

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

**Université Ferhat Abbas - Sétif 1-
UFAS (Algérie)**

THÈSE

Présentée à la Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie Electrochimique

Par

Faiza Azizi

Thème

**Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages
Zn-Co.**

Soutenue le : //2016

Devant le jury composé de :

Président:	Mr. T. DOUADI	Professeur	Université F. Abbas, Sétif-1
Examineurs:	Mr. L. MAKHLOUFI	Professeur	Université A. Mira, Béjaia
	Mr. K. BELHAMEL	Professeur	Université A. Mira, Béjaia
	Mr. A. MERROUCHE	Professeur	Université M.Boudiaf, M'Sila
	Mr. F. NAAMOUNE	Professeur	Université F. Abbas, Sétif-1
Rapporteur:	Mr. A. KAHOUL	Professeur	Université F. Abbas, Sétif-1

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Énergétique et d'Électrochimie des Solides (LEES) de l'Université de Sétif 1 sous la direction de Monsieur le Professeur Abelkrim KahouL.

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à mon directeur de thèse le Professeur Abelkrim KahouL il m'a donné toutes les chances nécessaires pour mener à bien ce travail. Son optimisme contagieux m'a été très précieux tout au long de ce travail. Ses qualités scientifiques et humaines ont rendu cette période très enrichissante. Je tiens aussi à témoigner de sa disponibilité et de son enthousiasme et à le remercier de la confiance qu'il m'a accordée pendant ces années, ce fut pour moi un plaisir de travailler à ses cotés.

J'ai l'honneur que Mr. T. Douadi a accepté de présider le jury de soutenance et jugé ce modeste travail. Qu'il accepte aussi mes respects.

Le fait que Messieurs L. Makhloufi, K. Belhamel, A. Merrouche, et F. Naamoune ont fait partie du jury de soutenance est un honneur pour moi dont je les remercie vivement. Je leur suis très reconnaissante de leur relecture attentive et de leurs remarques objectives, qui ont contribué à l'amélioration du manuscrit.

Aussi, je voudrais remercier ma famille et mon époux pour tout le soutien apporté pendant ces années et jusqu'ici. Et, je remercie tous ceux qui m'ont aidé pour arriver à bien achever cette thèse.

Je remercie également très chaleureusement tous mes amis qui par leurs conseils, soutien et encouragements m'ont permis de bien concrétiser ce travail.

Enfin, je remercie tous les collègues que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant mon séjour au laboratoire. Par leur gentillesse, leur sympathie et leur bonne humeur ont constitué la source de bonheur sans laquelle ce travail n'aurait pas été possible.

Table des matières

Introduction.	1
Chapitre I: Revue bibliographique	
Introduction	5
I.1 Propriétés physico-chimiques du zinc et du cobalt	5
I.1.1 Propriétés physico-chimiques du zinc	5
I.1.2 Propriétés physico-chimiques du cobalt	5
I.2 Principes électrochimiques	6
I.2.1 Potentiel de Nernst	6
I.2.2 Cinétique électrochimique	7
I.2.3 Différentes étapes du processus électrochimique	8
I.3 Mécanismes de l'électrodéposition	10
I.3.1 Transport de masse	10
I.3.2 Transfert de charge	10
I.3.3 Cristallisation	11
I.3.4 Autres réactions intervenant lors du processus à l'électrode	11
I.4 Aspects généraux de l'électrocristallisation des métaux	11
I.5 Nucléation et croissance électrochimique	12
I.5.1 Etude des premières étapes des dépôts métalliques	12
I.5.2 Mécanismes de nucléation électrochimique	13
I.5.2.1 Nucléation instantanée	14
I.5.2.2 Nucléation progressive	14
I.5.3 Croissance électrochimique	15
I.5.3.1 Définition	15
I.5.3.2 Modes de croissances	16
Croissance 3D ou Volmer-Weber	16
Croissance 2D ou Frank-van Der Merwe	17
Croissance mixte ou Stranski-Krastanov	18
I.6 Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition	19
I.6.1 Nature du métal à déposer	19
I.6.2 Nature du substrat	20
I.6.3 Composition d'électrolyte	20

a - Espèces électroactives	20
b - Espèces non électroactives	20
c - Anions associés	21
d - Anions étrangers	21
e - Cations	21
I.6.4 pH de la solution	21
I.6.5 Température	22
I.6.6 Agitation	22
I.6.7 Densité de courant	22
I.6.8 les complexants citrates	23
I.6.8.1 Stabilité des ions de zinc en présence des citrates	24
I.6.8.2 Stabilité des ions de cobalt en présence des citrates.	26
I.7 La codéposition	27
I.7.1 -Principe de la codéposition	27
I.7.2 -Différents types de codéposition	29
a- Codéposition régulière	29
b- Codéposition irrégulière	29
c- Codéposition à l'équilibre	30
d- Codéposition anormale	30
e- Codéposition induite	30
I.7.3 La Codéposition d'alliage Zn-Co	30
I.7.4 Propriétés anticorrosives des dépôts d'alliages Zn-Co	32
Conclusion	34
Référence	35
Chapitre II: Dispositifs et techniques de caractérisation utilisées	
introduction	39
II.1 Dispositifs expérimentaux	39
II.1.1 Cellule électrochimique	39
II.1.2 Electrodes	39
a-Electrode de référence(ER)	39
b-La contre électrode (CE)	39
c-Electrode de travail(ET)	39
II.1.3 Solution d'électrolyte	41

II.2 Méthodes de caractérisations électrochimiques	42
II.2.1 Voltampérométrie cyclique (VC)	42
a-Rendement en courant (RC)	45
b-Courbes de polarisation: $i=f(E)$	45
II.2.2 Chronoampérométrie(CA)	47
II.2.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	49
Principe	49
II.4 Méthodes de caractérisations physico-chimiques	51
II.4.1 Diffraction des Rayons X (DRX)	51
II.4.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	52
II.4.3 Analyseur par fluorescence X en dispersion d'énergie(EDS)	53
II.4.4 Spectre ultraviolet-visible (UV-vis)	53
Références	55
Chapitre III: Electrodeposition, caractérisation et tenue à la corrosion de l'alliage Zn-Co	
Introduction	56
III.1 Etude électrochimique du système Zn-Co	56
III.1.1 Etude par voltampérométrie cyclique	56
a-Effet de la vitesse de balayage	59
b- Effet du potentiel de déposition	62
c- Rendement en courant	65
III.1.2 Chronoampérométrie	67
a-courbes courant-temps	67
b-Etude de nucléation et croissance par l'utilisation des transitoires de courant	71
III.2 Caractérisations des dépôts de Zn-Co	73
III.2 .1 Morphologie des dépôts par microscopie électronique à balayage (MEB)	73
III.2.2 Analyse élémentaire par Energie Dispersive de rayons X (EDX)	74
III.3 Tenue à la corrosion en milieu NaCl de l'alliage Zn-Co	76
III.3.1 Etude électrochimique	76
a- Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps	76
b- Courbes de potentiodynamiques	78

c- Courbes de polarisations de Tafel	80
d- Mesures Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	81
e- Evolution de la résistance de polarisation	83
III.3.2 Analyse de la surface des dépôts (MEB)	84
Conclusion	85
Référence	87
Chapitre IV: Effet de l'additif sur l'électrodéposition et la tenue à la corrosion de l'alliage Zn-Co	
Introduction	90
IV.1 Analyse par spectroscopie UV-visible	90
IV.1-1 Effet de la concentration des citrates sur la formation des complexes	91
IV.1.2- Effet de pH sur la formation des complexes	92
IV.2- Etude par voie électrochimique du dépôt Zn-Co	92
a-Voltampérométrie cyclique	94
b- Effet de la vitesse de rotation	97
c- Courbes courant-temps (Chronoampérométrie)	99
IV. 3- Caractérisations des dépôts de Zn-Co	99
a- Caractérisation structurale	101
b-Morphologie des dépôts	102
IV.4- Effet du pH en présence de l'additif sur le processus d'électrodéposition	102
a- Etude par voltampérométrie linéaire	103
IV.5- Tenue à la corrosion des dépôts Zn-Co obtenus en présence des citrates	104
a-Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps	106
b-Evolution des potentiels de pique et de repassivation	108
c - Courbes de Tafel et impédance électrochimique	110
Conclusion	
Références	112
Conclusion générale	

