à la dissolution des phases Zn-Ni. Le balayage anodique révèle un pic de dissolution à -0.35 V est dû à la dissolution du nickel, alors que les pics à des potentiels plus négatifs correspondent à la dissolution du zinc présent dans différentes phases de l'alliage zinc-nickel [3, 4]. Il est important de signaler que la hauteur du pic anodique de la dissolution de Zn déposé était supérieure à celui observé dans le cas de dissolution de l'alliage Zn-Ni. Ceci indique que la quantité de zinc dans l'alliage est inférieure à celle d'un métal pur,

et donne un accord pour la formation de Ni dans l'alliage déposé. Cela peut être attribué à l'adsorption compétitive entre Zn^{2+} et / ou Ni^{2+} et les ions H^+ [5-10]. Aussi, la hauteur des pics donne une indication sur la quantité de la phase dans le dépôt [11].

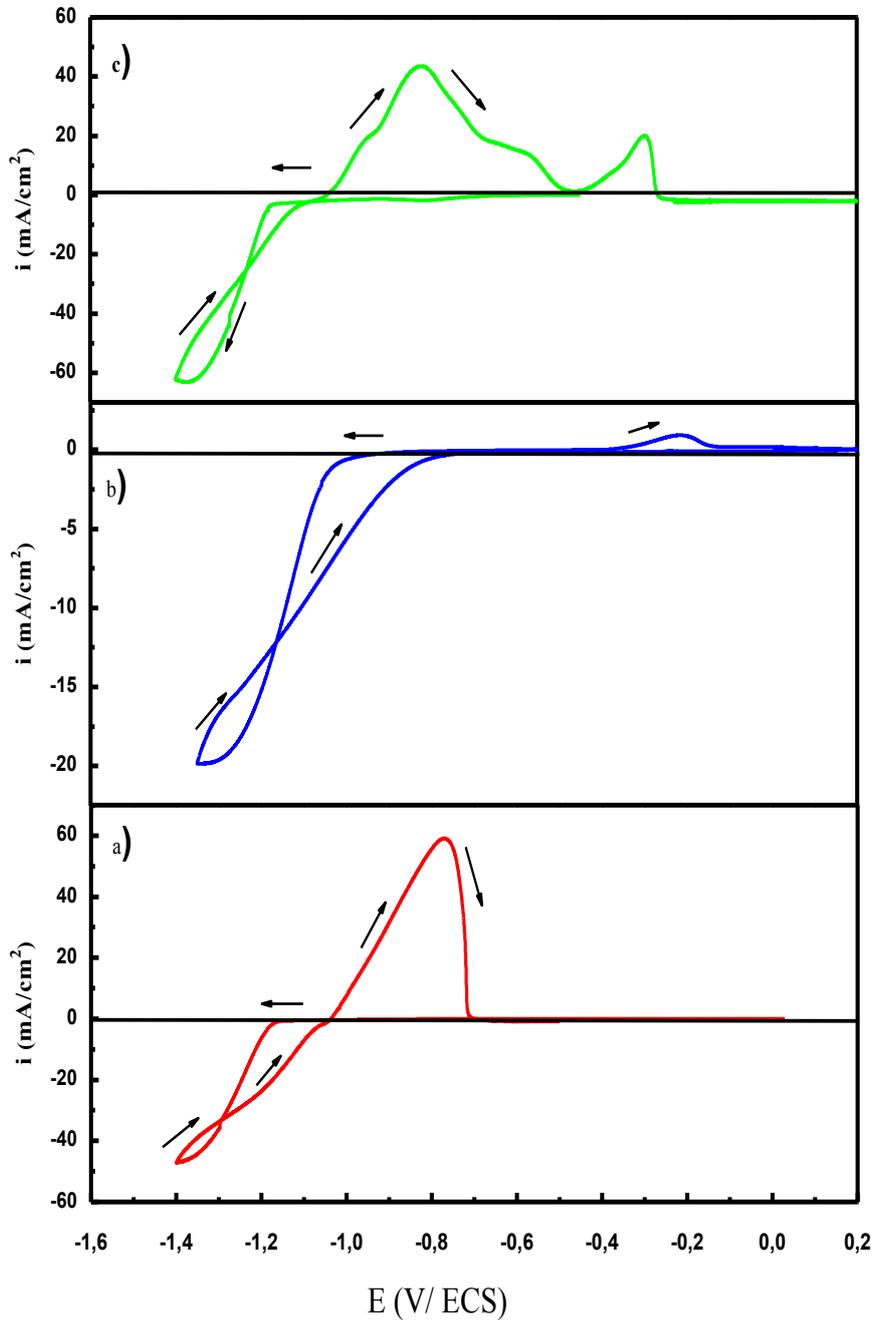


Figure III.3: Voltampérogrammes cycliques de l'acier dans un électrolyte contenant: a) 1 M Na_2SO_4 , 0,4 H_3BO_3 et 0,2 M $ZnSO_4$, b) 1 M Na_2SO_4 , 0,4 H_3BO_3 et 0,2 M $NiSO_4$, et c) 1 M Na_2SO_4 , 0,4 H_3BO_3 , 0,2M $ZnSO_4$ et 0,2M $NiSO_4$, pH= 3.8 et $v_b= 20$ mV/s.

La courbe de codéposition Zn-Ni apparaît entre celles de Zn et de Ni, d'où le potentiel de dépôt de l'alliage est plus proche de celui de Zn que de Ni. Il en résulte la formation de l'alliage Zn-Ni riche en Zn. On remarque aussi, la présence d'un croisement des branches

cathodique et anodique, ceci est dû aux phénomènes de nucléation et de croissance cristalline et la formation d'une nouvelle phase [12]. Ce croisement apparaît à un potentiel entre les valeurs des potentiels de croisement dans les courbes des bains de Zn^{2+} et Ni^{2+} individuel (Fig. III.3. a-b), ce qui confirme la formation de l'alliage Zn-Ni selon les réactions suivantes:



La réaction cathodique joue un rôle important dans la déposition anormale, puisque cette réaction transforme l'espèce $ZnNi_d$ en Zn_d qui favorise la formation de dépôts riches en zinc. La proportion de zinc dans le solide formé est de plus en plus importante, malgré la valeur bien négative du potentiel standard du couple Zn/Zn^{2+} ($E = -0.76$ V); la déposition est ainsi anormale. Les alliages produits dans ce domaine sont généralement de phase δ ou sont constitués d'un mélange de phases γ et δ , selon les conditions expérimentales. La quantité de soufre inclus dans le dépôt diminue considérablement avec le potentiel et passe en dessous de 0.1 %, ce qui améliore la qualité des dépôts [13].

Des recherches similaires [14] ont montré que le mécanisme de dépôt d'alliage Zn-Ni est associée à la formation des espèces mixtes intermédiaires de surface $(ZnNi)_{ad}^{+}$, qui peuvent être réduits à la surface de la cathode:



Le codépôt de revêtements en alliage de Zn-Ni présente un comportement anormal, dans lequel le métal moins noble (Zn) est déposé préférentiellement.

III.1.3 Rendement en courant

Dans le but d'étudier l'effet du potentiel cathodique sur le processus d'électrodéposition, des voltamperogrammes sont réalisés pour différentes valeurs de la limite cathodique (Fig. III.4).

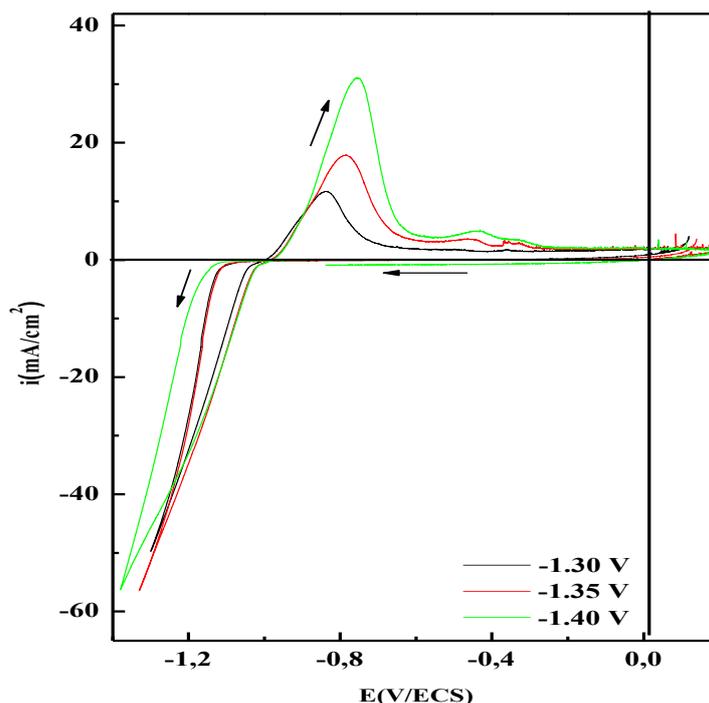


Figure III. 4 : Voltampérogrammes obtenus à partir de 0.2 M ZnSO₄ + 0.2 M NiSO₄ en présence de 1 M Na₂SO₄ et 0.4 M H₃BO₃ à différents potentiels limites.

On observe que le processus anodique de la voltammétrie cyclique dépend fortement du potentiel limite qui influe évidemment sur la composition élémentaire du dépôt ; la courbe montre deux pics anodiques ce qui implique la présence de deux phases dans l'alliage déposé au balayage cathodique. Aussi, l'intensité des pics augmente lorsque la limite prend des valeurs plus cathodiques de -1.3 à -1.40 V.

A partir des voltamogrammes cycliques à différentes limites cathodiques (Fig.III.4), on a déterminé le rendement du processus d'électrodéposition. Le rendement est obtenu en effectuant le rapport entre la charge ayant traversé l'électrode lors du dépôt et la charge du pic de dissolution, ce rendement est calculé selon la relation suivante [15]:

$$Rc = \frac{Q_{anod}}{Q_{cath}} \times 100 \quad (III. 5)$$

Tableau III.1 : Valeurs du rendement en courant pour les différentes limites cathodiques appliquées.

E _{limit} (V/ECS)	-1.3	-1.35	-1.4
Rc (%)	73.25	61.73	59.61

Les valeurs du rendement en courant montrent que l'influence de la réaction de dégagement d'hydrogène augmente avec le déplacement de la limite cathodique vers des valeurs plus négatives, et un meilleur rendement est obtenu à un potentiel $E = -1.3$ V.

III.2 Effet de la composition du bain électrolytique

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration des ions Zn^{2+} dans le bain sur l'électrodéposition des alliages Zn-Ni, on a tracé les voltammogrammes cycliques pour différents bains à une vitesse de balayage de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Fig. III.5). L'influence de la concentration du Zn^{2+} est bien clair, le premier pic est intense due au contenu élevé (0.2 M), cette intensité diminue pour les deux teneurs en Zn^{2+} (0.02 et 0.005 M, respectivement). Par contre, le pic situé à $-0,8$ V est attribué à la dissolution de Zn à partir des phases de l'alliage Zn-Ni. Ce résultat est en bon accord avec d'autres études similaires [16]. En outre, l'apparition du pic au voisinage de -0.4 V est attribué à la dissolution du Ni à partir des phases de l'alliage Zn-Ni.

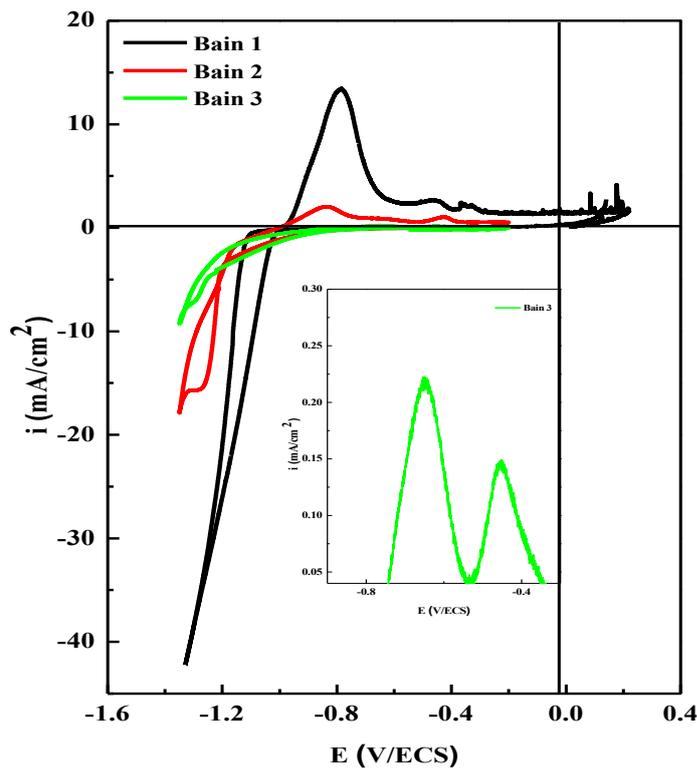


Figure III. 5: Voltammogrammes cycliques de l'acier dans les différents bains, 1) $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $0,4 \text{ M H}_3\text{BO}_3$, $0,2 \text{ M ZnSO}_4$ et $0,2 \text{ M NiSO}_4$, 2) $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $0,4 \text{ M H}_3\text{BO}_3$, $0,02 \text{ M ZnSO}_4$ et $0,2 \text{ M NiSO}_4$, 3) $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $0,4 \text{ M H}_3\text{BO}_3$, $0,005 \text{ M ZnSO}_4$ et $0,2 \text{ M NiSO}_4$, $\text{pH} = 3.8$ et $v_b = 20 \text{ mV/s}$.

III.2.1 Mécanisme de nucléation et de croissance de l'alliage Zn-Ni

III.2.1.1 Courbes courant -temps

Le dépôt des alliages sur un substrat étranger implique généralement un certain type de processus de nucléation tridimensionnelle accompagnée de noyaux hémisphériques en développement. La nucléation-croissance tridimensionnel peut être décrite comme étant "*instantanée*" ou "*progressive*" [17]. La nucléation instantanée tend à la formation d'une phase d'alliage (une solution solide), alors que la nucléation progressive tend à la formation d'une phase qui a une petite quantité d'une espèce inséré dans la matrice des autres espèces principales [18].

La méthode chronoampérométrique est utilisée pour l'élaboration des dépôts Zn-Ni, à un potentiel fixe ; déterminé dans le domaine cathodique des courbes de voltammétrie cyclique. La détermination du mécanisme de nucléation et de croissance a été étudiée par la comparaison des courbes courant-temps avec celle du modèle théorique de Scharifker-Hills [18]. Les expériences chronoampérométriques ont été réalisées dans les différentes solutions ; solution des ions Zn^{2+} , Ni^{2+} et les différents bains sont mentionné dans le tableau des conditions de travail (Tableau II 1). Les transitoires des dépôts sont présentés sur la figure.III.6. Les courbes courant-temps se caractérisent par une forte décroissance du courant correspond à la charge de la double couche, suivi d'une augmentation du courant liée à la formation et au croissance des noyaux Ni/Zn jusqu'à un maximum du courant, i_{max} , est atteint à un instant, t_{max} , puis suivie d'une partie décroissante convergeant vers un courant limite correspondant à une diffusion linéaire des ions électroactifs à une électrode plane selon la loi de Cottrell [19]. Les courbes montrent que le courant i_{max} augmente alors que le temps t_{max} diminue avec l'augmentation du potentiel de déposition vers des valeurs plus cathodiques. Ceci peut être expliqué par la diminution du temps nécessaire pour que la couche de diffusion s'établisse, grâce à une augmentation de la densité de nucléation [20]. On remarque que le temps de nucléation diminue avec la diminution de la concentration des ions Zn^{2+} dans le bain d'électrodéposition.

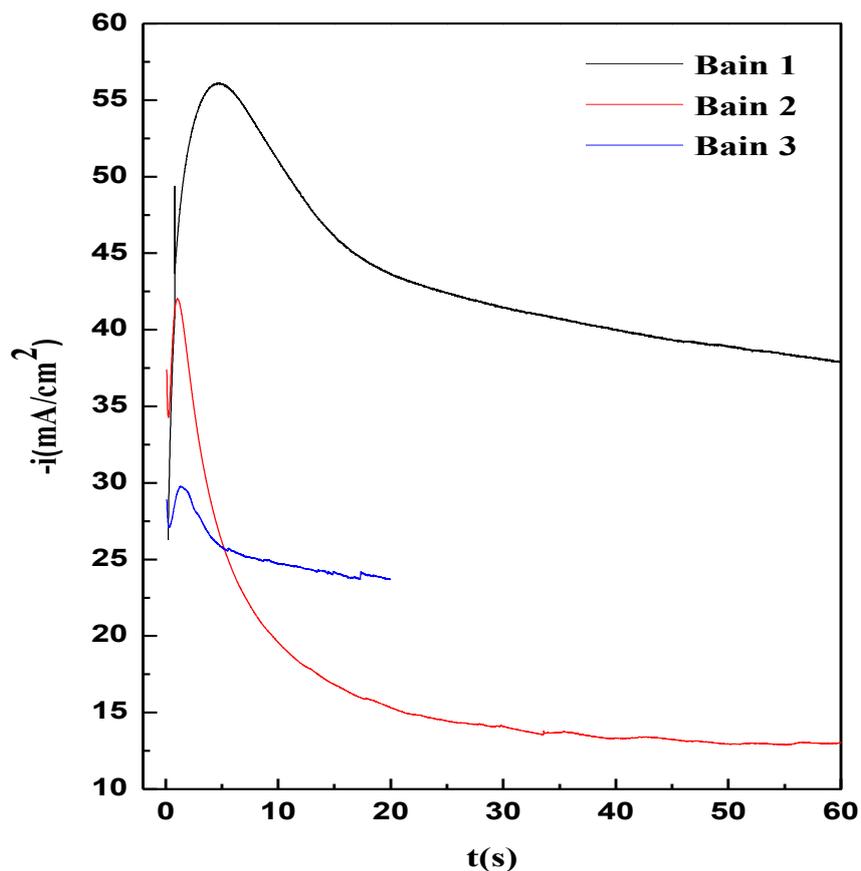


Figure III.6: Réponse courant-temps de la déposition de l'alliage Zn-Ni pour les différents bains.

III.2.1.2 Nucléation et croissance

La comparaison des courbes courant-temps précédentes normalisées avec les courbes théoriques de nucléation progressive et de nucléation instantanée selon le modèle théorique de Scharifker-Hills [18] est présentée sur la figure III.7. Les courbes expérimentales suivent le mode de nucléation instantanée pour les trois bains à différentes concentration des ions Zn^{2+} . Ceci indique que les atomes s'incorporent au dépôt au niveau des sites de nucléation préexistants, sans création de nouveaux centres de nucléation et la nucléation se produit ainsi indépendamment du temps.

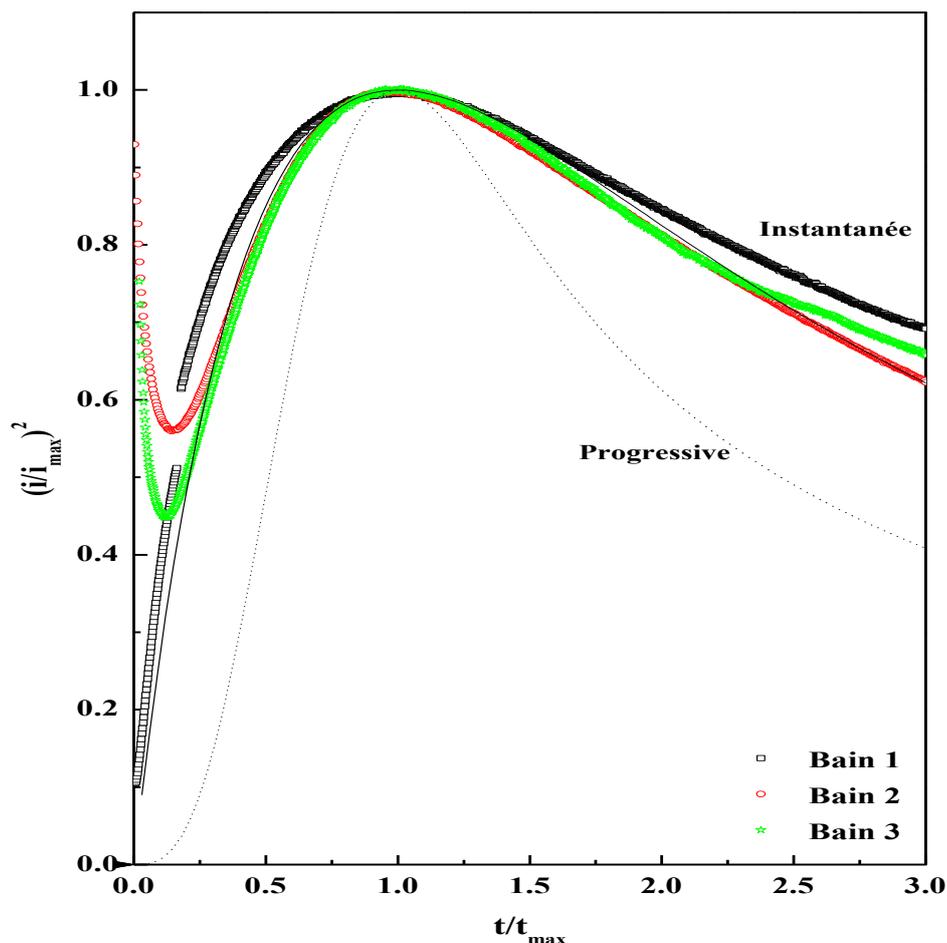


Figure III.7: Comparisons des courbes i - t normalisées avec les courbes théoriques de nucléation progressive et de nucléation instantanée selon le modèle théorique de Scharifker-Hills.