Introduction

générale

Introduction

Les aciers inoxydables sont connus pour leur bonne résistance à la corrosion dans de nombreux environnements corrosive, mais en présence d'ions chlorure sont sensibles à la corrosion localisée [1, 2]. Les équipements utilisés dans ces environnements, par exemple dans le dessalement de l'industrie, les systèmes de refroidissement utilisant l'eau de mer comme liquide de refroidissement souffrent gravement de la corrosion grâce à la présence des ions chlorures très agressifs. Ces ions sont capables de détruire des films d'oxyde qui pourrait protéger les métaux et les alliages. Pour cette raison, les aciers inoxydables sont souvent en outre protégés par des revêtements utilisés dans l'environnement de chlorure [3]. Depuis plus de soixante ans, la protection des aciers contre la corrosion est assurée par le dépôt d'un métal à faible coût, le zinc qui lui confère une bonne résistance à la corrosion. De nombreuses branches d'activités industrielles (le bâtiment, le génie civil, l'électroménager, l'automobile etc.) utilisent l'acier galvanisé car après revêtement, la pièce peut être forgée, soudée, phosphatée et peinte.

L'activité de protection contre la corrosion, à elle seule, consomme environ 35% de la production de zinc. Les dépôts de zinc ne suffisant plus à assurer une garantie suffisante contre la corrosion pour des durées de plus de trois ans, l'ensemble des constructeurs ont axé leurs recherches sur des revêtements électrodéposés de plus en plus performants permettant de plus en plus d'applications. Une voie consiste à développer les systèmes alliés à base de zinc qui présentent une résistance à la corrosion supérieure aux dépôts de zinc. Ainsi le zinc-nickel, le zinc-fer, et le zinc-cobalt reçoivent un vif intérêt dans le milieu industriel car ils permettent de très bonnes finitions (phosphatations, chromations, éstitiques...) et des applications spécifiques (adhérence de caoutchouc...). Les premiers alliages commerciaux sont apparus dans les années 1980 avec les premiers co-dépôts de fer (0,4 à 0,6% de Fe) ou de nickel (4 à 8 % de Ni) en milieu alcalin, puis le zinc - cobalt (0,5 à 1,5% de Co).

Récemment, l'intérêt des revêtements des alliages de Zn-Ni et Zn-Co a augmenté en raison de leurs propriétés mécaniques et à la corrosion par rapport aux revêtements de zinc pur [4, 5]. L'utilisation de zinc et de ses alliages pour améliorer la résistance à la corrosion de l'acier revêtu a été de plus en plus réponde dans le monde. Pour la protection contre la corrosion, l'alliage a besoin d'une faible surface soit avec une haute teneur en Zn, qui est moins noble que l'acier (film sacrificiel), ou une forte teneur en Co ou Ni, ce qui est plus noble que l'acier (film barrière). L'électrolyse de zinc, comme tout autre processus

métallique de l'électrodéposition, est affecté par différents paramètres tels que la densité de courant, le temps, la température et la composition du bain. Les additifs organiques sont souvent ajoutés dans les bains d'électrodéposition métalliques (Zn, Ni, et Cr) afin d'améliorer les propriétés des dépôts fins [6-8]. La présence de coumarin, par exemple, modifie l'orientation cristallographique des dépôts et l'amélioration de la résistance à la corrosion [9]. La majorité des processus d'électrodéposition de métal est réalisée à partir des bains contenant des agents complexants. Récemment, les agents complexants tels que la saccharine [10], la glycine [11] et le citrate [12] ont été utilisés. Ces agents complexants sont non toxiques, facilement obtenus, non-dégradables et facilement traitables. Ces molécules ajoutées à la solution de dépôt électrolytique sont connues pour exercer des influences cruciales sur les qualités et les caractéristiques des dépôts. Le citrate est l'un des additifs les plus utilisés dans l'électrodéposition [12,13], car il est un puissant agent complexant à de nombreux métaux tels que le zinc, le cobalt, le nickel, le cuivre, le fer et le tungstène [13-17]. Il est aussi signalé comme étant un agent de stabilisation dans des bains galvaniques [17]. En outre, le citrate peut former une espèce polymère qui bloque partiellement la surface de l'électrode et inhibe la réaction de dégagement d'hydrogène en augmentant l'efficacité de dépôt [18]. Cependant, peu de recherches ont été effectuées sur l'effet de certains paramètres tels que le pH, la composition de la solution, les conditions hydrodynamiques sur le processus de dépôt électrolytique et de résistance à la corrosion des alliages Zn-Co déposés à partir des bains de citrates.

Le but de ce travail est d'étudier le comportement à la corrosion en milieu 3.5% NaCl des alliages Zn-Co électrodéposés sur un substrat d'acier inoxydable en absence et en présence des citrates.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante:

- Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique détaillée sur les aspects théoriques de l'électrodéposition, le phénomène de nucléation-croissance et aussi les différents paramètres ayant une influence sur la qualité des dépôts. La fin de cette partie est consacrée à la corrosion des revêtements métalliques.
- Dans le deuxième chapitre, nous présenterons la méthode d'électrodéposition utilisée pour l'élaboration des échantillons et aux différentes techniques de caractérisation électrochimiques, d'analyse élémentaire, structurale et morphologique qui seront utiles par la suite.
- Un troisième chapitre sera consacré à l'électrodéposition en milieu sulfaté des métaux individuels (zinc et cobalt) et de l'alliage zinc-cobalt. Le mécanisme de nucléation des

dépôts Zn-Co a été examiné. Egalement, dans cette partie, une étude de la tenue à la corrosion des dépôts élaborés en milieu chloruré 3.5% NaCl a été entreprise.

- Le quatrième chapitre fera l'objet de l'étude électrochimique de l'effet de l'additif organique citrate de sodium sur le processus d'électrodéposition. Aussi une étude de la résistance des dépôts à la corrosion des dépôts obtenus en présence de l'additif a été effectuée.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale résumant des principaux résultats obtenus avec des perspectives.