III.2.2 Caractérisation "ex-situ" des dépôts

III.2.2.1 Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique (AFM)

Les images AFM 3D et 2D pour les dépôts obtenus à différents bains sont représentées dans la figure III.8. La morphologie varie d'une surface à l'autre avec l'apparition des trous dans toutes les surfaces. La présence des trous peut être due à la réaction de dégagement d'hydrogène qui accompagne souvent le processus d'électrodéposition dans les solutions aqueuses [21].

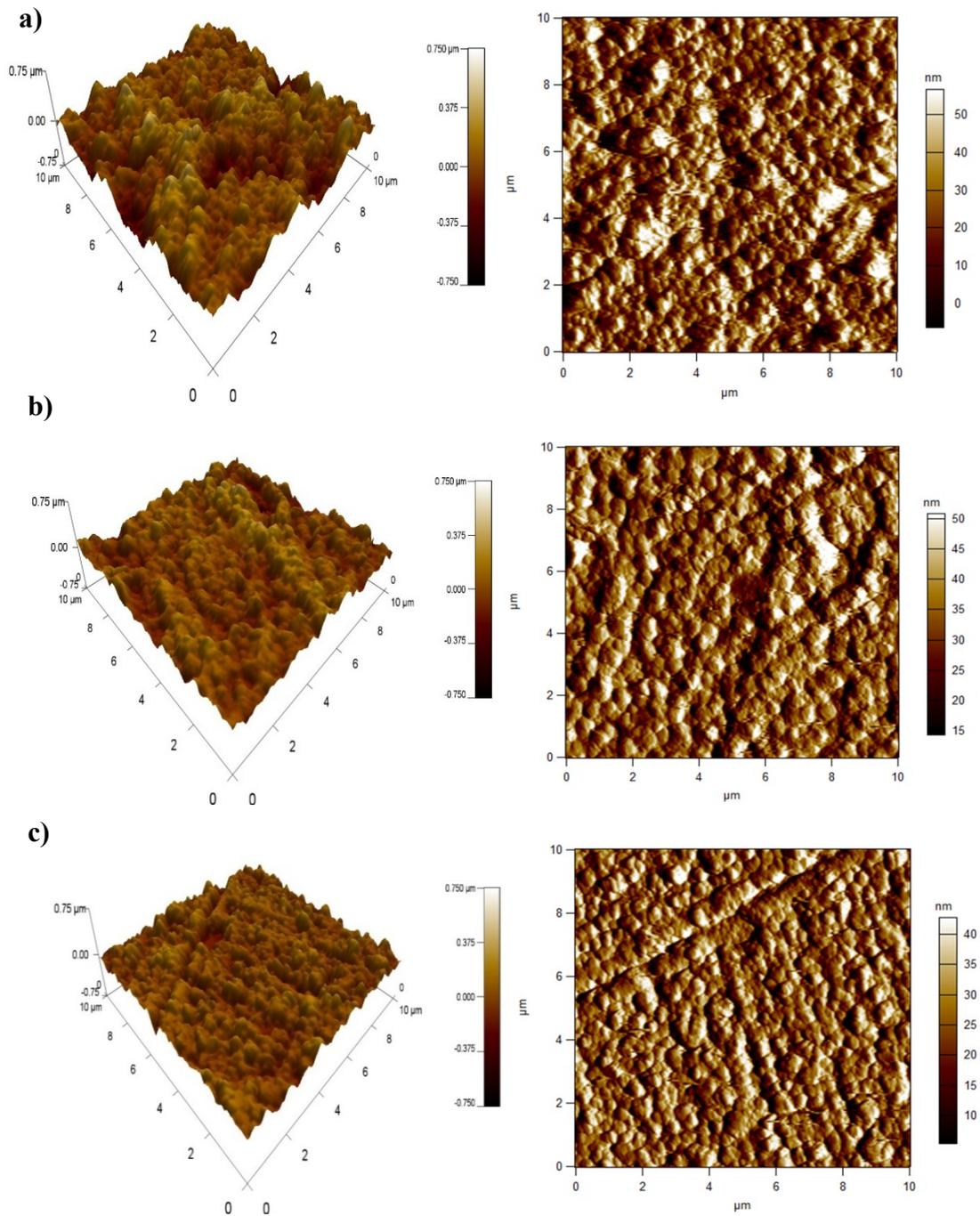


Figure III.8: Images AFM en 3D et 2D des dépôts Zn-Ni obtenus à partir des trois bains, a) $0,2 \text{ M Zn}^{2+} + 0,2 \text{ M Ni}^{2+}$, b) $0,02 \text{ M Zn}^{2+} + 0,2 \text{ M Ni}^{2+}$, c) $0,005 \text{ M Zn}^{2+} + 0,2 \text{ M Ni}^{2+}$

La rugosité de surface est exprimée par les facteurs; Ra la moyenne arithmétique de la variation de la hauteur sur les profils de rugosité de la surface analysée, ainsi que le RMS (Root Mean Square) qui est l'écartement moyen des pics de rugosité de surface (Fig III.9). Les valeurs des paramètres Ra et RMS sont présentées dans le (Tableau III.2).

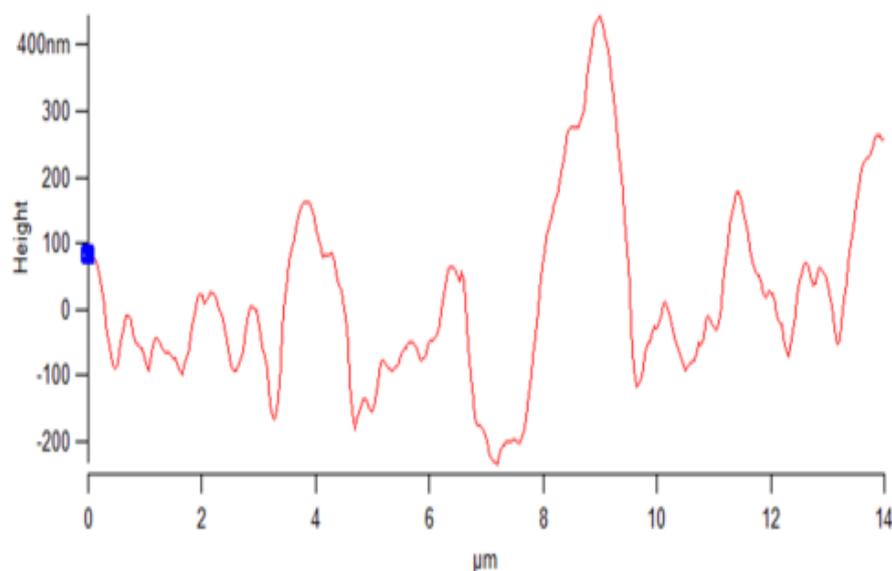


Figure III.9: Exemple d'un profil topographique pour le dépôt obtenu à partir du bain 1.

A la lumière des résultats de l'analyse par AFM, il apparaît que la surface des dépôts obtenus à partir du bain 3 est plus compact et d'une rugosité minimale (RMS = 70.671 nm, Ra = 55.586 nm). Ce résultat est peut être due à l'augmentation de la teneur en nickel dans le dépôt, qui donne une taille de grain inférieure à celles des autres dépôts, ce qui diminue la distance entre les grains et par conséquent une diminution de la rugosité.

Tableau III.2: Valeurs expérimentales de la rugosité obtenues par AFM.

Dépôt	Dépôt 1	Dépôt 2	Dépôt 3
RMS (nm)	112.7	91.503	70.671
Ra (nm)	86.46	71.610	55.586

III.2.2.2 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des échantillons a été observée aussi par un microscope électronique à balayage de type HITACHI 54800. Effectivement, la figure III.I.1 montre les images MEB des dépôts obtenus à partir des trois bains; 1) 0,2 M Zn²⁺ + 0,2 M Ni²⁺, 2) 0,02 M Zn²⁺ + 0,2 M Ni²⁺ et 3) 0,005 M Zn²⁺ + 0,2 M Ni²⁺.

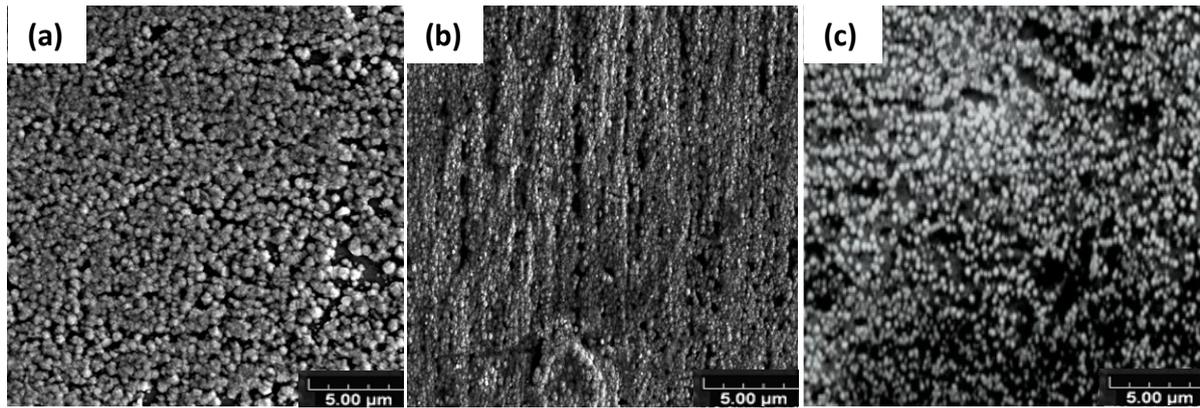


Figure III.10: Images MEB de la surface des couches d'alliage Zn-Ni électrodéposés à partir des différents bains, a) $0.2M Zn^{2+}$, b) $0.02M Zn^{2+}$ et c) $0.005M Zn^{2+}$.

Les résultats AFM précédents ont montré que la morphologie des dépôts dépend fortement de la teneur en Ni et de la structure de phase des couches [22]. La surface des dépôts présente également une structure granulaire, avec des trous résultant de la réaction de dégagement d'hydrogène qui accompagne souvent les processus d'électrodéposition à partir de solutions aqueuses [23]. Le dégagement d'hydrogène augmente dans le bain 3 en présence du taux élevé du nickel par rapport au zinc. La diminution de la concentration de Zn (en augmentant le rapport $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ dans le bain d'électrodéposition, accélère l'évolution de l'hydrogène sur la surface de la cathode. Des pores minuscules sur la surface des films minces ont été observés en raison de l'évolution de l'hydrogène.

L'analyse élémentaire par Energie Dispersive de rayons X (EDX) des éléments métalliques constituant le substrat et les dépôts Zn-Ni a été effectuée à l'aide d'un spectromètre couplé au microscope électronique à balayage. La figure III.11 montre des spectres EDX obtenus à partir des trois bains précédents.

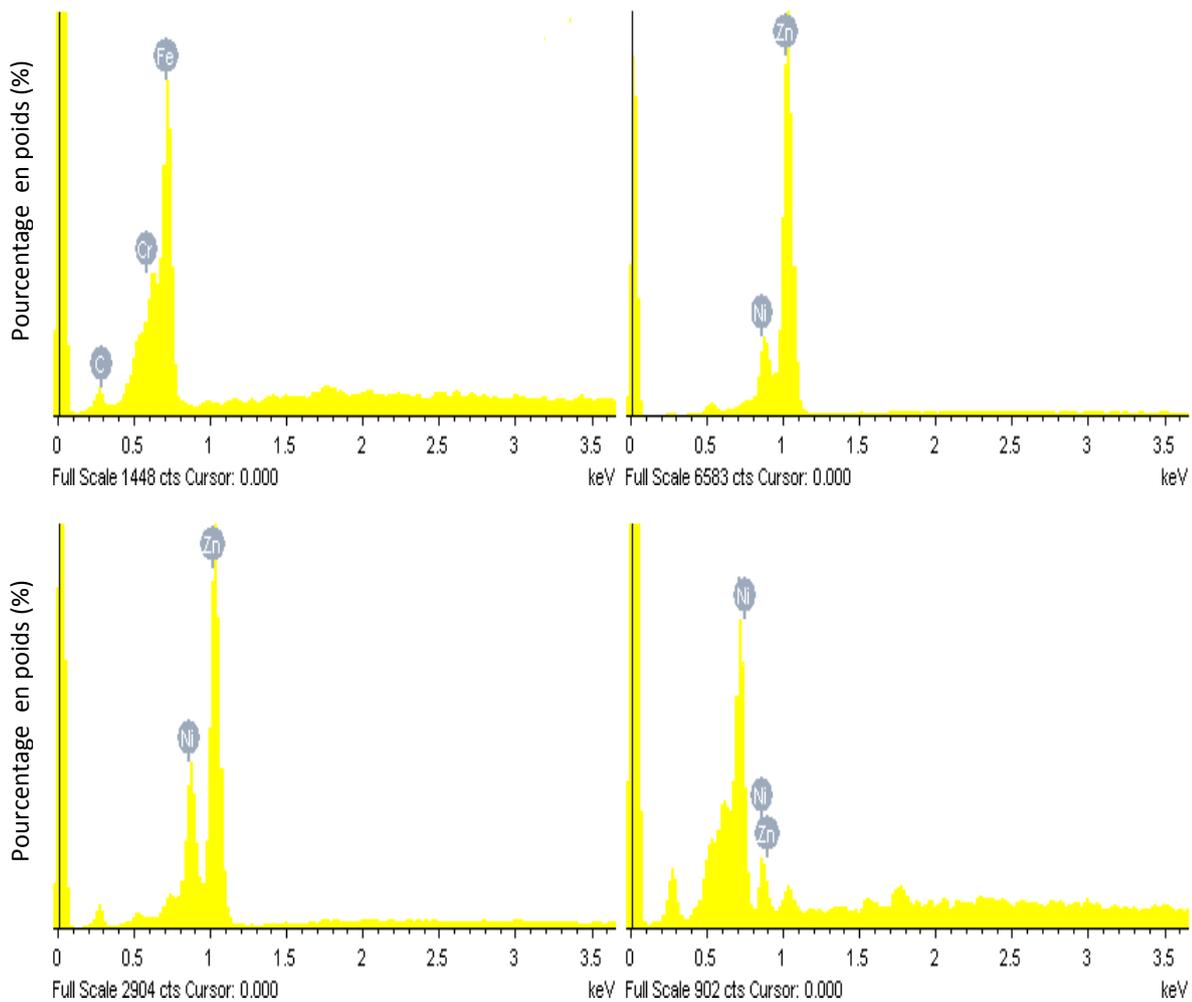


Figure III.11: Spectres d'analyse EDX de substrat et les trois bains, 1) $0,2 M Zn^{2+} + 0,2 M Ni^{2+}$, 2) $0,02 M Zn^{2+} + 0,2 M Ni^{2+}$, 3) $0,005 M Zn^{2+} + 0,2 M Ni^{2+}$.

La composition chimique obtenue par analyse EDX des dépôts Zn-Ni (Tableau III.3), montre que le pourcentage en Zn dans le dépôt 1 est élevé résultant de la codéposition anormale. Le métal le moins noble (le zinc) se dépose préférentiellement. Mais avec la diminution de la concentration des ions Zn^{2+} dans le bain de déposition, le pourcentage de Zn dans le dépôt diminue et par conséquent la teneur en Ni codéposé augmente. On note aussi que l'oxygène marque sa présence dans ces dépôts avec des faibles pourcentages. L'incorporation de l'oxygène dans les dépôts est probablement expliquée par la formation d'une couche d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$, due à l'augmentation du pH à l'interface.

Tableau III.3: Composition chimique obtenus par EDX des dépôts Zn-Ni.

Dépôts Zn-Ni	Le pourcentage massique (%)		
	Zn	Ni	O
1	81.65	14.12	2.67
2	56.42	38.58	1.2
3	2.92	89.3	-

III.2.2.3 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Les phases finales existant dans les dépôts de Zn-Ni dépendent de la concentration en zinc dans le bain ; elles sont identifiées par diffraction aux rayons X (Fig. III.12). Les diffractogrammes indiquent la présence de deux pics principales situés à 43.55, 38.4° correspondants aux phases γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) et δ ($\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$), respectivement. La hauteur de chaque pic est considérée comme une indication de la teneur de phase dans le dépôt. La diminution de la concentration en zinc conduit à une augmentation de la phase γ et une diminution de la phase δ . Une étude similaire a montré que la structure cubique centrée γ -monophasé peut être obtenue avec une teneur en Ni dans ces couches et dans la gamme de 13,23 % à 19,11 % en poids, en augmentant le rapport $[\text{Ni}^{2+}] / ([\text{Zn}^{2+}] + [\text{Ni}^{2+}])$ et la densité du courant [5]. D'un autre côté, les alliages avec une teneur en nickel de 12 % consistent la phase δ ($\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$), et l'augmentation de la teneur en nickel plus de 19 % en poids provoque la formation de la phase γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) avec des paramètres de maille inférieure à ceux de la phase pure γ [24]. D'autres auteurs [23, 25] ont montré que la phase α est la seule phase présente dans les couches Zn-Ni avec une teneur en Ni de 63 % en poids.

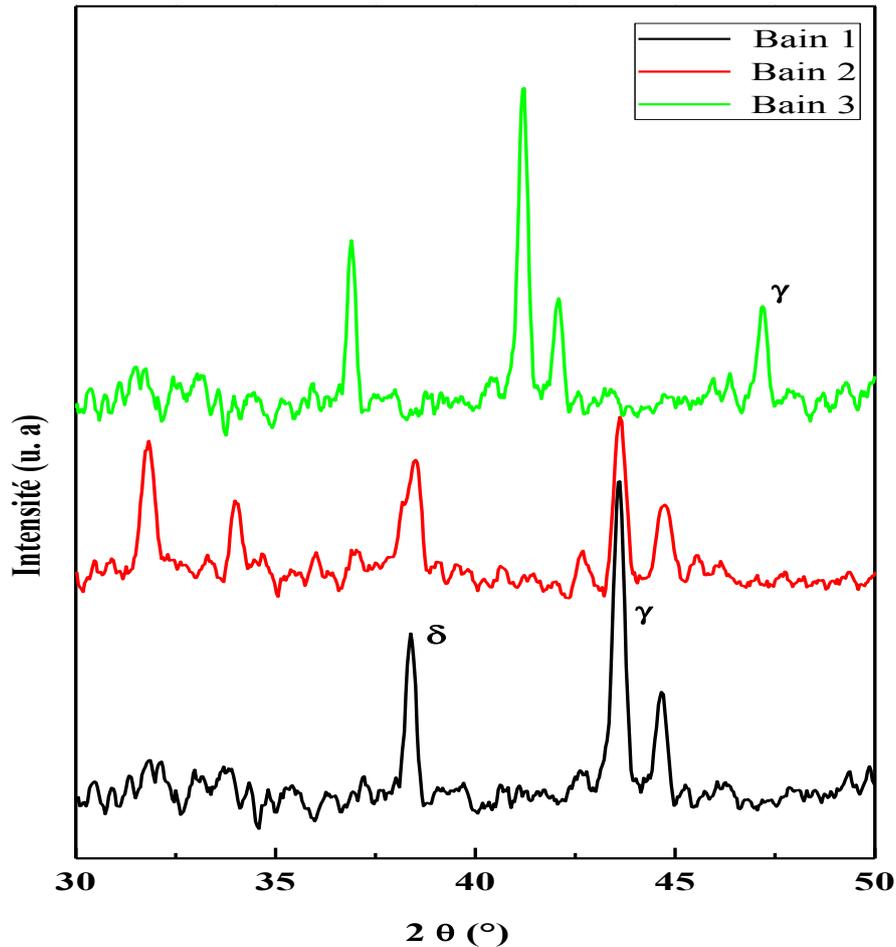


Figure III.12: *Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de l'alliage Zn-Ni électrodéposé sur des substrats d'acier à partir des différents bains, 1) 0,2 M Zn²⁺ + 0,2 M Ni²⁺, 2) 0,02 M Zn²⁺ + 0,2 M Ni²⁺, 3) 0,005 M Zn²⁺ + 0,2 M Ni²⁺.*

III.2.2.4 Dissolution anodique

Les techniques électrochimiques de dissolution peuvent être utilisées pour caractériser les processus ainsi que les produits. Ces méthodes électrochimiques donnent une estimation convenable des courants partiels des éléments déposés, des phases et des compositions chimiques, des propriétés d'équilibre de plusieurs phases et de rendement en courant [26, 27]. Les courbes de dissolution anodique illustrant les différentes phases d'alliage Zn-Ni obtenus à partir des différents bains sont représentées sur la figure III.13. Les courbes de dissolution des dépôts Zn, Ni (Fig.III.13.a) présentent deux pic anodiques situé à -0.94 et - 0.3 V, respectivement. La courbe obtenue pour le bain 1 (Fig.III.13.b) montre trois pics anodiques, un pic A1 situé à -0.91 V, dans la région de dissolution du zinc pur, avec une intensité inférieure à celle du zinc et un déplacement vers les potentiels moins négatifs ; ce qui implique la déposition d'une quantité de nickel et la formation de l'alliage Zn-Ni.