References

- [1] Q. Hu, G. Zhang, Y. Qiu, X. Guo, *Corros. Sci.* **53** (2011) 4065–4072.
- [2] Y. Yin, L. Niu, M. Lua, W. Guo, S. Chen, *Appl. Surface Sci.* **255** (2009) 9193–9199.
- [3] R. Vera, R. Schrebler, P. Grez, H. Romero, *Prog. Org. Coat.* **77** (2014) 853–858.
- [4] I.H. Karahan, *Appl. Surf. Sci.* **318** (2014) 15–23.
- [5] M.H. Gharahcheshmeh, M.H. Sohi, *Mater. Chem. Phys.* **134** (2012) 1146–1152.
- [6] K.M.S. Youssef, C.C. Koch, P.S. Fedkiw, *Corros. Sci.* **46** (2004) 51–64.
- [7] M. Bouroushian, T. Kosanovic, D. Karoussos, N. Spyrellis, *Electrochim. Acta.* **54** (2009) 2522–2528.
- [8] M. Mouanga, L. Ricq, J. Douglade, P. Berçot, *Corros. Sci.* **51** (2009) 690–698.
- [9] M. Mouanga, L. Ricq, G. Douglade, J. Douglade, P. Berçot, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006) 762–767.
- [10] S.K. Ghosh, T. Bera, C. Saxena, S. Bhattacharya, G.K. Dey, *J. Alloys Compd.* **475** (2009) 676–682.
- [11] M.C. Esteves, P.T.A. Sumodjo, E.J. Podlaha, *Electrochim. Acta.* **56** (2011) 9082–9087.
- [12] J. Winiarski, W. Tylus, K. Winarski, B. Szczygiel, *Corros. Sci.* **91** (2015) 330–340.
- [13] E.J. Podlaha and D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 1672–1680.
- [14] M.C. Esteves, P.T.A. Sumodjo, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) C540–C545.
- [15] F.M. Takata, P.T.A. Sumodjo, *Electrochim. Acta.* **52** (2007) 6089–6096.
- [16] N. Tsyntaru, H. Cesiulis, M. Donten, J. Sort, E. Pellicer, E.J. PodlahaMurphy, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* **48** (2012) 491–520.
- [17] I. Tabakovic, S. Riemer, M. Sun, V.A. Vas'ko, M.T. Kief, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) C851–C860.
- [18] O. Berkh, L. Burstein, Y. Shacham-Diamand, E. Giladi, *J. Electrochem. Soc.* **158** (2011) F85–F91.

Chapitre I

Revue bibliographique

Lors du contact entre une électrode et un électrolyte, il se produit un transfert de charges car les électrons franchissent l'interface entre l'électrode et le donneur ou l'accepteur d'électron situé du côté de l'électrolyte. Nous allons au cours de ce chapitre présenté un aperçu sur les différentes définitions et le mécanisme de l'électrodéposition des métaux et des alliages sur un substrat conducteur et une description des phénomènes de corrosion.

I.1 Propriétés physico-chimiques du zinc et du cobalt

I.1.1 Propriétés physico-chimiques du zinc

Le mot zinc vient de l'allemand "zinke" qui signifie pointe en français. Même s'il ne représente que 0,012% de la croûte terrestre, il est présent dans l'eau, le sol et l'air, de plus il est une composante essentielle et indispensable du corps humain. Le zinc est, dans la nature, habituellement associé à d'autres métaux tels que le cuivre et le plomb. Des siècles avant d'être découvert sous sa forme "pure", le minerai de zinc était connu à l'état d'alliage avec le cuivre et l'étain. Parmi ces composés, citons : l'oxyde de zinc ZnO (blanc de zinc ou blanc de neige), le chlorure $ZnCl_2$, le sulfure ZnS (blende), et le sulfate $ZnSO_4$.

Le zinc résiste à la corrosion atmosphérique, par formation d'une couche imperméable de carbonate basique $3Zn(OH)_2 \cdot 2ZnCO_3$. IL a des propriétés électrochimiques fortement anodiques, une grande électronégativité par rapport à l'acier, d'où son utilisation pour la protection contre la corrosion par revêtement (galvanisation) suivant divers procédés. Les applications du zinc métal se divisent en quatre groupes principaux: protection des aciers, fonderie, obtention d'alliages cuivreux et usages du zinc laminé. Les propriétés physico-chimiques du zinc sont comme suit:

Point de fusion: $\theta_f = 418^\circ C$.

Structure cristalline: HC.

Masse volumique: $\rho = 7100 \text{ Kg/m}^3$.

Conductivité thermique: $\lambda = 113 \text{ Wm}^{-1}\text{k}^{-1}$.

Coefficient de dilatation (à $20^\circ C$): $\alpha = 29 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Résistivité électrique: $\rho = 0.0592 \mu\Omega \cdot m$.

I.1.2 Propriétés physico-chimiques du cobalt

Formule brute: Co Masse atomique relative: 58,93 g Masse volumique: $8,85 \text{ g/cm}^3$ à $25^\circ C$
Point d'ébullition: $2800^\circ C \pm 50^\circ C$ Point de fusion: $1495^\circ C$ Tension de vapeur: $<10^{-5} \text{ Pa}$ à $1250^\circ C$, $>10^5 \text{ Pa}$ à $3200^\circ C$ Solubilité: Soluble dans des acides oxydants dilués. Coloration des verres, de la céramique et de l'émail au moyen de dérivés du cobalt. Préparation d'alliages

résistant à des hautes températures, à l'usure et à la corrosion (stellite). Le radio-isotope artificiel Co^{60} est utilisé dans l'industrie et la médecine nucléaire (traitement des tumeurs), et dans certains pays pour la conservation des produits alimentaires. Dans l'industrie chimique, le cobalt intervient dans les catalyseurs homogènes et hétérogènes pour la synthèse des carburants (procédé Fischer-Tropsch), des alcools et des aldéhydes (hydroformylation). Les carbures cémentés constituent une autre utilisation du cobalt.

I.2 Principes d'électrochimie

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

I.2.1 Potentiel de Nernst

L'électrolyte est par définition le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire. Si une électrode métallique est plongée dans un bain contenant un de ses sels (ions), un échange électronique peut s'établir entre les atomes appartenant à l'électrode et celles des ions contenus dans l'électrolyte.



Cette réaction traduit un équilibre électrochimique. La relation de Nernst [1], détermine le potentiel d'équilibre E_{eq} du métal dans l'électrolyte:

$$E_{\text{eq}} = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^{n+}} \quad (\text{I.2})$$

Avec

E_0 : le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode normale à hydrogène (V/ENH).

$a_{\text{M}^{n+}}$: L'activité de l'ion M^{n+} .

z : le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction.

F: la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹).

T: la température absolue (K).

R: la constante des gaz parfaits (8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹).