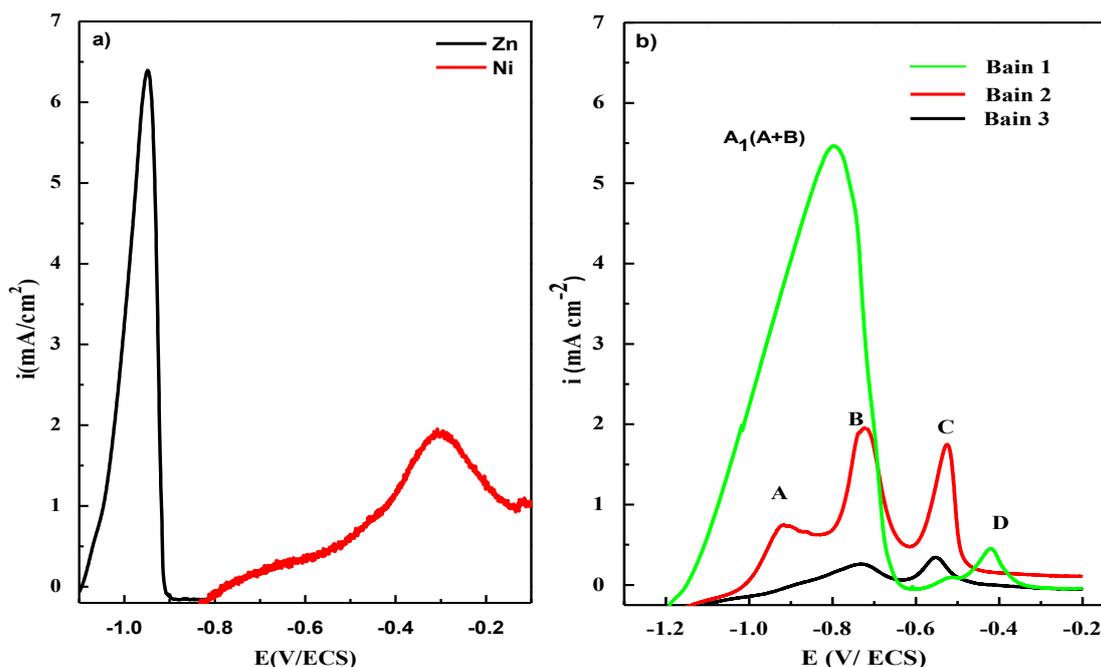


Figure III. 13: Courbes de dissolution anodiques a) Zn, Ni et b) dépôts Zn-Ni obtenus à partir des différents bains, 1) 1) 0,2 M Zn²⁺ + 0,2 M Ni²⁺, 2) 0,02 M Zn²⁺ + 0,2 M Ni²⁺, 3) 0,005 M Zn²⁺ + 0,2 M Ni²⁺, $\nu b = 2mV/s$.

Ce pic a été attribué à la dissolution du zinc à partir de ses phases, et le pic C est attribué à la dissolution du nickel à partir de ses phases [28]. En diminuant la concentration en zinc à 0,02 mol.l⁻¹ (bain 2), le pic A1 apparaît comme un double pic (pic A et pic B), qui peut être expliqué par la présence d'une nouvelle phase. Le troisième pic anodique (C) correspond à la dissolution anodique caractérisant la dissolution du nickel à partir de ces phases. En présence de 0,005 mol.l⁻¹ de Zn²⁺, seuls deux pics sont présent, le pic A disparaît alors que les pics B et C apparaissent dans la région de dissolution de Ni avec une diminution de la hauteur. Ceci indique une augmentation de la teneur en Ni dans le dépôt.

III.3 Effet du potentiel de déposition

L'étude de l'effet du potentiel cathodique sur l'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni est réalisée par le tracé des voltammogrammes cycliques à une vitesse de 20 mV/s, pour chaque valeur de la limite cathodique (Fig.III.14). Les courbes montrent que la densité du courant cathodique augmente lorsque le potentiel augmente vers des valeurs plus cathodiques, ceci est attribué à la réaction concurrente de dégagement d'hydrogène dans cette région (Fig.III.2). Dans le balayage retour, l'intensité des pics anodiques A et B augmentent avec un déplacement du potentiel du premier pic vers les valeurs plus positives. Ce comportement est expliqué par l'augmentation de la teneur en Ni dans la quantité de l'alliage déposé par la réduction dans la partie cathodique.

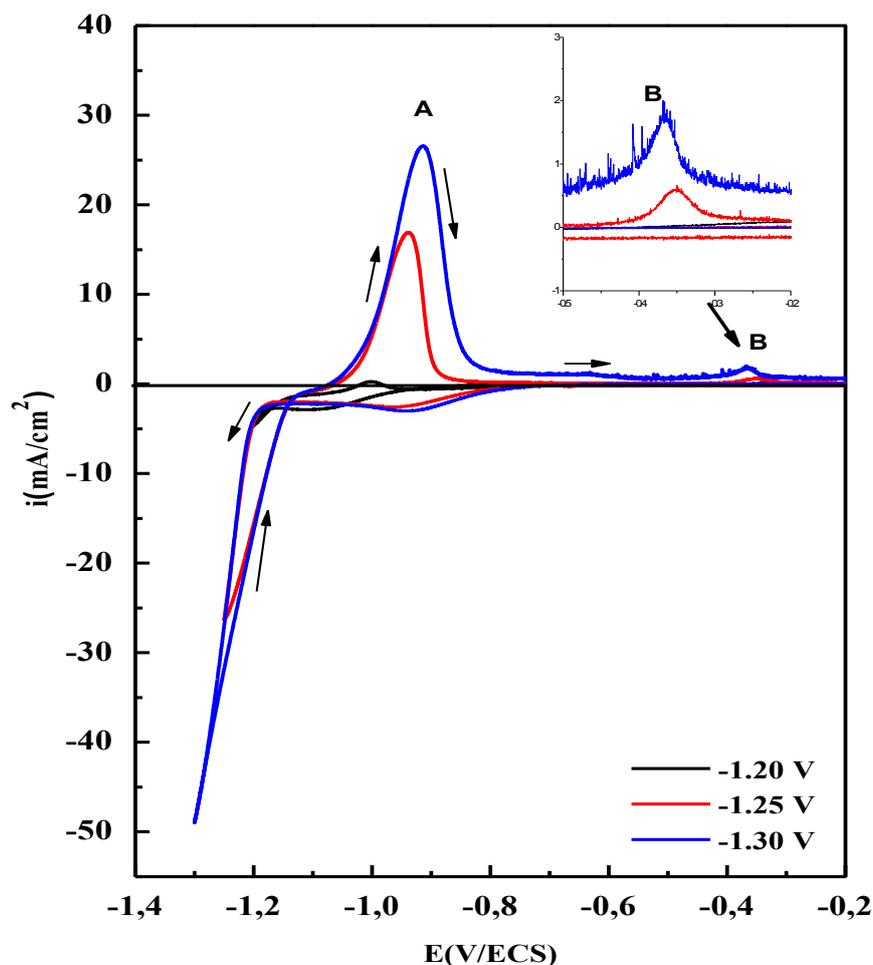


Figure 14: Voltampéromogrammes obtenus à partir de la solution de 1 M Na_2SO_4 et 0.4 M H_3BO_3 en présence de 0.2 M Zn SO_4 + 0.2 M NiSO_4 à différents potentiels cathodiques.

III.3.1 Mécanisme de nucléation et de croissance cristalline de l'alliage Zn-Ni

III.3.1.1 Courbes courant-temps

Les dépôts Zn-Ni ont été obtenus par un balayage de courant en fonction du temps à différents potentiels (Fig.III.15). Les courbes suivent le modèle typique d'un chronoampéromètre, la première partie est caractérisée par une diminution rapide du courant attribuée à la charge de la double couche électrique (interface électrode /électrolyte) et la formation des premiers germes de nucléation, puis le courant croît pour atteindre un maximum i_{max} pendant un t égale à t_{max} ; cette partie correspond à la croissance des germes et leur recouvrement [18]. Ensuite, le courant atteint une valeur limite, c'est la zone de diffusion, dans laquelle on peut appliquer la loi de Cottrell [19].

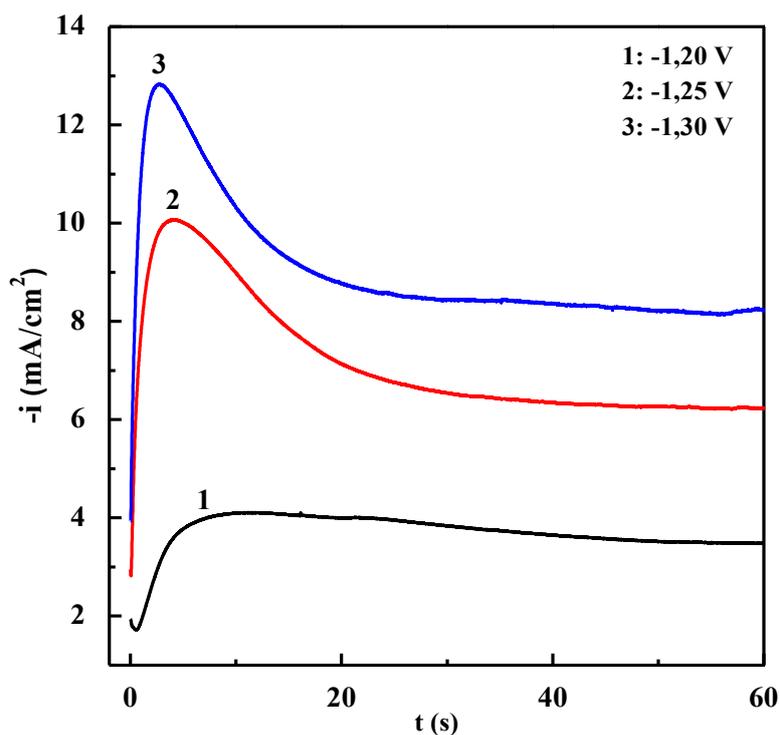


Figure III.15 : Réponse courant-temps de la déposition de l'alliage Zn-Ni pour différents potentiels.

III.3.1.2 Nucléation et croissance

La figure III. 16 représente les transitoires normalisés des courbes expérimentales à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni. Les courbes théoriques correspondantes à des nucléations progressive et instantanée sont également montrées. Pour un potentiel de -1.2 V , les données expérimentales divergent du modèle théorique de Scharifker-Hills, dès les premiers instants de dépôt. Cela peut être dû à la réaction de dégagement d'hydrogène dans cette région. Pour les potentiels appliqués (-1.25 et -1.3 V), les courbes expérimentales suivent le mode de nucléation instantanée. Ceci indique que les atomes s'incorporent au dépôt au niveau de sites de nucléation préexistants, sans création de nouveaux centres de nucléation et la nucléation se produit ainsi indépendamment du temps. Aussi, il est clair que toutes les courbes expérimentales divergent des courbes théoriques à partir des valeurs de $t/t_{\text{max}} > 1.5$. Cette déviation a été observée par plusieurs auteurs lors de la nucléation de Zn et ses alliages et elle a été expliquée par l'existence de réaction concurrente de dégagement d'hydrogène [29, 30]. Les transitoires pour les dépôts obtenus à -1.25 et -1.3 V sont en accord avec le modèle de nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion.

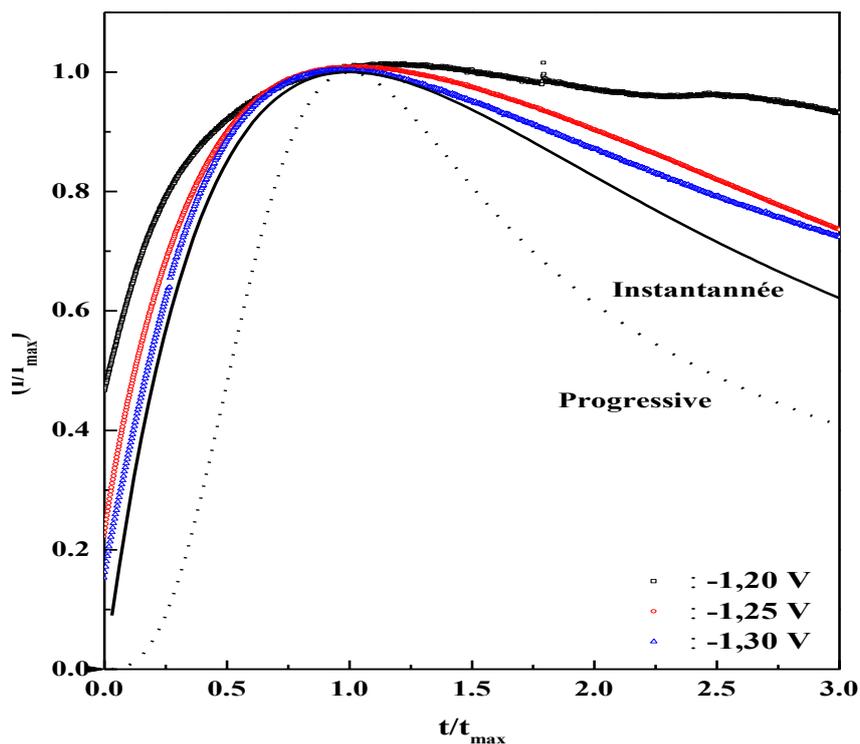
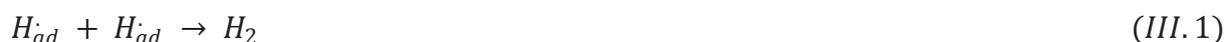


Figure III. 16 : Comparaisons des courbes chronoampérometriques normalisées avec les courbes théoriques de nucléation progressive et instantannée selon le modèle théorique de Scharifker-Hills.

III.3.2 Caractérisation "ex-situ" des dépôts

III.3.2.1 Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique (AFM)

Les images AFM en 3D des dépôts Zn-Ni obtenu à différents potentiels, sont illustrées sur la figure III.17. Les résultats sont exprimés sous forme de rugosité moyenne (RMS ou Ra) qui présente la moyenne arithmétique de la variation de la hauteur sur les profils de rugosité, ainsi que le RMS (Root Mean Square). Les images montrent la présence de quelques trous qui sont dues au dégagement des bulles d'hydrogène à la surface de l'électrode. Le dépôt métallique s'accompagne souvent d'une évolution simultanée de l'hydrogène. L'évolution de l'hydrogène influence le mécanisme de déposition du métal ainsi les propriétés mécaniques du dépôt. Le dépôt d'hydrogène est l'un des facteurs responsables de la formation de fosses et de pores dans le processus électrodéposition [31]. En effet, durant l'électrodéposition la décharge des ions Zn^{2+} est inhibée par l'adsorption de l'hydrogène à la surface du substrat selon la réaction :



La vitesse de déposition de l'alliage est inhibée dans certains sites de surface, ce qui conduit à l'apparition des trous observés sur les images. Les valeurs de la rugosité sont regroupées dans le tableau III.4.

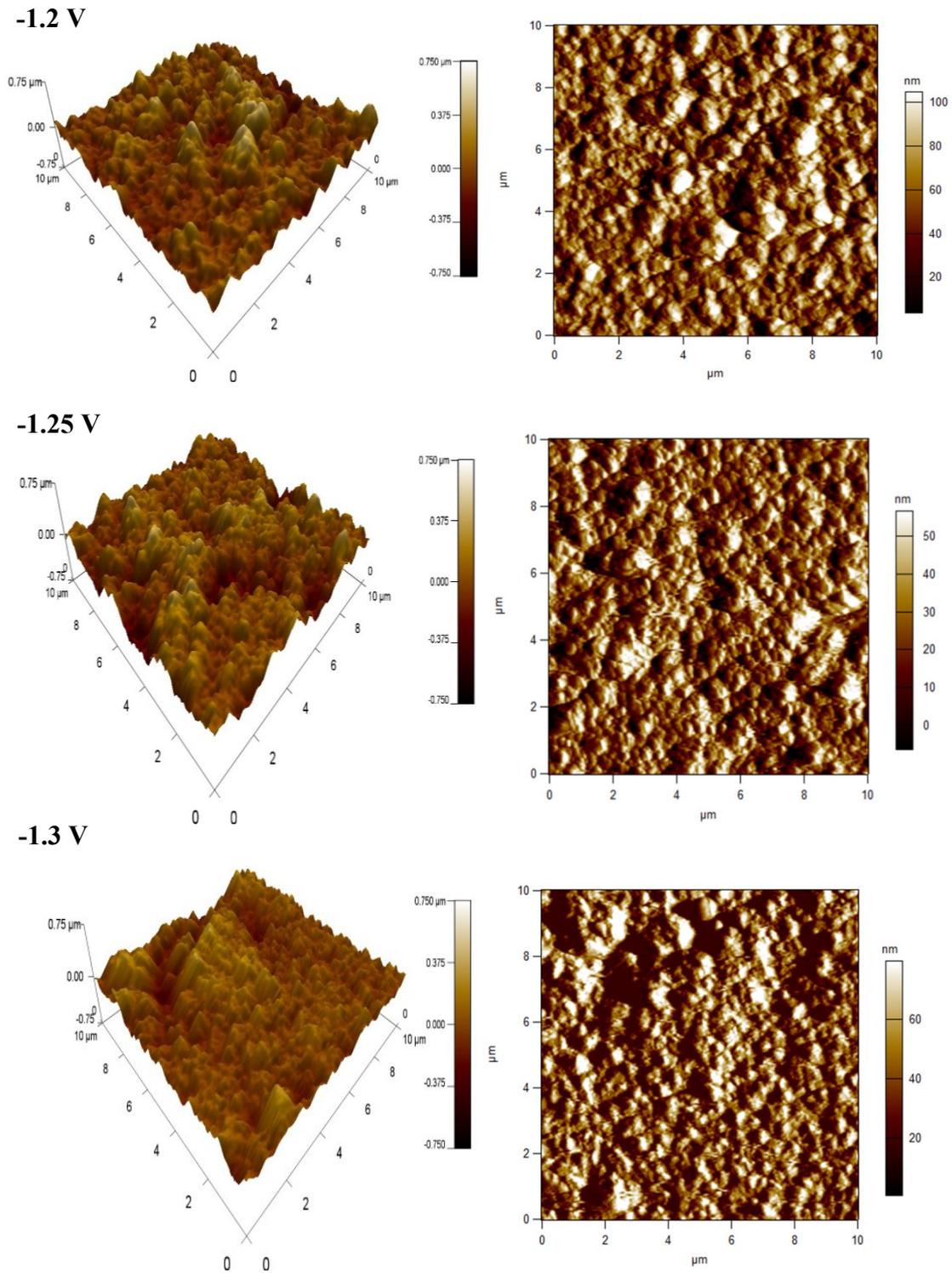


Figure III. 17: Images AFM en 3D et 2D des dépôts Zn-Ni obtenus à différents potentiels.