Lorsque l'électrode est polarisée de manière à engendrer une réaction, elle prend alors un potentiel E_I différent de son potentiel d'équilibre E_{eq} . La réaction (I.1) se déplace dans le sens direct s'il s'agit d'une réduction, et dans le sens inverse pour une oxydation. On définit ainsi une surtension d'électrode η :

$$\eta = E_I - E_{eq} \quad (I.3)$$

I.2.2 Cinétique électrochimique

La cinétique d'une réaction électrochimique nécessite l'échange à l'électrode de n Faraday par mole d'espèces Ox ou Red (consommée ou produite). Le nombre de moles de substances électroactives transformées à une électrode est exprimé par la loi de Faraday:

$$n_{Ai} = \frac{Q}{zF} \quad (I.5)$$

Avec Q la charge électrique totale transférée pour cette transformation, z le nombre d'électrons par mole de produit formé. Le courant électrique qui traverse l'interface électrochimique traduit, à chacune des deux électrodes, la vitesse du processus électrochimique. En effet, la dérivation de la loi de Faraday par rapport au temps t (équation I.5) nous donne:

$$\frac{dn_{ox}}{dt} = - \frac{dn_{Red}}{dt} = \frac{I}{zF} \quad (I.6)$$

L'intensité du courant et la vitesse de la réaction redox sont proportionnelles. Par convention, le signe de courant positif correspond à l'oxydation et le courant négatif correspond à la réduction. La caractéristique essentielle des processus électrochimiques réside dans la variation de la vitesse en fonction du potentiel E (ou la surtension) de l'électrode, exprimée par la courbe courant-potentiel (Fig. I.1).

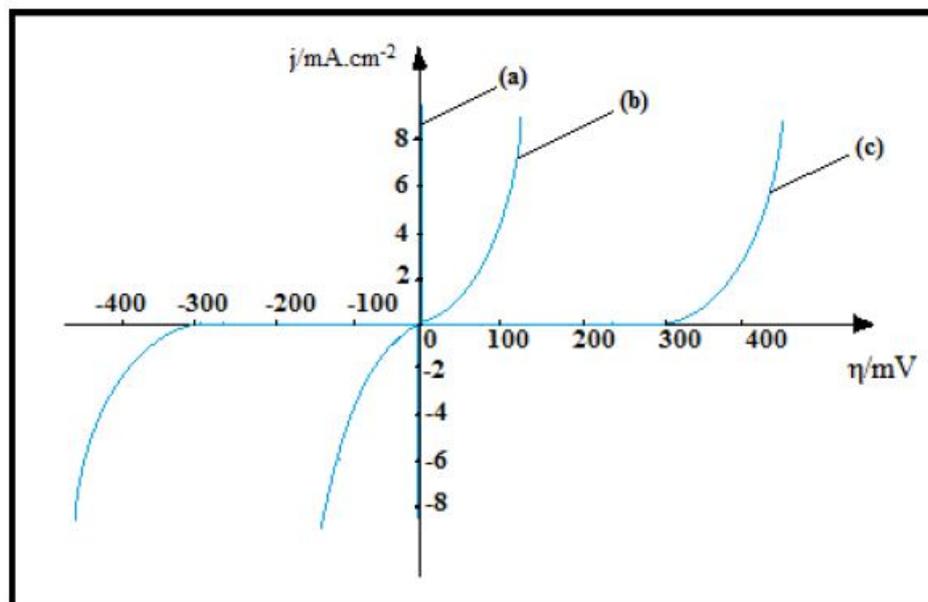


Figure I.1: Variation de la vitesse de réaction électrochimique (transfert simple) avec la surtension d'électrode : cas d'un système (a) et (b) rapide réversible, (c) lent quasi-irréversible.

L'expression de la densité de courant i en fonction de la surtension η peut se mettre sous la forme suivante, appelée relation de Butler-Volmer, où i_{eq} est la densité de courant d'échange au potentiel d'équilibre ($\eta = 0$)

$$i = i_{eq} \left[\frac{[Red]}{[Red]_0} \exp\left(\frac{\alpha_a z F}{RT} \eta\right) - \frac{[Ox]}{[Ox]_0} \exp\left(-\frac{\alpha_c z F}{RT} \eta\right) \right] \quad (I.7)$$

Avec α_a et α_c sont les coefficients de charge à l'anode et à la cathode, respectivement [2].

I.2.3 Différentes étapes du processus électrochimique

L'origine de la surtension doit être recherchée dans le mécanisme de transformation électrochimique. Cette dernière est la résultante d'une série d'étapes consécutives, la vitesse du processus global étant alors celle de la transformation la plus lente, appelée étape cinétiquement déterminante. Le schéma de la figure (I.2) illustre la complexité du phénomène.

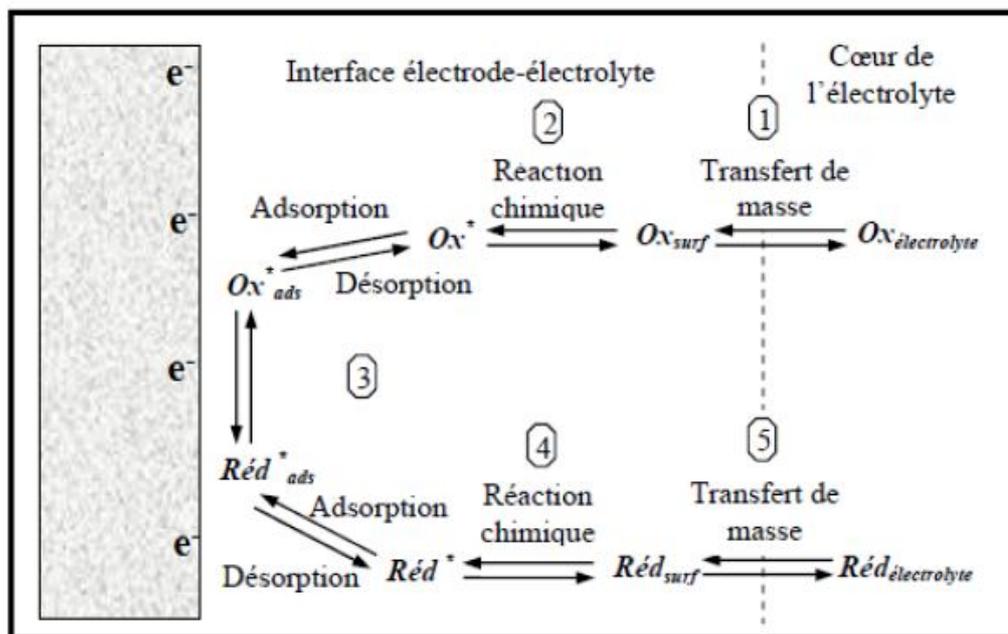


Figure I.2 : description des différentes étapes du processus électrochimique au niveau d'une électrode [3].

Selon la nature de chacune des étapes du processus, on distingue différents types de surtension, chacune d'elles participant à la surtension globale:

1. La première étape consiste en le transfert de la matière électroactive, O_x , vers la surface de l'électrode; à cette première étape correspond une surtension dite de transfert de masse des réactifs, $\eta_{r.t.m.}$
2. Lors de la deuxième étape, l'espèce électroactive subit une désolvatation ou une décomplexation éventuelle ; il y correspond une surtension chimique, $\eta_{r.chim.}$, qui, dans bien des cas, est négligeable.
3. L'étape électrochimique comprend alors, en général, plusieurs sous-étapes souvent difficilement identifiables de manière isolée, à savoir: l'adsorption sur l'électrode de l'entité qui va participer au transfert de charge, le transfert d'électrons proprement dit avec les modifications moléculaires que cela implique, les réarrangements qui peuvent éventuellement suivre le transfert de charge (ex.: cristallisation lors du dépôt de métaux) et la désorption du produit de la réaction électrochimique. A cette étape, particulièrement complexe, est associée la surtension de transfert de charge, $\eta_{tc.}$

4. La réaction éventuelle des produits de la réaction électrochimique constitue la quatrième étape; elle induit une surtension chimique, $\eta_{p.chim}$.