Tableau III.4 : Valeurs de la rugosité en fonction du potentiel de déposition

E_d (V/ECS)	-1.2	-1.25	-1.3
RMS (nm)	114.2	112.7	87.78
Ra (nm)	88.5	86.46	67.72

La rugosité de surface de dépôt obtenu à -1.3 V est plus faible (67.729 nm), ce résultat peut être due à l'effet de la vitesse de déposition qui augmente avec l'augmentation du potentiel de déposition.

III.3.2.2 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des dépôts Zn-Ni obtenus à différents potentiels de déposition sont illustrés dans la figure III.18. Les diffractogrammes présentent deux pics situés à $2\theta = 38.45^\circ$, (43.64° et 44.72°) correspondant aux phases tétragonale δ ($\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$) et cubique γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) respectivement, selon les fiches (JCPDS) N° 10-209 pour la phase δ et 6-0653 pour la phase γ . Ce résultat est confirmé par plusieurs travaux [16,11]. La présence de la phase γ est due à l'augmentation de Ni et du Zn résultant de l'augmentation du potentiel appliqué.

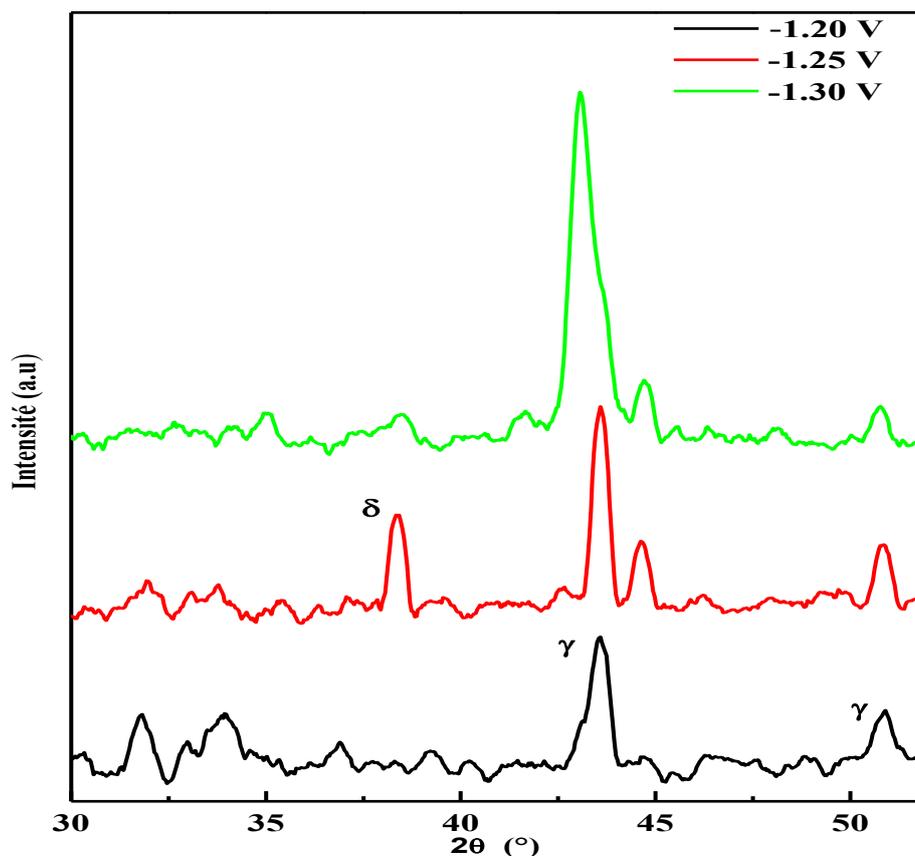


Figure III. 18: Diffractogrammes des rayons X pour les dépôts de l'alliage Zn-Ni électrodéposé sur des substrats acier, à différents potentiels.

III.3.2.3 Dissolution anodique

Pour voir l'effet du potentiel de déposition sur la structure de alliages Zn-Ni et leur corrélation avec les spectres des rayons X, les courbes de dissolution anodiques des dépôts sont effectuées dans une solution de l'électrolyte support (1M Na₂SO₄ + 0.4M H₃BO₃) en absence des ions Zn²⁺ et Ni²⁺, dans un domaine du potentiel allant de -1 jusqu'à - 0.2 V à une vitesse de balayage $v_b = 2 \text{ mV / s}$ (Fig. III.19). Pour le potentiel -1.2 V, la courbe montre trois pics anodiques (A) situé à -765 mV et (B) situé à -527 mV, sont plus proche de la zone de dissolution de zinc pur (zinc individuel $E_{\text{pic}} = -0.94 \text{ V}$) (Figure III. 13.a). Les deux pics correspondent à la dissolution du zinc à partir de ses phases δ (Ni₃Zn₂₂) et γ (Ni₅Zn₂₁) [16, 32], respectivement. Le troisième pic C situé à un potentiel plus noble (-0.452 mV) correspond à la dissolution du nickel à partir de ses phases. L'intensité de pic A et celle des deux pics augmente pour, le potentiel -1.25 V et un léger déplacement de potentiel vers les valeurs plus anodiques est remarqué aussi. Pour le potentiel plus négatif (-1.3 V), la courbe montre une diminution plus importante de la hauteur du premier pic de dissolution (A), alors que les deux pics (B et C) se rassemblent dans un seul pic (D) dans la région de -0.47 et -0.34 V. Le pic D situé dans la région de dissolution de Ni pur est attribué à la dissolution de Ni à partir de ces phases (Ni pur : $E_{\text{pic}} = -0.3 \text{ V}$, Fig. III. 13.a). Ce résultat indique que la teneur en Ni dans l'alliage Zn-Ni augmente au fur et à mesure que le potentiel de déposition augmente vers les valeurs plus cathodiques.

La composition chimique des dépôts Zn-Ni obtenue est de: 13, 15,7 et 19 % en poids de nickel à -1,2, -1,25 et -1,3 V, respectivement. La teneur en nickel (métal noble) augmente dans les revêtements de Zn-Ni avec l'augmentation du potentiel de déposition vers des valeurs plus négatives.

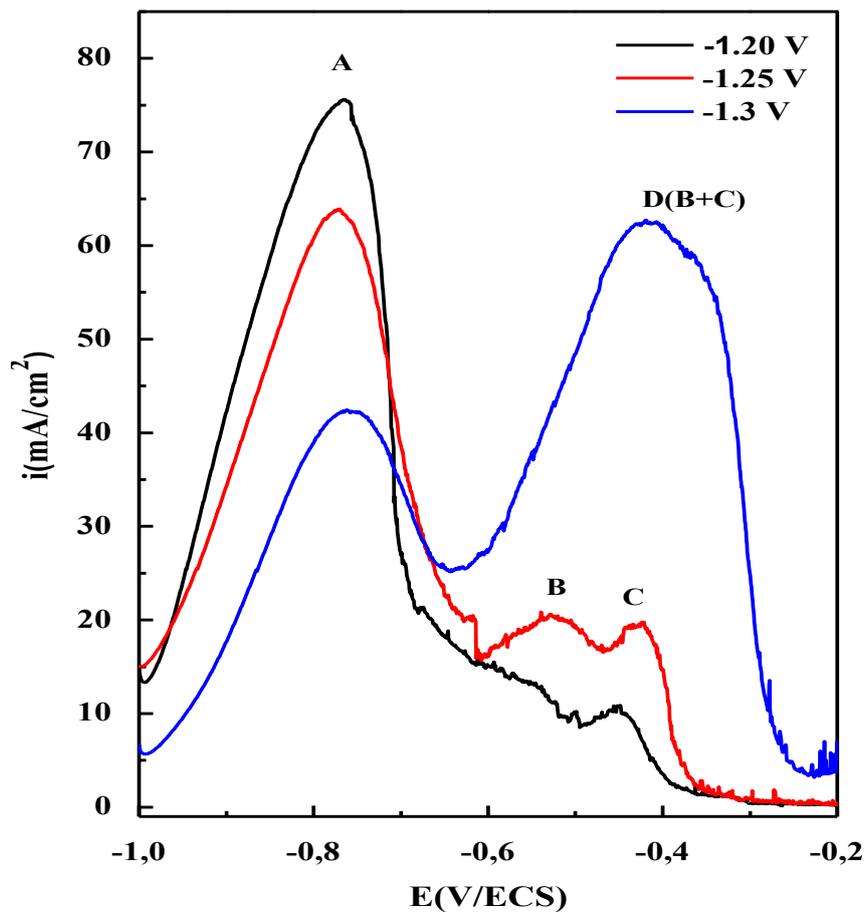


Figure III.19: Courbes de dissolution anodique des dépôts Zn-Ni obtenus à différents potentiels, dans une solution de 1 M Na_2SO_4 et 0.4 M H_3BO_3 , $v_b = 2$ mV/s.

III.4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de l'électrodéposition des alliages Zn-Ni à partir d'un milieu sulfate. Le choix du pH a été essentiel pour éviter la déposition des hydroxydes, et contrôler l'évolution de dégagement d'hydrogène; la réaction concurrente qui diminue le rendement du processus de l'électrodéposition. L'étude de l'effet du rapport $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ dans le bain d'électrodéposition a montré que la teneur en Ni augmente dans les dépôts obtenus, avec la diminution de la concentration de Zn^{2+} dans le bain de déposition. L'étude de l'effet du potentiel de déposition a montré que le taux de Ni dans le dépôt augmente avec le déplacement du potentiel vers des valeurs plus négatives.

Références bibliographiques

- [1] J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan, *"Surface Electrochemistry"* Plenum Press, New York (1993) 833.
- [2] A. Gomes, M. I. da Silva Pereira, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 863.
- [3] F. Elkhatabi, M. Sarret, C. Müller, *J. Electroanal. Chem.* 404 (1996) 45.
- [4] S. Swathirajaan, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 671.
- [5] Z. Feng, Q. Li, J. Zhang, P. Yang, H. Song, M. An, *Surf. Coat. Technol.* 270 (2015) 47.
- [6] M. Lieder, S. Biallozor, *Surf. Coat. Technol.* 26 (1998) 23.
- [7] M. Matlosz, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2272.
- [8] Y. Keith Sasaki, B. Jan Talbot, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 189.
- [9] W.C. Grande, J.B. Talbot, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 675.
- [10] N. Zech, E.J. Poldlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2886.
- [11] O. Hammami, L. Dhouibi, E. Triki, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2863.
- [12] Southampton Electrochemistry Group, T.J. Kemp (Ed.) in, *"Instrumental Methods in Electrochemistry"*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK (1985) Chapter 9.
- [13] I. Rodriguez-Torres, thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France (1999).
- [14] S.S. Abd El Rehim, E.E. Fouad, S.M. Abd El Wahab, H.H. Hassan, *Electrochim. Acta* 41(1996) 1413.
- [15] K.Y. Sasaki, J.B. Talbot, *J. Electrochim. Soc.* 147 (2000) 189.
- [16] M-Abou-KrishaMortaga, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1035.
- [17] Y.P. Lin, J.R. Selman, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1304.
- [18] B. R. Scharifker, G. J. Hills, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 879.
- [19] A. J. Bard, L.R. Faulkner, *"Electrochemical methods Fundamentals and Application"*, John Wiley & Sons, Inc. Second edition (2001).
- [20] HY Yang, XW Guoa, XB Chend, SH Wanga, GH Wua, WJ Dinga, N Birbilise *Electrochim. Acta* 63 (2012) 131.
- [21] A. Subramaniaa, A.R. Sathiyapriya, V.S. Muralidharan, *Inter. J. Hydrogen Energ.* 32 (2007) 2843.
- [22] A.M. Alfantazi, A.M. El-Sherik, U. Erb, *Scr. Metall. Mater.* 30 (1994) 1245.
- [23] A M Alfantazi, G.Brhaut, U Erb. *J. Surf. Coat. Technol.*, 89 (1997) 239.
- [24] M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, vol. 2, Metallurgizdat, Moscow, 1962, p. 1122 (Russian translation).
- [25] A M Alfantazi, *ERB U. J. Corrosion*, 52 (1996) 880.

Chapitre III Effet des conditions de déposition sur les propriétés des alliages Zn-Ni

- [26] V.D. Jović, R.M. Zejnilović, A.R. Despić, J.S. Stevanović, *J. Appl. Electrochem.*, 18 (1988) 511.
- [27] V.O. Jović, A.R. Despić, J.S. Stevanović, S. Spaić, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 1093.
- [28] A. Petrauska, L. Grincevičienė, A. Češuniene, R. Juskenas, *Electrochim. Acta*. 50(2005)1189.
- [29] D. Grujicic, B. Pesie, *Electrochim. Acta*, 29 (2004) 4719.
- [30] S. Floate, M. Hyde. R.C. Compton, *J. Electroanal. Chem.* 523 (2002) 49.
- [31] E. Raub and K. Muller "*Fundamentals of metal deposition*", Elsevier publishing company, New York, 1967.
- [32] M.M. Abou-Krishna, H.M. Rageh, E.A. Matter, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 3739.

Chapitre IV

Comportement électrochimique et effet de l'additif sur la corrosion des alliages Zn-Ni

IV. 1 Etude de la résistance à la corrosion

L'ensemble des mesures électrochimiques est réalisé dans une solution de NaCl 3.5% pour voir l'effet des chlorures sur le comportement à la corrosion des alliages Zn-Ni. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'effet de la composition du bain ou du rapport $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$, en variant la concentration des ions Zn^{2+} dans le bain d'électrodéposition sur la résistance à la corrosion. Par contre, la deuxième partie est réservée à l'étude de l'effet de l'additif sur les propriétés de l'alliage en variant le potentiel de déposition, pour les valeurs situées dans le domaine d'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni, le domaine de réduction des cations Zn^{2+} et Ni^{2+} .

IV.1.1 Effet de la composition du bain

IV.1.1.1 Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps

Le potentiel de corrosion est une indication importante de l'activité des dépôts d'alliages dans l'environnement corrosif. L'évolution du potentiel en circuit ouvert (E_{corr}) des alliages Zn-Ni en fonction du temps en milieu chlorure résulte des réactions qui se déroulent à l'interface matrice métallique/solution. Cette variation du potentiel traduit une modification notable de l'interface métal/solution et signifie que le système est protégé par la formation d'une couche qui comporte les produits d'oxydation du métal ayant réagi chimiquement avec les constituants du milieu corrosif [1]. La figure IV. 1 représente la variation du potentiel de corrosion des dépôts obtenus à partir des trois bains (bain 1: 0.2 M Zn^{2+} + 0.2 M Ni^{2+} , bain 2 : 0.02 M Zn^{2+} + 0.2 M Ni^{2+} , bain 3 : 0.005 M Zn^{2+} + 0.2 M Ni^{2+}).

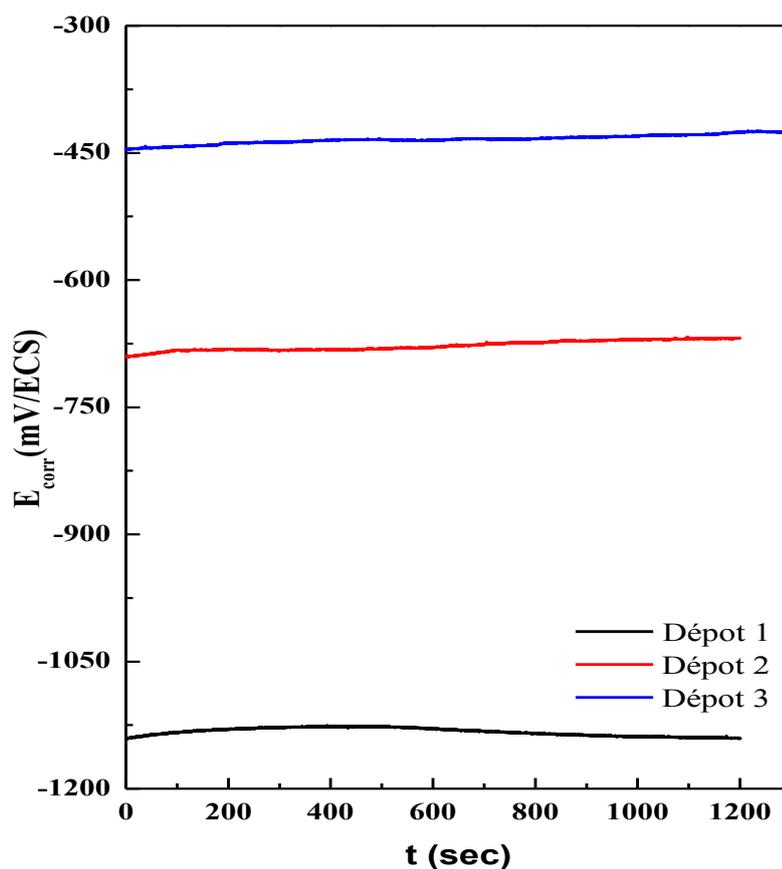


Figure IV.1: Evolution du potentiel E_{corr} des dépôts Zn-Ni en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5 %, bain 1) $0.2 M Zn^{2+} + 0.2 M Ni^{2+}$, bain 2) $0.02 M Zn^{2+} + 0.2 M Ni^{2+}$, bain 3) $0.005 M Zn^{2+} + 0.2 M Ni^{2+}$.

Les courbes montrent que le potentiel de corrosion se déplace vers les valeurs anodiques, vers la région des potentiels plus proche du potentiel de corrosion de Ni (- 0.452 V), ceci est attribué à l'augmentation de la teneur en Ni dans le dépôt. Le potentiel de corrosion E_{corr} du dépôt 1 est proche de celui du Zn (-1.17 V), ce qui indique que cet alliage est riche en Zn.

IV.1.1.2 Courbe de polarisation

Les courbes de polarisation ont été effectuées autour de E_{corr} de chaque dépôt afin de vérifier l'influence de la composition du bain sur la résistance à la corrosion des dépôts d'alliages Zn-Ni. Les tests de polarisation potentiodynamique ont été réalisés sur des dépôts Zn-Ni élaborés à partir des trois rapports $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$. Les courbes de polarisation ont été enregistrées avec une vitesse de balayage de $2 mV.s^{-1}$. Les courbes de *Tafel* obtenues à partir des tests de polarisation potentiodynamique pour les dépôts Zn-Ni sont présentées dans la figure. IV.2.

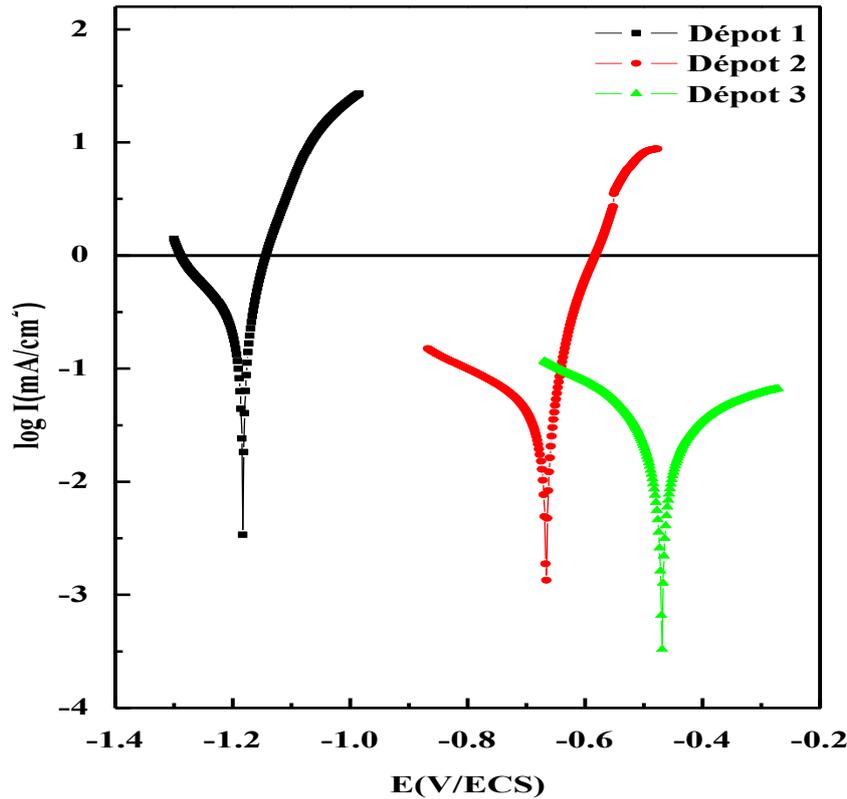


Figure IV.2: Courbes de Tafel pour les dépôts obtenus à partir des bains 1, 2 et 3, dans un milieu NaCl 3.5 % après 1 heure d'immersion, bain 1) 0.2 M Zn²⁺ + 0.2 M Ni²⁺, bain 2) 0.02 M Zn²⁺ + 0.2 M Ni²⁺, bain 3) 0.005 M Zn²⁺ + 0.2 M Ni²⁺

Les valeurs des paramètres électrochimiques (Tableau IV.1); le potentiel de corrosion E_{corr} , la densité du courant de corrosion i_{corr} sont obtenues par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel et la résistance de polarisation par la relation de Stern-Geary [2]:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{i_{corr}} \quad (IV.1)$$

Tableau IV.1: Valeurs des paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de Tafel.

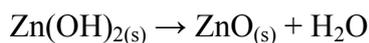
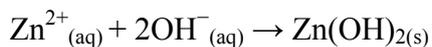
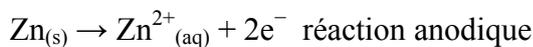
Dépôts Zn-Ni	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	R_p (ohm.cm ²)
Dépôt 1	-1182.8	0.294	154
Dépôt 2	-666.7	0.046	529.67
Dépôt 3	-469.0	0.033	1570

A partir de ces valeurs, on constate que la densité du courant de corrosion diminue avec la diminution de la teneur en zinc dans le bain et dans les dépôts finaux ; ce qui implique là encore une augmentation de la teneur en nickel dans les dépôts. Ce résultat est vérifié par les

Chapitre IV Comportement électrochimique et effet de l'additif sur la corrosion des alliages Zn-Ni

courbes de dissolution anodiques des dépôts Zn-Ni (§ Chapitre III). Une étude similaire a été réalisé sur l'alliage Cu-Ni en milieu chlorure, a montré que la résistance à la corrosion est améliorée par l'augmentation de la teneur en Ni dans l'alliage [3]. Il est évident que le courant et le taux de la corrosion diminue avec la diminution de la concentration en zinc alors que la résistance de polarisation augmente. Ces résultats suggèrent que, le potentiel de corrosion des dépôts dépend de la composition de l'alliage en contrôlant le rapport $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$.

D'autres résultats ont montré que la résistance à la corrosion des dépôts Zn-Ni avec une certaine composition (9-15 %) peut être significativement supérieure (5 à 6 fois) à celle du Zn pur [4, 5]. Aussi, les revêtements en alliage de Zn-Ni avec une teneur en Ni (13,31.% et 15,91. %) en poids présentent un I_{corr} inférieur et des valeurs de E_{corr} plus positifs, suggérant une amélioration de la résistance à la corrosion. On peut en conclure, que la teneur en nickel des couches d'alliage Zn-Ni joue un rôle important vis-à-vis de la corrosion [6,7]. Le mécanisme de la corrosion dans le milieu NaCl est peut être expliqué sur la base que la corrosion des alliages Zn-Ni consiste à une dissolution préférentielle du Zn, et la surface devienne riche en Ni. La réaction cathodique est la réduction de l'oxygène dissout dans la solution, par conséquent cette réduction provoque une augmentation local du pH sur la surface et la formation d'une couche d'hydroxyde $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ ou oxyde $\text{ZnO}_{(s)}$ selon les réactions suivantes [6,8]:



Autres études [9] ont été reportées sur les produits de corrosion des alliages Zn-Ni en présence des chlorure, mettent en évidence la formation des différents composés tels que ZnO, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnCO_3 , l'hydroxycarbonate de zinc $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ et l'hydroxychlorure de zinc (HCZ) $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Il est indiqué dans la littérature que le produit principal de la corrosion pour tous les revêtements de zinc en présence de chlorure est de l'hydroxychlorure de zinc, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ (ZHC) [10, 11].

La résistance à la corrosion augmente avec la diminution de la concentration de zinc dans les bains de déposition. On note aussi la diminution de la densité du courant de corrosion plus de 10 fois, et le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs moins cathodiques est une indication que la teneur du composant le plus noble (Ni) augmente. En effet, les atomes de Zn sont remplacés par les atomes de Ni lorsque la teneur en Zn dans les bains diminue. En plus de la présence d'une phase stable γ , une raison attribuée à la plus grande résistance à la corrosion était la présence d'une couche de surface enrichie en Ni qui stabilisait

Chapitre IV Comportement électrochimique et effet de l'additif sur la corrosion des alliages Zn-Ni

le $Zn(OH)_2$ comme produit de corrosion. Une étude similaire a été réalisée sur un alliage Zn-Ni contenant 14-20% de Ni (phase γ) [12, 13], ils ont rapporté que la composition chimique, la taille des grains et la formation de phase étaient principalement responsables de la résistance à la corrosion des revêtements de Zn-Ni.

IV.1.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées pour les dépôts préparés dans les trois bains, pour évaluer le comportement de résistance à la corrosion des dépôts Zn-Ni. Les diagrammes d'impédance Nyquist obtenus en solution de NaCl 3,5% sont présentés dans la Fig. IV.3. Les courbes montrent un seul demi-cercle ; le diamètre de celui-ci correspond à une résistance de transfert de charge (R_{tc}). Il est clair que le diamètre de ces boucles capacitives représentant la R_{tc} augmente avec la diminution de concentration des ions Zn^{2+} dans le bain de déposition ; ce qui indique une augmentation de la teneur en Ni dans le dépôt. Cette augmentation de Ni est confirmée à partir des d'analyse EDX et les courbes de dissolution anodiques (§ Chapitre III). Ce résultat indique que le dépôt obtenu à partir du bain 3 avec une faible teneur en Zn ont une meilleure résistance à la corrosion. D'autre part, cette observation montre bien que l'augmentation du taux du Ni dans le dépôt a permis d'améliorer la résistance à la corrosion des dépôts de Zn-Ni. En outre, ces résultats sont en accord avec les études précédentes de polarisation. Ce comportement est peut être attribué à l'augmentation de la phase γ dans l'alliage et conduit à l'amélioration de la résistance à la corrosion. Ceci est dû au fait que la densité de sites actifs sur la surface des alliages est significativement réduite par rapport à celle du Zn [14, 15].

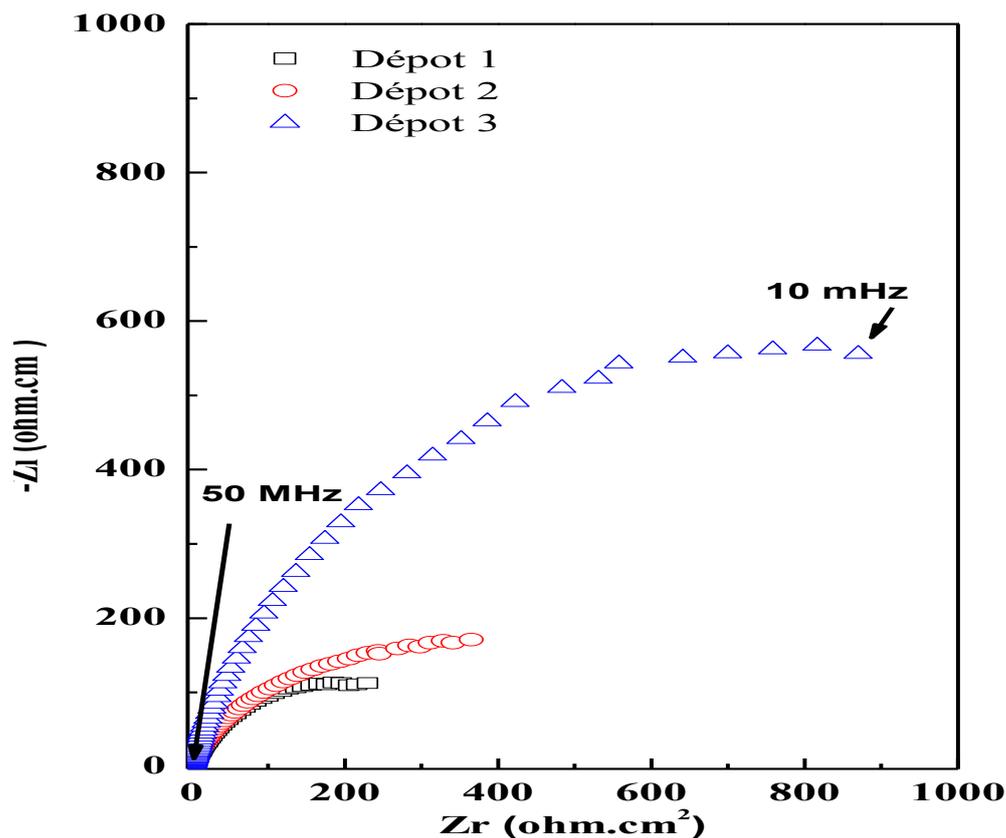


Figure IV.3: Diagrammes de Nyquist tracés à E_{corr} , pour les dépôts obtenus à partir des bains 1, 2, et 3, après immersion pendant 1 heure dans une solution NaCl 3,5%, bains 1) 0.2 M Zn^{2+} + 0.2 M Ni^{2+} , 2) 0.02 M Zn^{2+} + 0.2 M Ni^{2+} , 3) 0.005 M Zn^{2+} + 0.2 M Ni^{2+}

Généralement, les impédances ($|Z|$) dans la région des faibles fréquences sont utilisées comme paramètres pour estimer le comportement à la corrosion d'un système [16]. Les diagrammes de Bode représentant la variation des impédances ($|Z|$) ainsi que l'angle de phase en fonction des fréquences sont illustrés dans la figure IV.4.

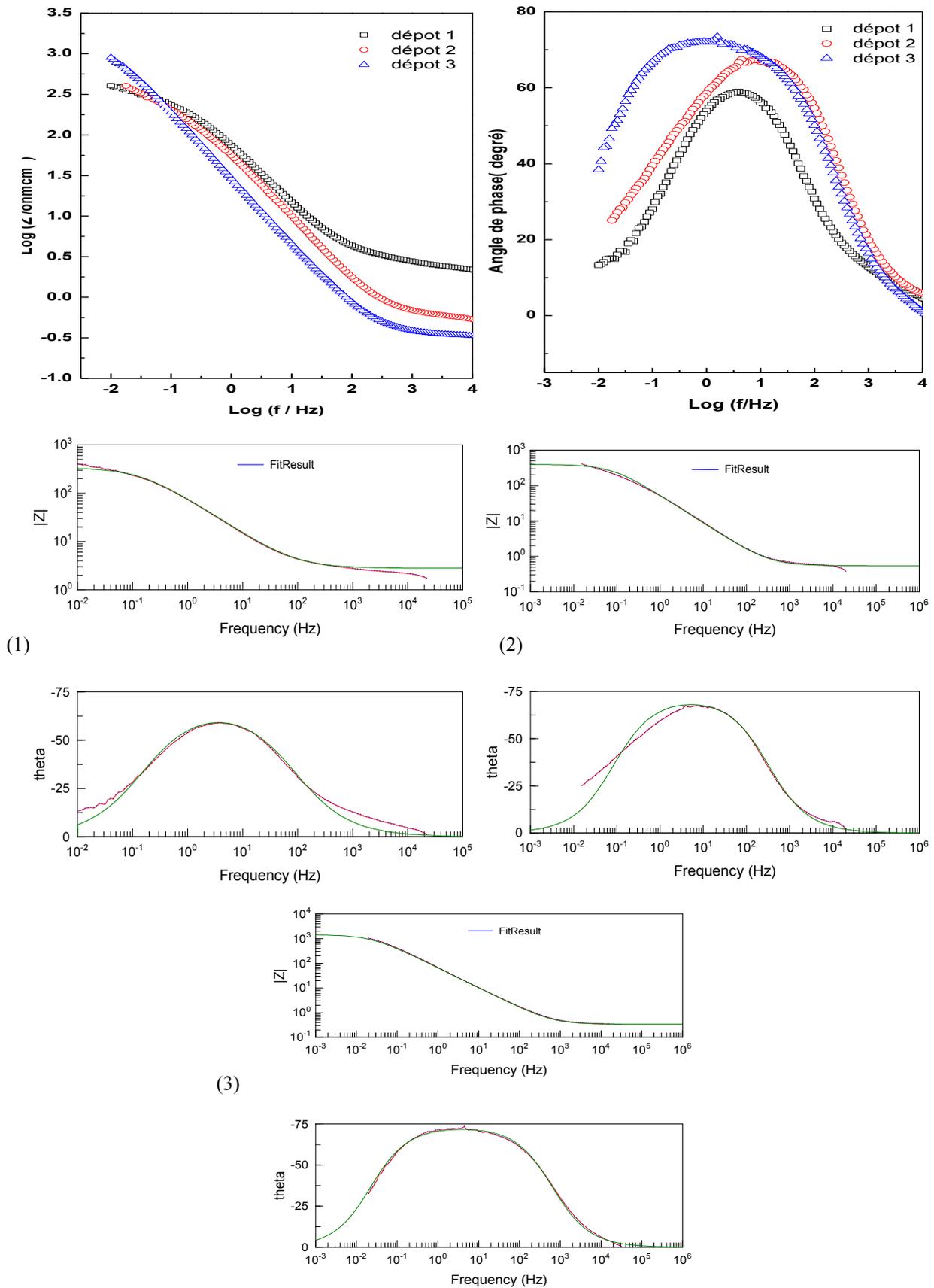


Figure IV.4: Diagrammes de Bode pour les dépôts Zn-Ni obtenus à partir des trois bains ,1) 0.2 M Zn²⁺ + 0.2 M Ni²⁺, 2) 0.02 M Zn²⁺ + 0.2 M Ni²⁺, 3) 0.005 M Zn²⁺ + 0.2 M Ni²⁺.

Chapitre IV Comportement électrochimique et effet de l'additif sur la corrosion des alliages Zn-Ni

Les diagrammes de Bode montrent un seul maximum de l'angle de phase pour les trois dépôts, ce qui indique une seule constante du temps, c'est-à-dire une seule boucle capacitif attribuée au processus de transfert de charge. L'angle de phase pour le dépôt 1 est situé dans le domaine de moyennes fréquences ($\sim f = 10^1$ - $f = 10^0$), le dépôt 2 situé dans le domaine de moyenne fréquences ($\sim f = 10^2$ - $f = 10^0$) et pour le dépôt 3, l'angle de phase est large limité par les moyennes fréquences et les basses fréquences ($\sim f = 10^2$ - $f = 10^{-1}$). La valeur de maximum de l'angle de phase pour le dépôt 3 est supérieure à celles des autres dépôts, ce qui signifie une résistance à la corrosion élevée. Le circuit électrique équivalent (CEE) proposé pour caractériser l'interface métal/électrolyte et permettant la modélisation des spectres d'impédance est représentés dans la figure IV.5. En effet, le circuit est composé de la résistance de l'électrolyte (R_s), la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et élément de phase constante (CPE). Les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir de circuit équivalent sont regroupées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Paramètres électrochimiques calculées à partir de mesures de SIE sur des dépôts Zn-Ni.

Dépôt Zn-Ni	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE-T	CPE-P	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Dépôt1	2.37	3×10^{-3}	0.72	345.8
Dépôt 2	0.51	3.4×10^{-3}	0.76	425.2
Dépôt 3	0.34	3.21×10^{-3}	0.82	1518

L'analyse des résultats obtenus à partir de circuit équivalent montre que la résistance de l'électrolyte varie de 2.37 à 0.34 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, selon la composition de ce dernier. Le CPE comporte deux composantes : CPE-T et CPE-P. L'application du CPE au lieu de la capacité pure améliore le fit des data des résultats expérimentaux de SIE. D'autre part, l'élément de phase constante (CPE) est utilisé pour modéliser la capacité de la double couche en raison des conditions d'interface non idéales de la surface attribué à la rugosité [17, 18].

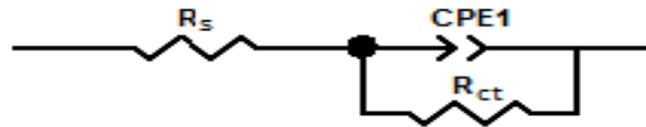


Figure IV.5: Circuit équivalent pour modéliser les spectres d'impédance pour les dépôts Zn-Ni obtenus à partir des différents bains

La résistance de l'électrolyte R_s varie d'un bain à l'autre, de 2.3 pour le bain 1, 0.51 pour le bain 2 et 0.34 ohm.cm^2 pour le bain 3. La charge de la double couche C est représentée par CPE, élément de phase constant et la résistance de transfert de charge R_{ct} est 5 fois la valeur de R_{ct} du bain 1. Cette valeur élevée de R_{ct} indique que le dépôt obtenu à partir du bain 3 présente une meilleure résistance à la corrosion, et ce résultat confirme bien ceux obtenus par les courbes de Tafel (Tableau IV.1). La comparaison entre ces valeurs, montre qu'une certaine corrélation entre les deux techniques électrochimiques (courbe de Tafel et la SIE) est obtenue. Il est clair que la résistance de polarisation et la résistance de transfert de charge obtenu pour le dépôt 3 sont meilleures par rapport aux autres dépôts.

IV.1.2 Effet du potentiel de déposition

IV.1.2.1 Evolution du potentiel de corrosion

La figure IV.6 présente la variation du potentiel de corrosion E_{corr} en fonction du temps d'immersion des dépôts Zn-Ni obtenus pour les différentes valeurs du potentiel de déposition. Les dépôts présentent un potentiel négatif inférieur à celui de l'acier (-500 mV), ceci indique une protection sacrificielle. Egalement, les courbes montrent que le potentiel tend vers les valeurs plus nobles. Ce comportement est attribué à l'augmentation de la teneur en Ni dans les dépôts Zn-Ni en fonction du potentiel de déposition.

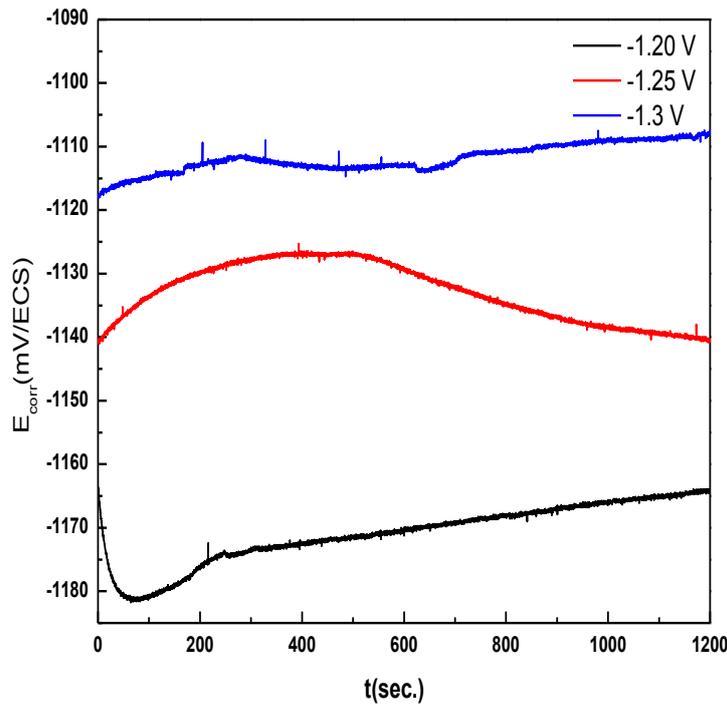


Figure I.6: Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion des dépôts Zn-Ni dans la solution 3,5 % NaCl.

IV.1.2.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation obtenues pour l'alliage Zn-Ni élaborés à différentes valeurs de potentiel, après immersion dans une solution de NaCl à 3,5% ont été enregistrées avec une vitesse de balayage de 2 mV.s^{-1} sont présentées sur la figure IV.7. Le potentiel de corrosion E_{corr} et la densité du courant de corrosion i_{corr} sont tirés directement par la projection du point d'intersection des droites de Tafel sur les axes des potentiels et des densités du courant, respectivement. Les différents paramètres électrochimiques sont résumés dans le Tableau IV.3. Les résultats obtenus montrent que la densité du courant de corrosion i_{corr} diminue de $0,321 \text{ mA.cm}^{-2}$ à $-1,2 \text{ V}$ à $0,190 \text{ mA.cm}^{-2}$ à $-1,3 \text{ V}$, ceci peut être liée à l'augmentation de la teneur en Ni qui est confirmée par des courbes de dissolution anodique (§ Chapitre III). Ainsi, l'amélioration obtenue de la résistance à la corrosion des dépôts d'alliage peut s'expliquer par l'augmentation de Ni dans le dépôt. Ces résultats concordent avec d'autres études dans lesquelles la présence de 0,6 % à 12 % de Ni dans la matrice de dépôts électrolytiques de Zn entraîne une amélioration de la résistance à la corrosion du revêtement dans les solutions de chlorure aéré [19]. Récemment, des résultats similaires ont montré que la propriété d'inhibition de la corrosion du revêtement à base d'alliage Zn-Ni ayant une teneur en Ni plus élevée est meilleure que celle d'un dépôt à faible teneur en Ni [20].