5. La dernière étape consiste enfin au transfert de masse du produit depuis l'interface vers le cœur de l'électrolyte, à laquelle est associée une surtension de transfert de masse des produits, $\eta_{p.tm}$. Dans le cas d'une formation de gaz à l'électrode, cette surtension peut résulter de l'accrochage éventuel des bulles de gaz à l'interface.

Une ou plusieurs de ces étapes sont nécessairement déterminantes de la vitesse et limitent donc l'amplitude du courant.

I.3 Mécanismes de l'électrodéposition

I.3.1 Transport de masse

Dans ce processus, les substances consommées ou produites durant la réaction à l'électrode sont transportées de l'électrolyte vers la surface de l'électrode ou de la surface vers l'électrolyte. Le transport des ions en solution peut résulter de

1. La diffusion qui est un déplacement d'espèces chargés ou non sous l'effet d'un gradient de concentration.
2. La migration qui est un transport d'espèces chargées, créé par un gradient de potentiel électrique.
3. La convection est un déplacement forcé ou naturel de fluide [4,5].

I.3.2 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 DerWaals (longue portée) 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 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 [6,7]. Il 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 désolvatent et se déchargent. Ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin. Les partisans de la méthode de Bockris estiment ainsi la mobilité de l'adion supérieure à celle de l'adotome. Une autre théorie considère que la désolvatation et la

décharge des adions ont lieu avant la diffusion superficielle. La figure I.3 résume les différentes étapes du transfert de charge suivant le modèle de Bockris.

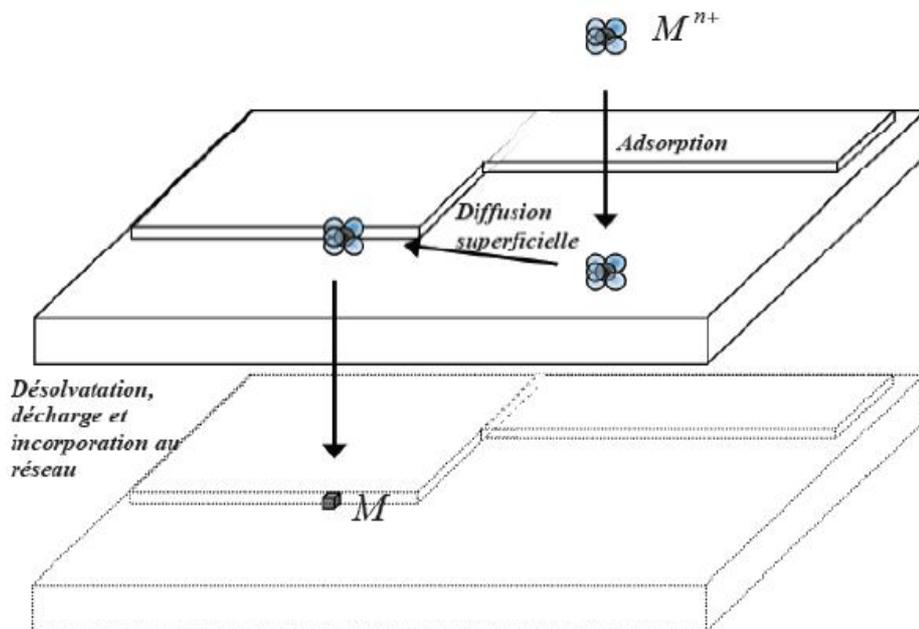


Figure I.3: Différentes étapes du transfert de charge.

I.3.3 Cristallisation

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 nucléation (germination), le dépôt sera constitué de petits cristaux.

I.3.4 Autres réactions intervenant lors du processus à l'électrode

Le transfert de charge et le transport de matière ne sont pas les seules étapes déterminantes de la cinétique électrochimique, il vient par fois de rencontrer des réactions chimiques qui se déroulent à la surface de l'électrode et qui peuvent influencer la vitesse de la réaction comme exemple la déposition électrochimique à partir d'un ion complexé.

I.4 Aspects généraux de l'électrocristallisation des métaux

L'électrocristallisation est due à un transfert de charge entre un cation métallique, le plus souvent solvaté, et un substrat conducteur. Les autres ions ou molécules présents dans la solution, susceptibles de s'adsorber sur le substrat, font de l'électrocristallisation un processus complexe qui fait intervenir un grand nombre de paramètres. Le processus

d'électrocrystallisation est fonction d'un certain nombre de variables dont les principales sont présentées sur le schéma suivant [8]:

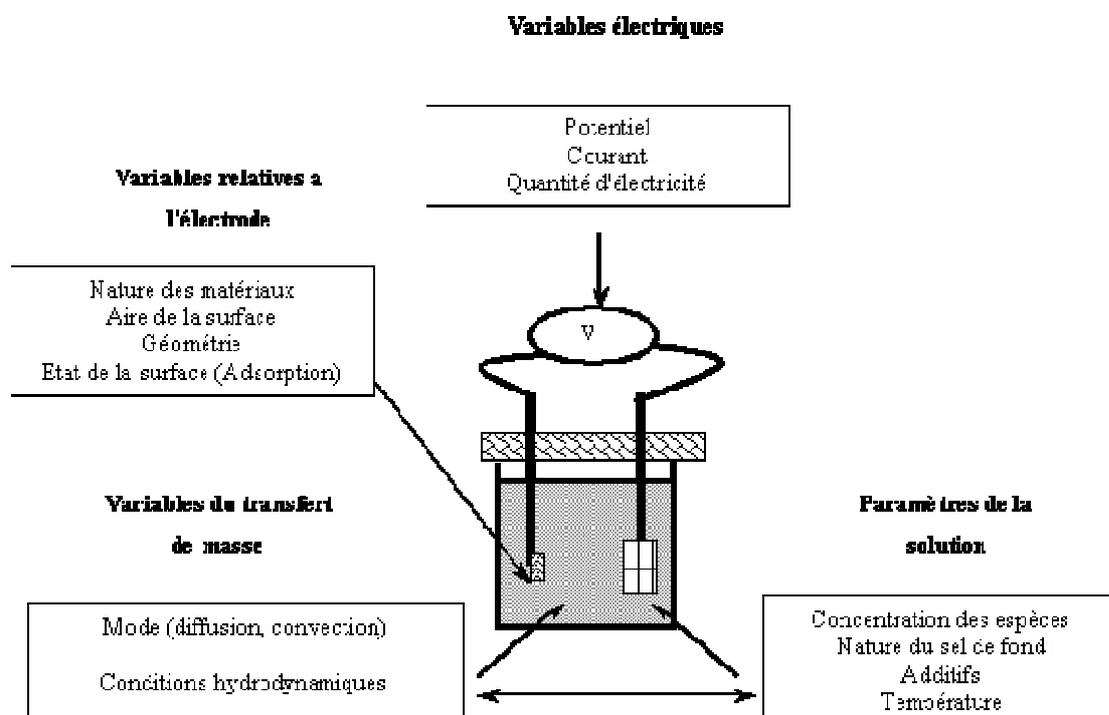


Figure I.4: Principales variables du processus d'électrocrystallisation.