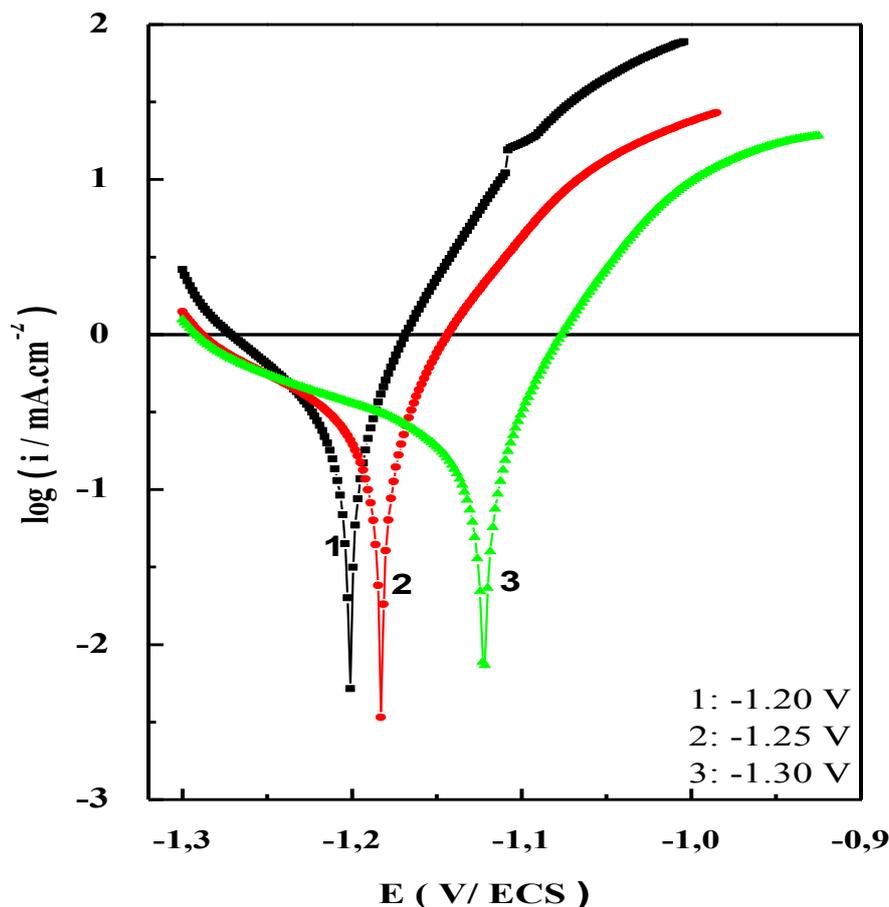


Figure IV.7: Courbes de polarisation, pour les différents dépôts Zn-Ni, obtenues dans une solution NaCl 3.5%, après 1 h d'immersion.

Les paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de Tafel sont regroupés dans le tableau IV.3. Il est important de noter ici que les valeurs de la résistance de polarisation sont calculées par la relation de Stern et Gery [2].

Tableau IV.3: Valeurs des paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de Tafel.

Potentiel de déposition (V/ECS)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	R_p (Ohm.cm ²)
-1.2	-1203.7	0.321	152.1
-1.25	-1182.8	0.294	154.14
-1.3	-1122.2	0.190	184.81

IV.1.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédances électrochimiques sont tracés dans le but d'étudier l'effet du potentiel de déposition sur la résistance de transfert de charge (R_{tc}) des dépôts Zn-Ni et sur la résistance à la corrosion des dépôts Zn-Ni, qui est liée au transfert électronique. Le Le

comportement à la corrosion des dépôts de Zn-Ni dans une solution à 3,5% en poids de NaCl a été évalué en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique. La figure 7 illustre les diagrammes de Nyquist (figure 7a) et de Bode (figure 7b) des dépôts après immersion pendant 1 heure dans une solution de NaCl. Pour le graphique de Nyquist, la courbe de dépôt obtenue à - 1,2 V montre deux demi-cercles, le premier demi-cercle à haute fréquence (HF) peut être lié à la résistance de la couche de produit poreux de corrosion, tandis que le second attribué au transfert de charge. Tandis que les courbes de dépôt obtenues à - 1,25 V et - 1,3 V montrent un demi-cercle dont le diamètre représente la résistance de transfert de charge (Rct).

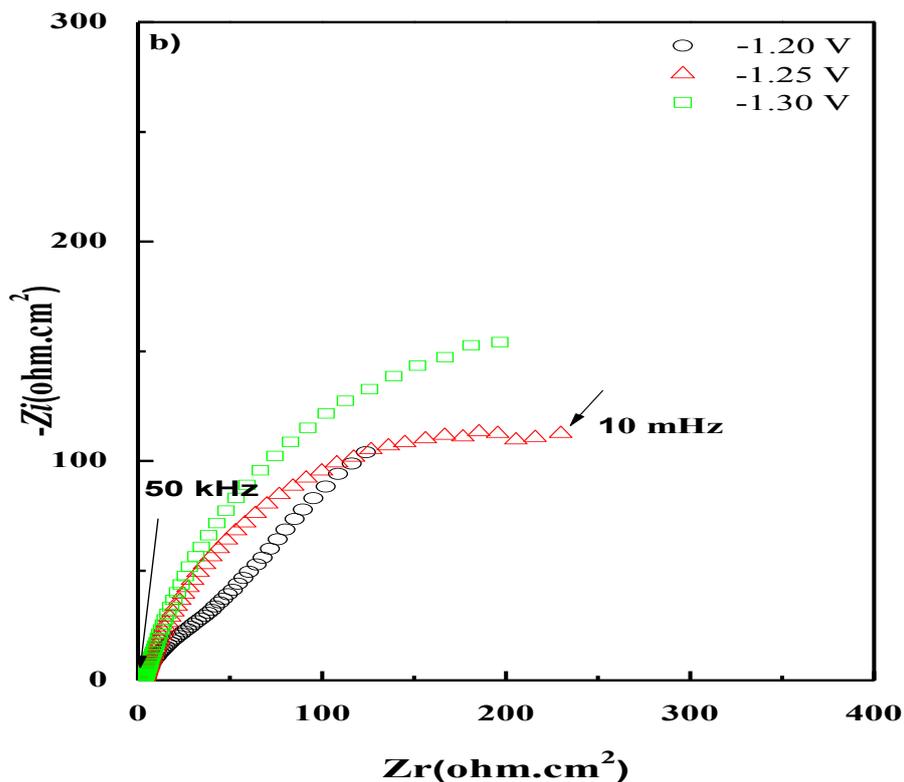


Figure IV.8: Diagrammes de Nyquist des dépôts obtenus à différents potentiels, tracés à E_{corr} après immersion pendant 1 heure dans une solution NaCl 3.5 %.

Les diagrammes de Bode (Fig. IV.9), montrent que les valeurs $|Z|$ à basse fréquence augmentent avec le potentiel de dépôt. Pour la variation de l'angle de phase, la courbe du dépôt obtenue à - 1,2 V montre deux constantes de temps à des fréquences moyennes ($\sim 10^2 - 10^0$ Hz) et à des fréquences basses ($\sim 10^0 - 10^{-1}$ Hz). Pour le dépôt obtenu à - 1,25 V, les courbes montrent une constante de temps à des fréquences moyennes ($\sim 10^2 - 10^0$ Hz) et ($\sim 10^1 - 10^{-1}$ Hz), respectivement. En outre, l'angle de phase maximale augmente avec un potentiel de déposition plus négatif. Ainsi, le dépôt obtenu à un potentiel de - 1,3 V présente une meilleure résistance à la corrosion. Ces résultats obtenus à partir de l'analyse des

diagrammes de Nyquist et Bode sont en accord avec les résultats obtenu à partir des courbes de Tafel.

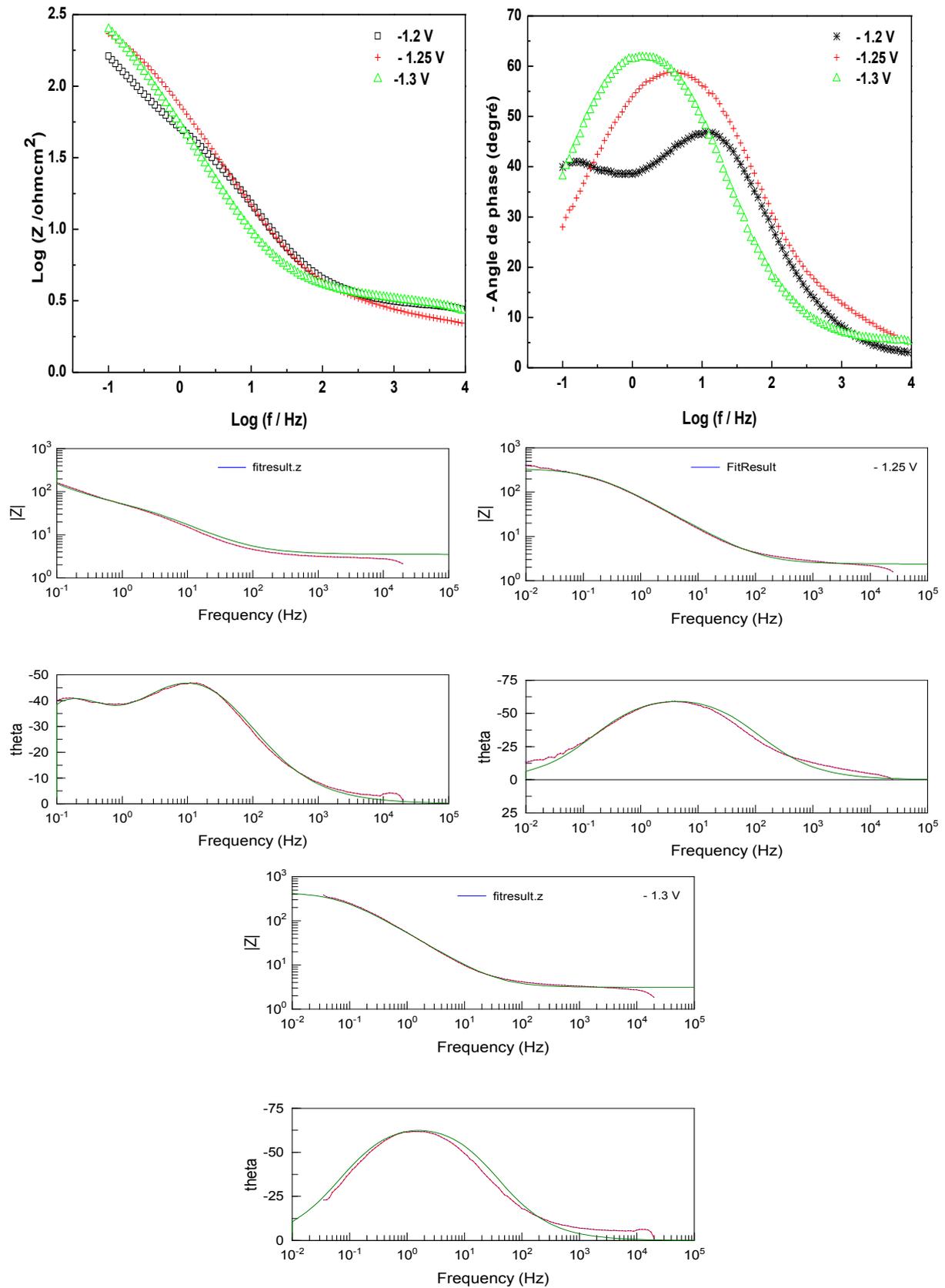


Figure IV.9: Diagrammes de Bode pour différents dépôts Zn-Ni tracés à E_{corr} après immersion pendant 1 heure dans une solution NaCl 3.5%.

La résistance de transfert de charge des dépôt Zn-Ni obtenu à -1.3 V est supérieur à celle des autres dépôts, ce qui indique une meilleur résistance à la corrosion. Ce résultat est attribué à la l'augmentation de la teneur en nickel dans le dépôt qui est lié à l'augmentation du potentiel de déposition vers les valeurs plus cathodiques. L'augmentation de la taille du spectre d'impédance ayant la forme d'un demi-cercle plus au moins aplatie caractérise la formation d'une couche protectrice.

Tableau IV.4: *Circuits équivalents et les paramètres électrochimiques déterminés à partie des diagrammes d'impédance.*

	-1.20 V	-1.25 V	-1.30 V
R_s (Ωcm^2)	3.5	3.4	3.10
CPE_1T	2.8×10^{-3}	3.1×10^{-3}	4.3×10^{-3}
CPE_1P	0.74	0.74	0.79
R_{ct} (Ωcm^2)	261	340	449.7
CPE_2T	8×10^{-3}	/	/
CPE_2P	0.84	/	/
R_w (Ωcm^2)	76	/	/

Les valeurs de la résistance de la solution R_s sont au voisinage de $3 \Omega.\text{cm}^2$, alors que la résistance de transfert de charge ou la résistance de polarisation augmente avec les valeurs plus négatives du potentiel de déposition. Ce résultat est lié à l'augmentation de la teneur en Ni dans le dépôt qui est confirmé à partir des spectres EDX et des courbes de dissolution anodique (§ Chapitre III).

IV.2 Effet de l'additif sur les propriétés de l'alliage Zn-Ni

Dans cette partie, une étude de l'effet de l'additif Ethyldiaminetétraacétate (EDTA) sur les propriétés de l'alliage Zn-Ni est présentée.

IV.2.1 Courbes de voltammétrie

L'étude électrochimique de l'effet de l'additif a été commencé par une étude voltammétrique. Effectivement, la figure IV.10 représente les voltammogrammes cyclique de l'alliage Zn-Ni pour différentes concentration de l'EDTA. Il est clair que l'allure des cycles

Chapitre IV Comportement électrochimique et effet de l'additif sur la corrosion des alliages Zn-Ni

est influencée par la présence de l'additif, pour les concentrations 0.25 et 0.5 g/l de l'EDTA, on remarque l'augmentation de la densité du courant dans les deux parties ; cathodique et anodique. On note aussi un déplacement des pics d'oxydation vers les valeurs les plus anodiques. Mais, pour une concentration de 1 g/l, les densités des courants cathodiques et anodiques diminuent. Ceci est peut être attribué à l'effet de l'additif qui inhibe la réduction des ions Zn^{2+} et Ni^{2+} par la complexation dans la solution, et l'effet de la réaction de dégagement d'hydrogène (un faible pH de la solution qui contient une concentration 1 g/l de l'EDTA) qui influe sur le rendement de la réaction de l'électrodéposition.

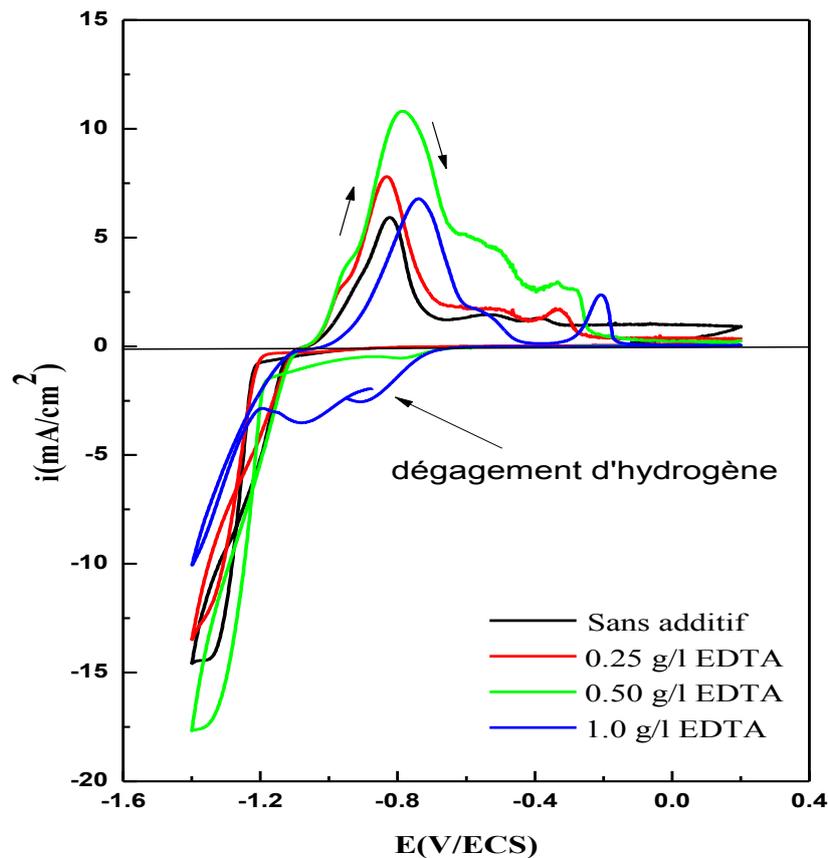


Figure IV.10: Voltammogrammes cycliques des dépôts Zn-Ni pour différentes concentrations de l'additif.

IV.2.2 Courbes transitoires

La figure IV.11 présente l'ensemble des transitoires $i = f(t)$ obtenus en absence et en présence de l'additif (EDTA). Il est très clair, ces courbes montrent des allures similaires. En effet, au début de chaque courbe, il y a une diminution du courant qui correspond à la charge de la double couche et donc la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface. Ensuite, le courant augmente jusqu'à atteindre un courant maximum i_{max} pendant un temps

t_{\max} , cette partie correspond à la croissance des germes et leurs recouvrement [23]. Puis, le courant diminue pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire.

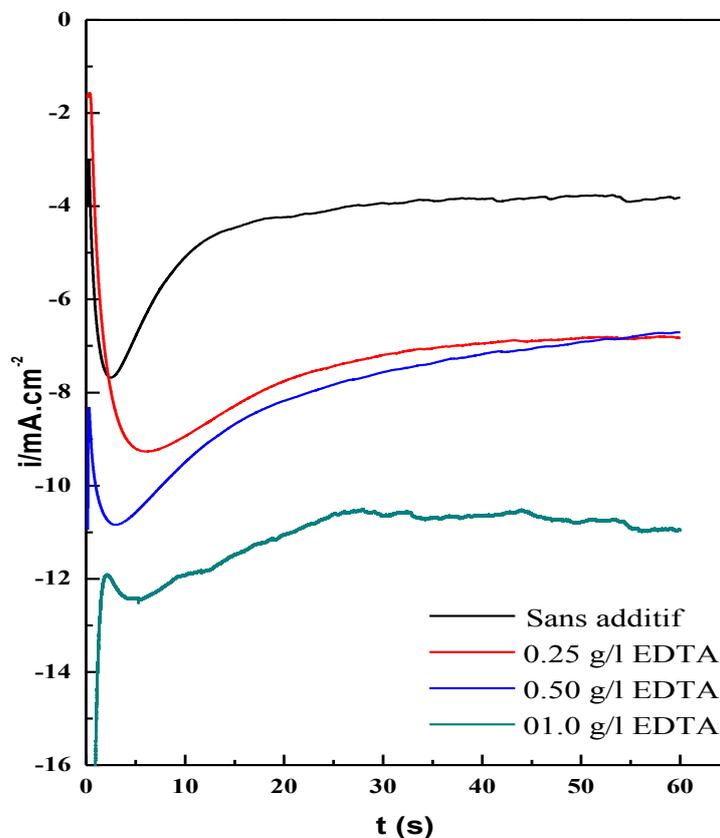


Figure IV.11: *Courbes courant-temps des dépôts Zn-Ni obtenus pour différentes concentrations de l'additif.*

Les valeurs t_{\max} et i_{\max} (Tableau IV.5) sont déterminées à partir du maximum du pic de chaque courbe. On remarque que le temps maximum de germination est plus large pour une concentration 0.25 g/l de l'EDTA. Il est bien démontré que l'additif dans le bain peut être adsorbé à la surface du substrat, limitant ainsi la croissance initiale de la cristallite [24]. Les molécules d'additifs organiques s'adsorbent de manière réversible sur des sites actifs de la surface de l'électrode, et bloquent ainsi les sites actifs et réduisent la croissance des cristallites. De plus, les molécules organiques adsorbées empêchent également la diffusion de surface des adatoms. Il en résulte moins d'adatoms métalliques atteignant les sites de croissance et favorise ainsi la formation de nouveaux noyaux [25]. En général, ces molécules d'additifs décomposées à la surface de la cathode favorisent la nucléation et empêchent la croissance du grain, ce qui affine la taille du grain d'au moins deux ordres de grandeur [26]. Il a été rapporté que le temps de nucléation plus court était observé avec l'addition d'additifs organiques. Cela est dû à la couverture partielle de la surface de l'électrode par l'additif, qui bloque les sites

Chapitre IV Comportement électrochimique et effet de l'additif sur la corrosion des alliages Zn-Ni

actifs et diminue ainsi la vitesse de nucléation. De plus, l'adsorption des additifs sur les dépôts peut également se produire, bloquant le procédé d'électrocristallisation [27].