I.5 Nucléation et croissance électrochimique

I.5.1 Etude des premières étapes des dépôts métalliques

Les recherches fondamentales sont menées par des études avec des électrolytes spécifiques visant à analyser les mécanismes de réduction des espèces métalliques à la surface de l'électrode en fonction de sa structure cristalline, en fonction de la nature des espèces électroactives ou non électroactives qui s'adsorbent et jouent un rôle sur les mécanismes de nucléation et de croissance cristalline.

Sur la figure suivante sont rappelées les deux grandes étapes conduisant à la production d'une phase métallique à partir d'une phase liquide (processus électrochimique de réduction avec un dépôt métallique cristallisé):

□ L'étape de transfert de charge, avec formation des adatoms (espèces adsorbées):



□ La diffusion superficielle des adatoms: les espèces adsorbées peuvent diffuser sur la surface d'électrode avant de trouver un site d'insertion (croissance) ou créer un nouveau germe (nucléation).



La germination (croissance) peut s'effectuer à travers la formation de germes bidimensionnels, tridimensionnels ou par un mécanisme mixte.

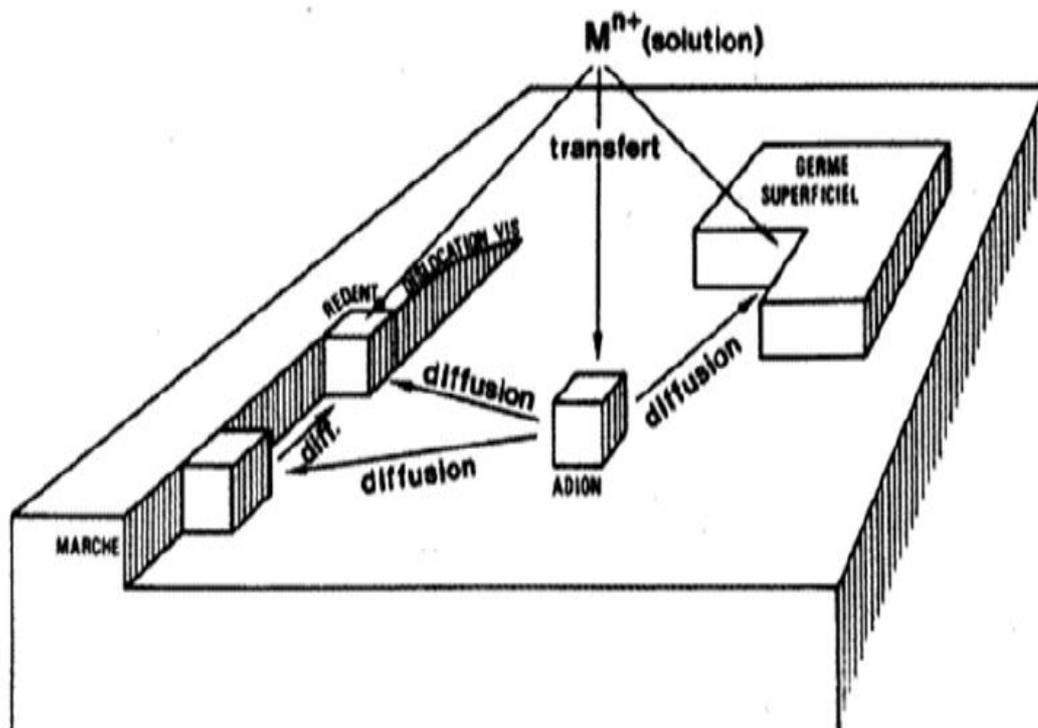


Figure I.5: Processus de dépôt cathodique d'un métal (électrocrystallisation).

I.5.2 Mécanismes de nucléation électrochimique

La loi de vitesse de la croissance tridimensionnelle (3D) durant la déposition électrochimique dépend du mécanisme de nucléation et de croissance. Les modèles pour la déposition électrochimique sur un substrat admettent que la nucléation se produit à la surface dans certains sites spécifiques [9] et le mécanisme de nucléation est généralement décrit par deux types:

I.5.2.1 Nucléation progressive

Lorsque la vitesse de nucléation est faible, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps; la nucléation est dite progressive. L'analyse électrochimique de la nucléation des métaux peut être déterminée expérimentalement par chronoampérométrie (analyse des densités des courants) [10].

Pour une nucléation progressive (Fig. I.6) :

$$\frac{i}{i_{\max}^2} = 1.2254 \left(\frac{t_{\max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{\max}^2} \right) \right]^2 \quad (\text{I.10})$$

Cependant, le coefficient de diffusion d'ion métallique, D , peut être obtenu par le produit $i_{\max}^2 \cdot t_{\max}$ [11,12]. Pour une nucléation progressive :

$$D = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.2598(zFc)^2} \quad (\text{I.11})$$

I.5.2.2 Nucléation instantanée

Lorsque la vitesse de nucléation est grande, tous les sites actifs de nucléation de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt : on parle alors de nucléation instantanée.

Pour une nucléation instantanée (Fig. I.6) :

$$\frac{i}{i_{\max}^2} = 1.9542 \left(\frac{t_{\max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-1.2564 \frac{t}{t_{\max}} \right) \right]^2 \quad (\text{I.12})$$

Pour une nucléation instantanée :

$$D = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.1629(zFc)^2} \quad (\text{I.13})$$

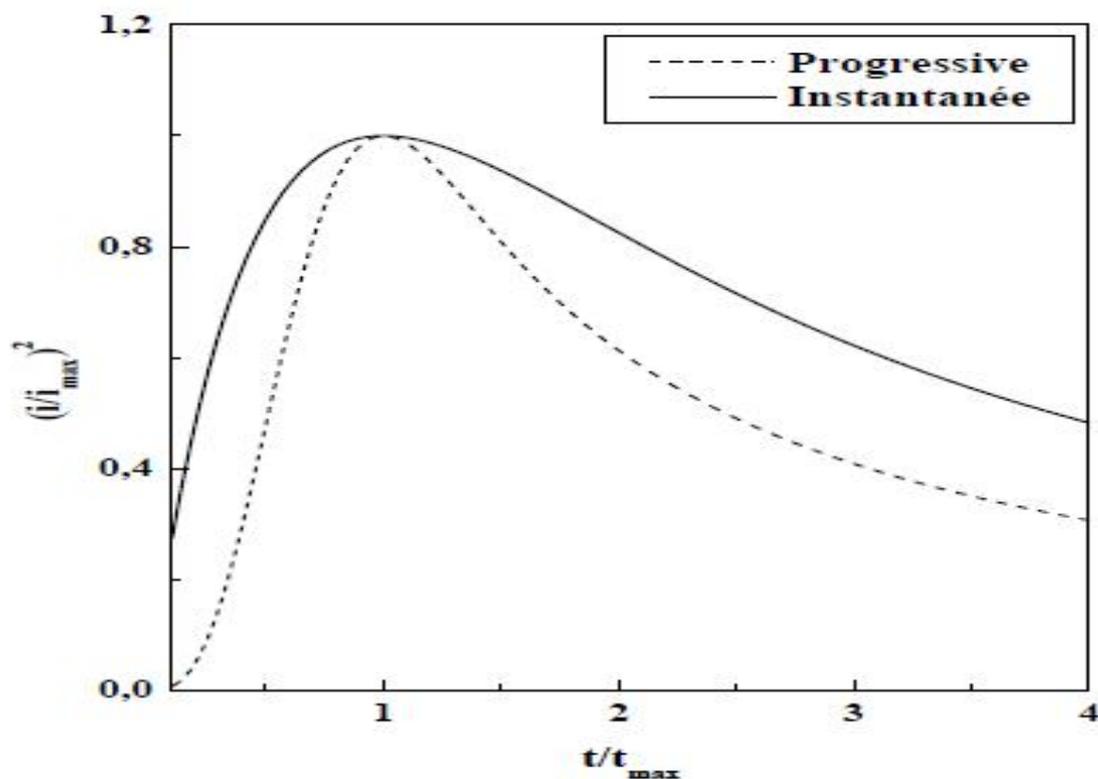


Figure I.6: Courbes sans dimensions (i^2/i_{\max}^2) en fonction de (t/t_{\max}) obtenues pour une nucléation instantanée (trait plein), et dans le cas d'une nucléation progressive (trait pointillé).

I.5.3 Croissance électrochimique

I.5.3.1 Définition

En général, la croissance est définie comme l'augmentation des dimensions d'un corps. Dans le domaine des couches minces, la croissance est simplement l'augmentation de la quantité (de l'épaisseur) d'un matériau déposé sur une surface. La croissance est un phénomène complexe qui fait intervenir des processus cinétiques et thermodynamiques.

La loi de Nernst, nous permet de distinguer deux domaines de potentiel (Fig. I.7) en supposant qu'il n'y a, ni formation d'alliage, ni interdiffusion:

- 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 Under Potential Deposition (UPD).

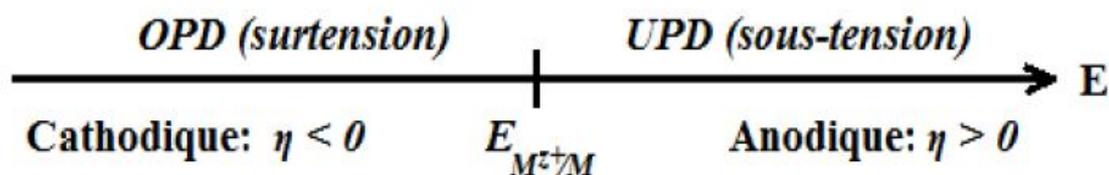


Figure I.7: Définition des régimes surtension et sous-tension.

I.5.3.2 Modes de croissances

Lors de l'électrocrystallisation d'un métal M sur un substrat étranger on a en premier lieu la formation de M (adatome) [13]. Les énergies d'interactions adatome-adatome (M-M) Ψ_{M-M} et adatome-substrat (M-S) Ψ_{M-S} et aussi le désaccord paramétrique f (ou désaccord de maille) entre la couche déposée et le substrat sont les paramètres déterminants du mode de croissance.

$$f = \frac{a_d - a_s}{a_s}$$

Où a_s et a_d sont respectivement les paramètres de maille en volume des phases stables du substrat et du dépôt.

Les modes de la croissance peuvent être énoncés comme suit:

a - Croissance 3D ou Volmer-Weber

Pendant la croissance tridimensionnelle (3D) ou croissance Volmer-Weber, de petits germes sont formés directement sur la surface qui vont croître pour former des îlots qui coalescent ensuite pour former une couche mince continue [14] (Fig. I.8). Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat ($\Psi_{M_{ad}-S} \ll \Psi_{M_{ad}-M}$). Dans ce cas, seul un dépôt en surtension OPD est possible ($\eta = E - E_{M/M}^{z+} < 0$) et la croissance ne dépend pas de facteur de désaccord paramétrique (f).

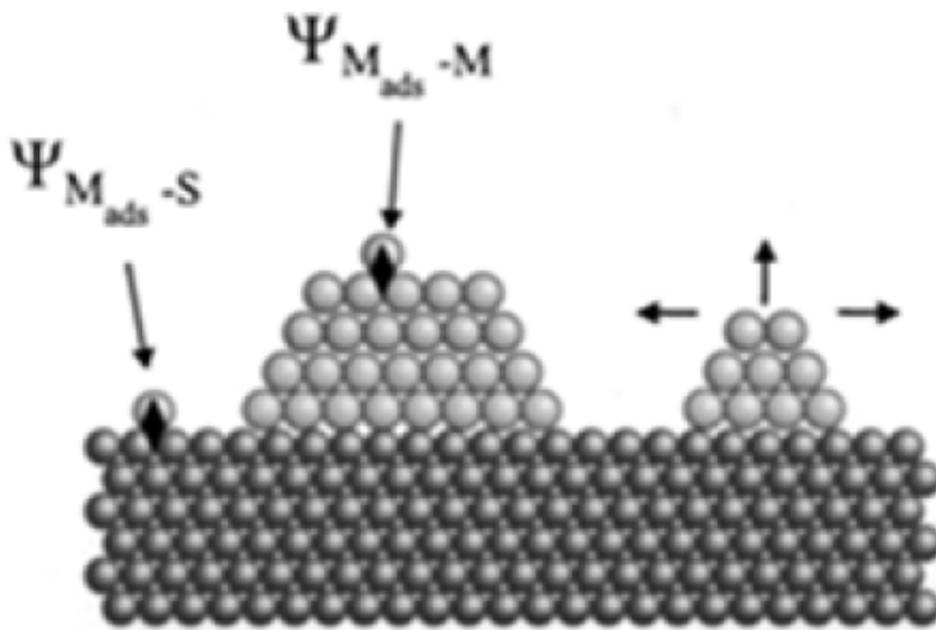


Figure I.8: Mode de croissance "Volmer-Weber"[15] (ou formation d'îlots 3D).

b - Croissance 2D ou Frank-van Der Merwe

La croissance bidimensionnelle (2D) couche par couche, ou croissance Frank-van der Merwe (Fig. I.9) est favorisée, lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche mince et le substrat et f est petit:

$$(\Psi_{Mad-S} \gg \Psi_{Mad-M})$$

Dans ce cas, une ou plusieurs monocouches de M peut être déposée dans la gamme UPD ($\eta = E - E_{M/M}^{z+} > 0$).

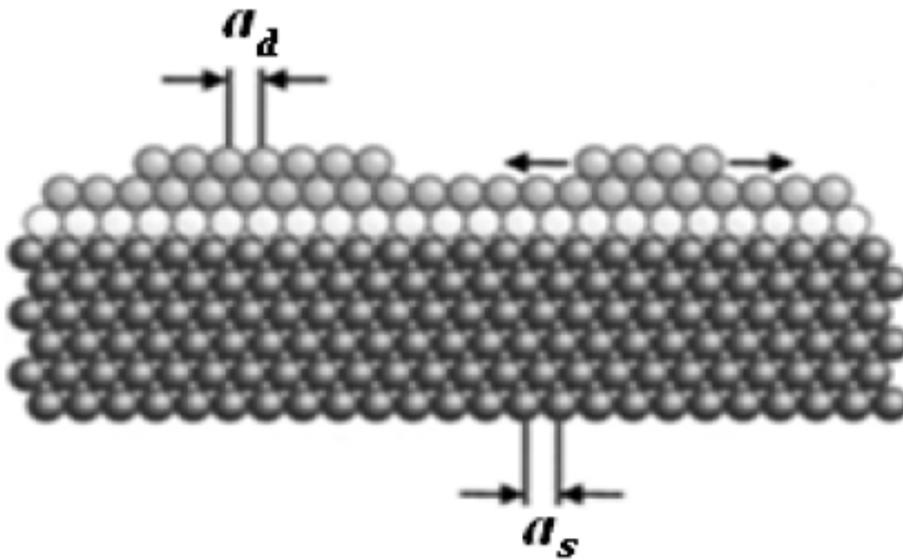


Figure I. 9: Mode de croissance "Frank-van der Merwe"[16] (formation couche par couche ou 2D)

c - Croissance mixte ou Stranski-Krastanov

Le troisième mode de croissance, nommé Stranski-Krastanov (SK), est une combinaison des deux modes précédents: après un début de croissance couche par couche, on observe un changement lorsque la formation d'îlots devient énergétiquement favorable (fig. I.10).