Tableau IV.5: Valeurs de t_{max} et i_{max} pour les dépôts Zn-Ni en absence et en présence de l'additif.

Dépôts	t_{max} (s)	$-i_{max}$ (mA)
Sans additif	2.34	7.54
0.25 g/l EDTA	6.35	9.22
0.5 g/l EDTA	3.17	10.77
1 g/l EDTA	4.76	12.4

IV.2.3 Caractérisations "ex-situ" des dépôts

IV.2.3.1 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage

Une observation morphologique des échantillons a été réalisée par microscopie électronique à balayage. La figure IV.12 montre des micrographies des dépôts en absence et en présence de l'additif.

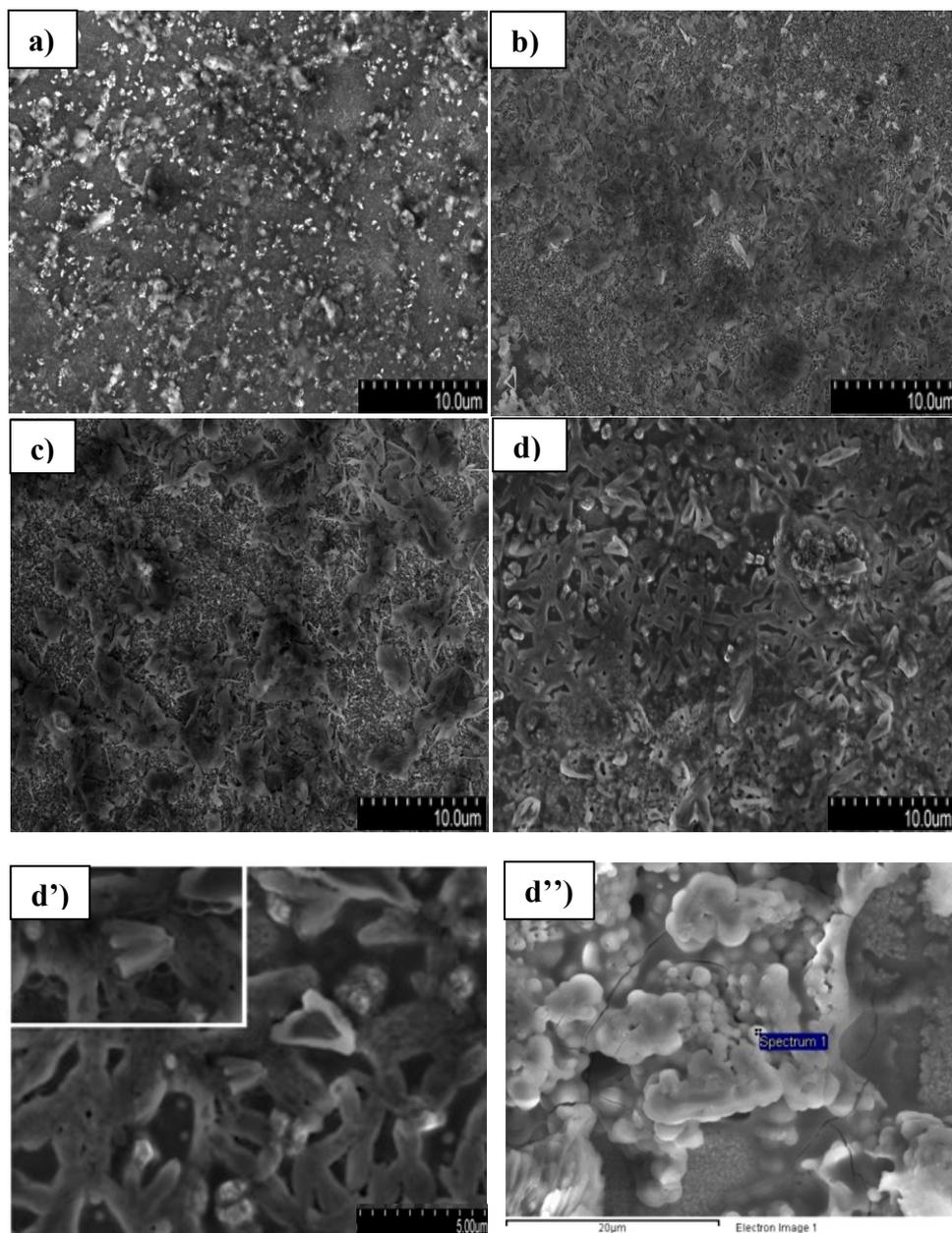


Figure VI.12: Images MEB des surfaces des dépôts Zn-Ni en absence et en présence de l'additif : a) Sans additif, b) 0.25 g/l, c) 0.5 g/l et d) 1 g/l EDTA.

En absence d'additif (Fig. IV.12a), la surface de dépôt est caractérisée par une structure granulaire recouvrant presque la totalité de la surface du substrat. Par contre, les surfaces obtenues dans les mêmes conditions mais en présence de l'EDTA (Fig. IV.12 b-d) présente des flocons qui augmente au fur et à mesure que la concentration d'EDTA augmente. L'agrandissement de la figure IV.12 (d' et d'') montre bien l'effet de l'additif sur la morphologie des dépôts qui présentent une inhomogénéité de la surface sous forme des zones différentes.

La présence des trous peuvent résulter de la réaction de dégagement d'hydrogène qui accompagne souvent le processus d'électrodéposition dans les solutions aqueuses [26]. En

effet l'évolution de l'hydrogène augmente avec l'augmentation de la concentration de l'additif, selon le pH de la solution qui diminue de 2.8 pour 0.25 g/l à 1.95 pour 1 g/l de l'EDTA.

L'effet du pH sur la composition des dépôts dans la codéposition anormale des métaux du groupe du fer avec le zinc à partir du bain de sel simple et du bain complexe a été étudié. Ces résultats illustrent les points que l'effet du pH sur les complexes métalliques est le principal facteur qui influence la composition du dépôt et le type de codeposition [28].

L'analyse élémentaire de la composition des dépôts est réalisée par Energie Dispersive des rayons X (EDX). La figure IV.13 présente les spectres EDX des dépôts Zn-Ni obtenus en absence et en présence de l'additif. Les spectres montrent que les échantillons présentent un pourcentage élevé en zinc et un faible pourcentage en Ni. L'augmentation de la teneur des éléments oxygène et soufre est attribué à l'augmentation de la concentration de l'additif. Pour la concentration de 1 g/l de l'EDTA, le spectre EDX montre une diminution de la teneur en Zn dans le dépôt, ceci est peut être attribué à la complexation des ions Zn avec l'EDTA dans la solution d'électrodéposition ce qui empêche la déposition de Zn.

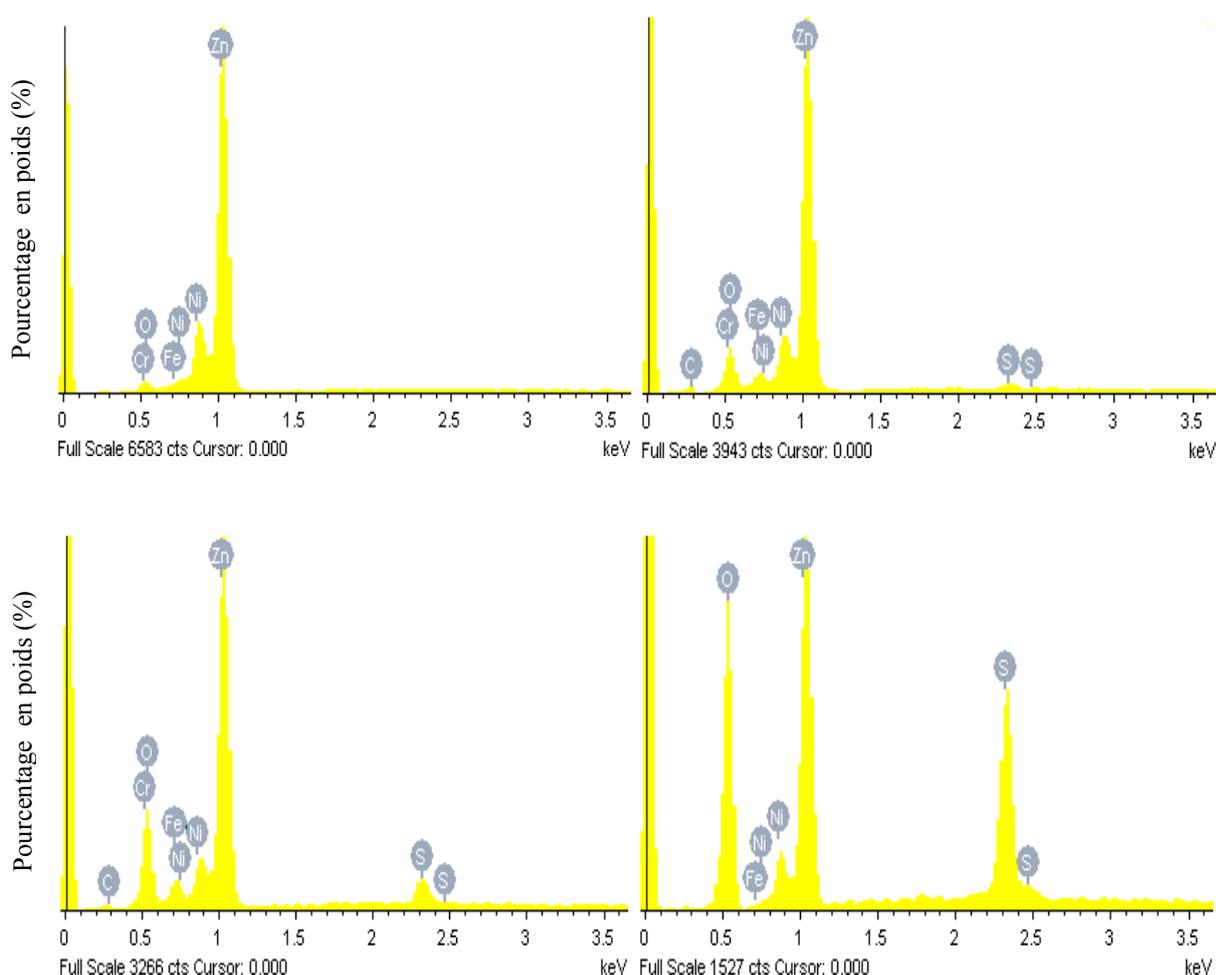


Figure IV.13: Spectres d'analyse EDX des dépôts Zn-Ni en absence et en présence de l'additif, a) Sans additif, b) 0.25 g/l, c) 0.5 g/l et d) 1 g/l EDTA.

IV.2.3.2 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Les essais de diffraction des rayons X sont réalisés sur un diffractomètre D5000 Siemens en géométrie $\theta/2\theta$. La figure IV.14 présente les diffractogrammes DRX des couches électrodéposées de l'alliage Zn-Ni en absence et en présence de l'additif.

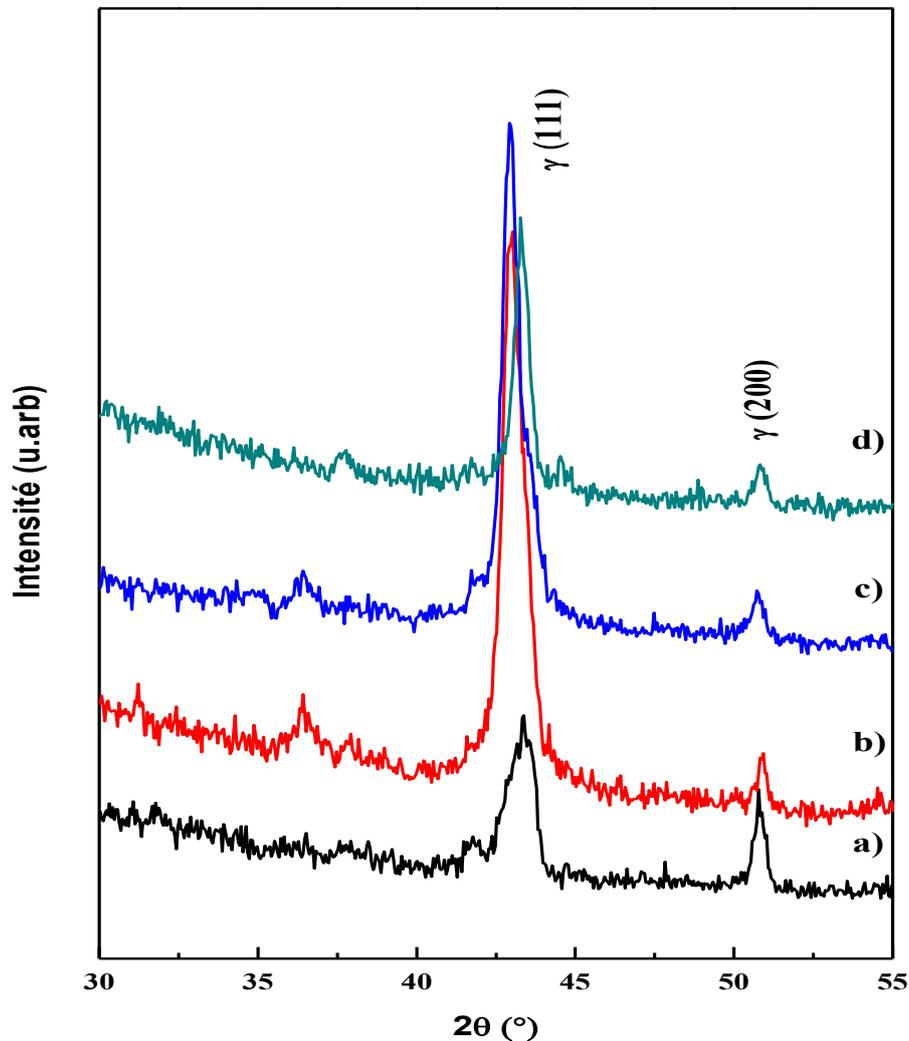


Figure IV.14.: Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts de Zn-Ni obtenus à différentes concentrations massiques de l'EDTA: a) Sans additif, b) 0.25 g/l, c) 0.5 g/l et d) 1g/l EDTA.

L'ensemble des diagrammes indique que les films minces de l'alliage Zn-Ni ont une structure cristalline marqué par la présence d'un pic situé à $2\theta \sim 43^\circ$, correspond à la structure cubique à face centrée (cfc) correspond à la phase γ [29]. Il n'y a pas de changement notable dans la texture et l'orientation en augmentant la concentration de l'EDTA dans le bain d'électrodéposition.

La taille des cristallites a été estimée par la relation classique de Scherrer [30] selon l'orientation (111) ; l'orientation la plus dense caractérisant la structure cfc:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (IV. 2)$$

Chapitre IV Comportement électrochimique et effet de l'additif sur la corrosion des alliages Zn-Ni

Où D est la taille moyenne des cristallites (nm), β est la largeur à mi hauteur du pic de diffraction, λ est la longueur d'onde des rayons X utilisé $\lambda_{\text{Cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$ et θ est la position du pic de diffraction. Les valeurs obtenues de la taille des cristallites sont regroupées dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6: Evolution de la taille des cristallites obtenues à différentes concentrations de l'EDTA.

Dépôts	β (nm)	2θ (°)	D (nm)
Sans additif	0.835	43.281	20.470
0.25 g/l EDTA	0.676	43.041	25.264
0.5 g/l EDTA	0.483	42.975	35.350
1 g/l EDTA	0.426	43.309	40.127

D'après le tableau IV.6, on remarque que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la concentration de l'EDTA dans le bain d'électrodéposition. La complexation avec les ions Zn^{2+} déplace la réduction vers des valeurs plus cathodique ce qui augmente la taille des cristallites.

IV.2.4 Effet de l'additif sur la corrosion de l'alliage Zn-Ni dans le milieu NaCl (3,5 %)

L'étude de la corrosion a été réalisée dans une solution de NaCl (3,5 %), maintenue à température ambiante. Les tracés de l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps et des courbes de Tafel sont effectués pour évaluer la résistance à la corrosion.

IV.2.4.1 Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps

Un suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps donne une première indication sur le comportement des revêtements en cours de corrosion. La variation du potentiel de corrosion en fonction du temps est présentée dans la figure IV.15. Le potentiel de corrosion du dépôt Zn-Ni en présence de l'EDTA est plus noble que ceux des dépôts Zn-Ni en absence de l'additif. Le potentiel E_{corr} de Zn-Ni déposé à partir du bain contient 0.25 g/l prend une valeur plus noble, ce qui signifie que le dépôt obtenu en présence d'une faible concentration de l'additif présente une meilleure protection la corrosion.

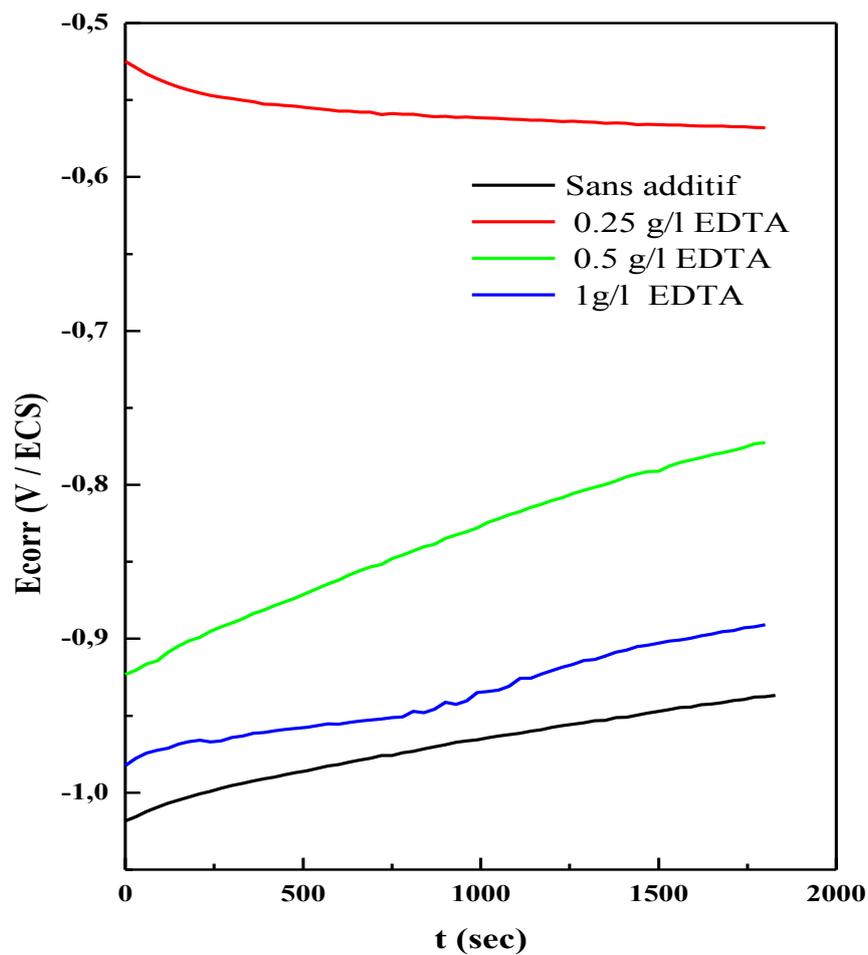


Figure IV.15: Courbes $E_{corr} - t$ des dépôts obtenus à partir des bains sans et avec additif, dans une solution de NaCl 3.5 %.

IV.2.4.2 Courbes de Tafel

Les courbes de polarisation (Fig. IV.16) ont été réalisées autour du potentiel de corrosion E_{corr} de chaque dépôt pour voir l'effet de l'EDTA sur la vitesse de corrosion et la résistance à la corrosion des différents dépôts.

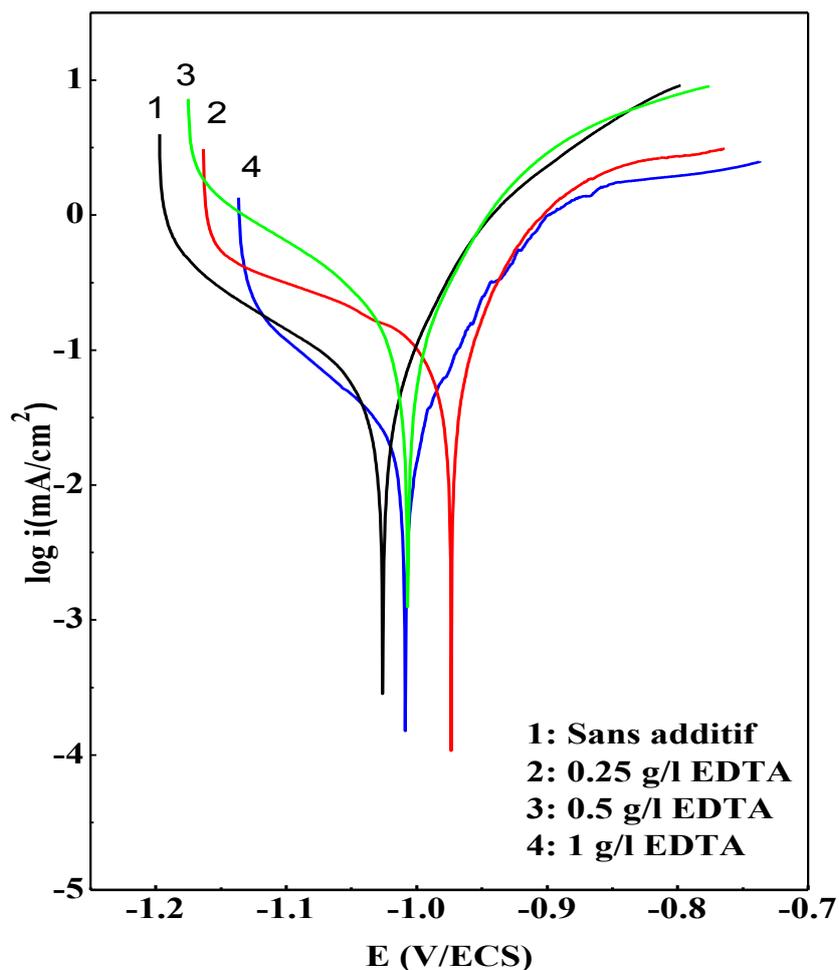


Figure IV.16: Courbes de Tafel obtenues pour différents dépôts Zn-Ni dans le milieu NaCl 3.5 %.

Les potentiels de corrosion, E_{corr} , les densités du courant de corrosion i_{corr} et les résistances de polarisation (R_p) sont regroupés dans le tableau IV.7. Ces paramètres sont déterminés par extrapolation de l'intersection des droites de Tafel, et la résistance de polarisation par la relation de Stern-Geary [2]:

Tableau IV.6: Paramètres électrochimiques des dépôts Zn-Ni en absence et en présence de l'additif.

Dépôts	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	R_p (Ω. cm ²)
Sans EDTA	-1122.2	0.190	184.81
0.25 g/l EDTA	-974	0.021	553
0.5 g/l EDTA	-1006	0.159	244,5
1 g/l EDTA	-1010	0.179	203,2

D'après ce tableau on remarque que le potentiel de corrosion E_{corr} est plus noble, et la plus faible valeur de la densité du courant i_{corr} est obtenue pour une concentration de l'EDTA de 0,25 g/l, donc une résistance à la polarisation la plus élevée. Ceci peut être attribué à l'effet de l'additif sur la taille des grains [31]. En général, ces molécules d'additif se décomposant à la surface de la cathode favorisent ainsi la nucléation et empêchent la croissance du grain, ce qui affine la taille du grain d'au moins deux ordres de grandeur [26].

IV.2.4.3 Caractérisation morphologique des surfaces

Les morphologies des surfaces des dépôts Zn-Ni obtenus en absence et en présence de l'additif, après immersion dans le milieu NaCl 3.5% (Fig. IV.17) ont été examinées par microscopie électronique à balayage. Les surfaces des dépôts sont caractérisées par la présence des pores, et la formation des produits de corrosion blancs résultant de la dissolution préférentielle du Zn (le métal le moins noble). La forme des produits en absence de l'EDTA est une forme hexagonale, mais en présence de l'additif ces produits apparaissent sous forme de dendrites. Le produit de corrosion est principalement l'hydroxychlorure de zinc monohydraté (simonkolleite) $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$. La présence de chlorure dans la composition du produit de corrosion est confirmée par l'analyse EDX (Fig. IV.18).

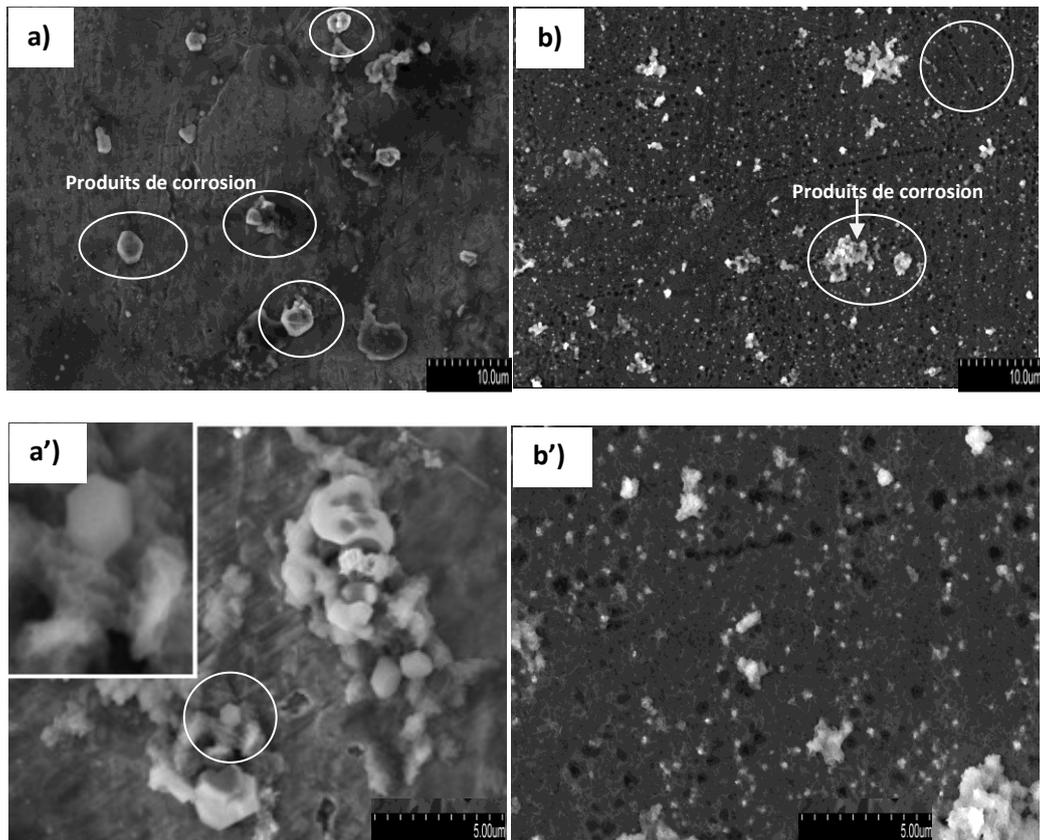


Figure IV.17: Image MEB pour les dépôts Zn-Ni après immersion 1 heure dans une solution NaCl 3.5% : a) et a') sans additif, b) et b') en présence de 0.25 g/l EDTA.

L'analyse par EDX des deux zones de précipité blanc (produit de corrosion) et les pores apparaissant sur la surface des dépôts Zn-Ni, confirme bien la présence du composé $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ comme produit de corrosion (spectre 1) et l'absence de Zn (spectre 2) confirme la dissolution préférentielle du zinc.

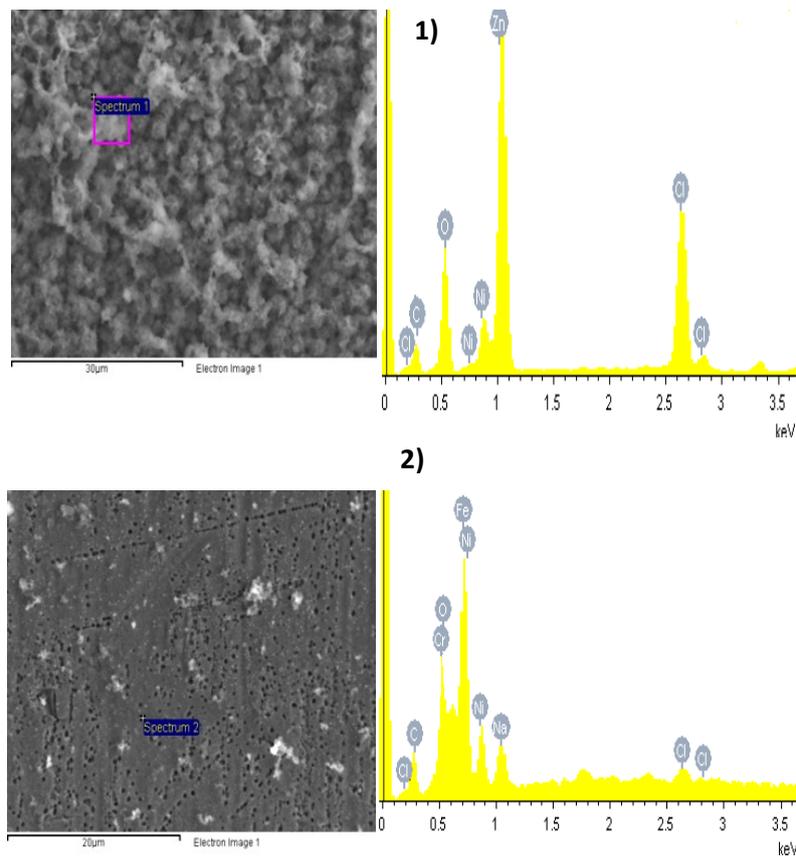


Figure IV. 18 : Spectre d'analyse EDX du dépôt Zn-Ni 1) en absence de l'additif 2) en présence de 0.25 g/l EDTA.

IV. 3 Conclusion

Cette partie de caractérisation du comportement à la corrosion des alliages Zn-Ni a été menée à partir des tests électrochimiques stationnaires classiques (suivi du potentiel en fonction du temps, tracés des courbes intensité-potentiel, et la détermination de la résistance à la corrosion). L'effet de la concentration du Zn, le potentiel de déposition et l'effet de l'additif sur le comportement électrochimique des alliages Zn-Ni vis-à-vis de la corrosion ont été étudiés. Les résultats montrent que la résistance à la corrosion augmente avec la diminution de la teneur en Zn dans les dépôts. Le dépôt obtenu à des valeurs de potentiel plus négatives présente une meilleure résistance à la corrosion. Le dépôt obtenu à partir d'un bain contenant une faible concentration de l'additif possédant une surface homogène, une faible taille de grain présente une meilleure résistance à la corrosion.

Références bibliographiques

- [1] J. MULLER, thèse de Doctorat, Université Paris Est 2010 (France).
- [2] M. Stern, A. L. Geary, J. Electrochem. Soc.104 (1957) 56.
- [3] W.A.Badawy, K.M. Ismail,A.M.Fathi, Electrochim. Acta. 50 (2005) 3603.
- [4] J.B. Bajat, M.D. Maksimović, V.B. Mišković-Stanković, S. Zec, J. Appl. Electrochem.31 (2001) 355.
- [5] A.M. Alfantazi, J. Page, U. Erb, J. Appl. Electrochem. 26 (1996) 1225.
- [6] S.H. Mosavat, M.H. Shariat, M.E. Bahrololoom, Corr. Sci. 59 (2012) 81.
- [7] Z. Feng, Q. Li, J. Zhang, P. Yang, H. Song, M. An, Surf. Coat. Technol. 270 (2015) 47.
- [8] M.H. Gharahcheshmeh, M.H. Sohi, Mater. Chem. Phys. 117 (2009) 414.
- [9] V. Barranco, S. Feliu Jr., S. Feliu, Corros. Sci. 46 (2004) 2203.
- [10] W. Kautek, M. Sahre, W. Paatsch, Electrochim. Acta. 39 (1994) 1151.
- [11] R. Ramanauskas, L. Gudaviciute, L. Diaz-Ballote, P. Bartolo-Perez, P. Quintana, Surf. Coat. Technol. 140 (2001) 109.
- [12] AM. Alfantazi, U.Erb, Corro.52 (1996) 880.
- [13] DW. Siitari, M. Sagiyama, T. Hara, Iron Steel I Jpn. 23 (1983) 959.
- [14] A.El-Sayed, H. S.Mohran, H. M.Abd El-lateef, J. Metallur. Mater. Trans, 43 (2011) 619.
- [15] H.M. Abd El-lateef, A. El-Sayed, H. S.Mohran,Trans. Nonferrous Met. Soc. China 25 (2015) 2807.
- [16] X. Zhang, Q. Li, L. Li, P. Zhang, Z. Wang, F. Chen, Mater. Lett. 88 (2012) 76.
- [17] J.B. Jorcin, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, Electrochim. Acta 51 (2006) 1473.
- [18] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) C452.
- [19] R. Ramanauskas, P. Quintana, L. Maldonado, R. Pomes, M.A. Pech-Canul, Surf. Coat. Technol. 92 (1997) 16.
- [20] M. Kwon, D-h Jo, S.H .Cho, H.T. Kim, J-T. Park, J. M. Park, Surf. Coat. Technol 288 (2016) 163.
- [21] C. Gabrielli, M. Keddam, H.Takenouti, Vu QuangKinh and F. Bourelier, Electrochim. Acta. 24 (1979) 61.
- [22] B. R. Scharifker, G. J. Hills, Electrochim. Acta. 28 (1983) 879.
- [23] M.E. Soares, C.A.C. Souza, S.E. Kuri. Mat. Sci. Eng. A402 (2005) 16.
- [24] H. Natter, M. Schmelzer, R. Hempelmann, J. Mater. Res.13 (1998) 1186.
- [25] W.J. Safranek, Elsevier, Chapter 13 (1974).

Chapitre IV Comportement électrochimique et effet de l'additif sur la corrosion des alliages Zn-Ni

- [26] W.Guoying, G.Hongliang, Z.Xiao, W.Qiong, Y.Junying, W. Baoyan, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 7461.
- [27] A. Subramaniaa, A.R. Sathiyapriya, V.S. Muralidharan, Inter. J. Hydrogen Energy. 32 (2007) 2843.
- [28] E. Raub and K. Muller *"Fundamentals of metal deposition"*, Elsevier publishing company, New York, 1967.
- [29] O. Hammami, L. Dhouibi, E.Triki, Surf.Coat. Technol, 203 (2009) 2863.
- [30] B. D. Cullity, *"Elements of X-ray Diffraction"*, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [31] S. Fashu, C-d GU, J-l Zhang, M-l Huang, X-l Wang, J-p TU, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 25 (2015) 2054.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail est consacré à l'étude de l'effet des différents paramètres (concentration de Zn^{2+} , le potentiel de déposition et la présence de l'additif) sur le processus de l'électrodéposition des alliages Zn-Ni à partir du bain sulfate. Egalement, une étude de la résistance à la corrosion de ces dépôts dans le milieu NaCl(3.5%) a été réalisée.

Les différents résultats montrent que le choix du pH du milieu est essentiel pour éviter la déposition des hydroxydes, et contrôler ainsi l'évolution de dégagement d'hydrogène ; cette réaction concurrente réduit considérablement le rendement du processus de l'électrodéposition. L'étude de l'effet du rapport $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$ dans le bain d'électrodéposition a montré que la teneur en Ni augmente dans les dépôts obtenus, avec la diminution de la concentration de Zn^{2+} dans le bain de déposition. L'étude de l'effet du potentiel de déposition a montré que le taux de Ni dans le dépôt augmente considérablement avec le déplacement du potentiel vers des valeurs plus négatives. La caractérisation morphologique montre que la rugosité des surfaces des dépôts diminue pour une faible teneur en Zn et des valeurs du potentiel de déposition plus négatives. Aussi, les dépôts obtenus possèdent une structure granulaire. L'analyse EDX des échantillons confirme la diminution du taux de Zn dans les dépôts avec l'augmentation du taux de Ni. La caractérisation structurale a montré que la structure majoritaire est la structure cubique face centrée (cfc) correspond à la phase γ de l'alliage Zn-Ni.

L'effet de la concentration du Zn, le potentiel de déposition et l'effet de l'additif sur le comportement électrochimique des alliages Zn-Ni vis-à-vis de la corrosion dans le milieu NaCl 3.5% a été étudié. L'étude du comportement à la corrosion des alliages Zn-Ni a été menée à partir des tests électrochimiques stationnaires classiques (le suivi du potentiel en temps, tracés des courbes intensité-potentiel, détermination de la résistance à la corrosion). Les résultats ont montré que la résistance à la corrosion augmente avec la diminution de la concentration de Zn et l'augmentation de Ni dans les dépôts. Le dépôt obtenu à des valeurs du potentiel de déposition plus négatives présente une meilleure résistance à la corrosion. Egalement, l'analyse structurale a montré que les dépôts présentent la structure cristalline cubique (cfc) pour toutes les valeurs de concentration de l'additif. Une faible taille de cristallites a été obtenue pour une faible concentration de l'additif EDTA. Aussi, l'additif a un effet remarquable sur la morphologie du dépôt par l'apparition des convolutions avec l'augmentation de la concentration. L'étude du comportement à la corrosion a montré que le

dépôt obtenu en présence d'une faible concentration de l'additif possède une meilleure résistance à la corrosion.

En conclusion, la structure, la composition, la morphologie et le comportement à la corrosion peuvent être contrôlés par la variation du rapport $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$ dans le bain d'électrodéposition, la variation du potentiel appliqué ainsi que le choix des additifs ajoutés.

Résumé

Ce travail a été consacré à l'étude de l'électrodéposition des alliages Zn-Ni à partir du bain sulfate et l'étude de la corrosion dans le milieu chlorure (NaCl). La caractérisation des dépôts obtenus a été déterminée par microscopie à force atomique (AFM), microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons X (DRX). L'étude de l'effet de la concentration de Zn^{2+} a montré que la résistance à la corrosion est améliorée par la diminution de la concentration de Zn^{2+} dans le bain d'électrodéposition. L'étude de l'effet du potentiel de déposition a montré que la teneur en Ni dans le dépôt augmente pour des valeurs du potentiel de déposition plus négatives. L'étude de l'effet de l'additif sur les propriétés électrochimiques, structurales et morphologiques a été réalisée. Les résultats ont montré que la morphologie et la composition des dépôts sont fortement influencées par la concentration de l'additif. L'étude du comportement à la corrosion a montré que la meilleure résistance à la corrosion est obtenue pour une faible concentration de l'additif.

Mots clés : Electrodeposition, Zn-Ni, Additif, Morphologie, Structure. Resistance à la Corrosion,

Abstract

This work was devoted to the study of the effect of various parameters (Zn^{2+} concentration, deposition potential and additive) on the electrodeposition of Zn-Ni alloys from the sulphate bath and the study of corrosion in the chloride (NaCl) medium. The characterization of the deposits obtained was determined by atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The study of the effect of the Zn^{2+} concentration showed that the corrosion resistance is improved by the decrease of the Zn^{2+} concentration in the electrodeposition bath. The study of the effect of the deposition potential showed that the Ni content in the deposit increases for more negative deposition potential values. The study of the effect of the additive on the electrochemical, structural and morphological properties was carried out. The results showed that the morphology and the composition of the deposits are strongly influenced by the concentration of the additive. The study of the corrosion behavior showed that the best resistance to corrosion is obtained for a low concentration of additive.

Keywords: Electroplating, Zn-Ni, Additive, Morphology, Structure, Corrosion resistance.

ملخص

هذا العمل يهتم بدراسة التوضع الكهروكيميائي لسبائك من الزنك والنيكل على ركيزة الفولاذ المقاوم للصدأ في محلول الكبريتات ودراسة التآكل في محلول كلور الصوديوم. أظهرت الدراسة تحسين مقاومة التآكل من خلال انخفاض تركيز الزنك في المحلول، وزيادة نسبة النيكل في السبائك نتيجة قيم طاقة التوضع أكثر سلبية. دراسة تأثير المادة المضافة على خصائص الكهروكيميائية و المورفولوجية أظهرت أن التشكل وبنية السبائك تتأثر تركيز المادة المضافة. وقد أظهرت دراسة سلوك التآكل ان مقاومة التآكل أفضل في تركيز منخفض للمادة المضافة.

المفاتيح

التوضع الكهر وكيميائي ، سبائك Zn-Ni، المواد المضافة ، بنية، مقاومة التآكل