Cette transition d'un mode de croissance 2D vers 3D n'est pas encore complètement comprise. Les prédictions du mode de croissance sont délicates car l'énergie d'interface est mal connue, de plus l'énergie libre de l'adsorbat est généralement fixée à l'énergie libre des matériaux massifs correspondants et f grand.

$$(\Psi_{\text{Mad-S}} \gg \Psi_{\text{Mad-M}})$$

Dans ce cas, une ou plusieurs monocouches de M peut être déposée dans la gamme UPD ($\eta = E - E_{\text{M/M}^+} > 0$).

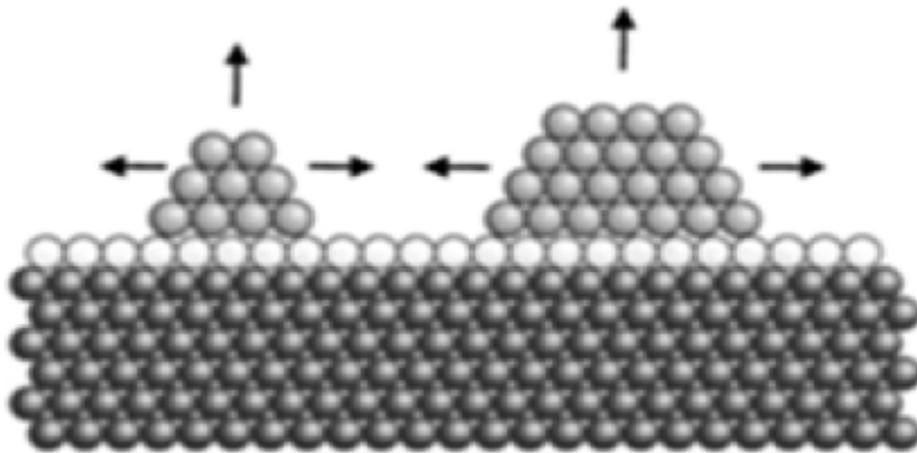


Figure I. 10: Mode de croissance "Stranski-Krastanov"[17] (Formation d'îlots 3D précédé par une couche 2D).

I.6 Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition

La structure du dépôt dépend de la nature du bain, de la nature du métal de base et la nature du substrat à déposer.

I.6.1 Nature du métal à déposer

La structure d'un dépôt dépend du métal et des conditions d'électrolyse. Andropov classe les métaux en trois groupes suivant La structure, leur attitude à donner des dépôts plus au moins fin [18].

-Le premier groupe correspond aux métaux qui se déposent avec de très faible surtension et des densités de courant élevé donnent des dépôts grossiers, citons: Ag, Pb, Sn, Hg.

-Le second correspond aux métaux qui donnent des dépôts grossiers mais compacts : Cu, Zn, Cd [19].

-Le troisième est celui qui donne des dépôts très fin: Fe, Co, Ni.

-Les dépôts du troisième groupe s'accompagnent d'une surtension importante et il est indispensable de considérer la décharge simultanée de l'hydrogène et la théorie du blocage des centres actifs.

I.6.2 Nature du substrat

Le métal de base conditionne en partie le choix du dépôt. Une fois choisi il faut que l'adhérence soit le meilleur possible, et pour cela, il est nécessaire d'éviter toute interposition de substance étrangère [18].

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

I.6.3 Composition de l'électrolyte

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

a - Espèces électroactives

Ce sont les espèces qui participent à la réaction de transfert de charges à la Cathode, c'est-à-dire au niveau de la pièce. Elles sont déterminées par la nature du dépôt à obtenir. Pour avoir une structure fine, on est tenu de respecter deux situations apparemment contradictoires.

-Utiliser des bains qui ont des concentrations élevées d'ions du métal à déposer. En effet, de telles formulations conduisent à des résultats plus reproductibles et des densités de courants plus élevées, donc des vitesses accrues.

Au contraire, une faible concentration entraîne une mauvaise répartition des lignes de courants et un développement de l'édifice cristallin soumis à des mouvements de convection.

-Disposer d'une faible concentration de l'espèce électro-réductible (libre) dans le catholyte, ce qui favorise une structure fine.

L'idéal serait d'avoir peu d'ions électro-actifs libres en solution et de disposer en même temps de beaucoup de molécules non dissociées, servant de réservoirs d'ions, aptes à compenser l'appauvrissement de ceux –ci en cours d'électrolyse par dissociation.

Il est possible d'y parvenir grâce à l'utilisation de complexe, et dans certaines mesures d'anion commun pour les formulations à base de sels simples

b - Espèces non électroactives

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

c - Anions associés

On rencontre les anions associés : dans les bains de sels minéraux simples et complexe. Dans les bains de sels organiques complexes : par exemples les alkyls-sulfonates qui sont les sels

de l'acide sulfurique dans lesquels un hydrogène à été remplacé par un radical organique R, les amines composés, les gluconates et les cyanures

d - Anions étrangers

En connaît l'heureuse influence dépolarisante des ions chlores sur les anodes dans les bains de nicklage. Ils réduisent la vitesse de dépôt dans un bain de chromage: se sont alors les impuretés Les anions peuvent être des catalyseurs des échanges et agir par adsorption compétitive à la surface, avec exclusion par exemple de substances à actions inhibitrices, ou bien comme destructeurs des couches, ils ont éventuellement une action complexant. L'ion qui se décharge n'est pas en réalité une entité, mais un complexe solvaté, dont la nature et le degré de solvation dépendent de la nature des anions présents.

e - Cations

En solutions certains cations tels que: le potassium, le sodium ne sont pas électroréductibles. D'autre non réductibles peuvent le devenir selon les circonstances.

I.6.4 pH de la solution

La des ions hydrogène joue un rôle important lors d'électrodéposition des métaux, surtout ceux qui se déposent aux potentiels très électronégatifs. Dans ces conditions, le dégagement d'hydrogène est important, par conséquent, le rendement de courant diminue.

Elle influe, énormément, sur le processus cathodique. Selon [20] la polarisation augmente avec la diminution des pH. Aux valeurs bases de pH la structure est plus fine. Les auteurs l'expliquent par le pouvoir inhibiteur de l'hydrogène adsorbé sur la surface d'électrode. Ainsi, plus l'acidité du milieu est grande plus le rendement de courant est petit.

Le dégagement d'hydrogène influe, non seulement, sur le rendement de courant mais, aussi, sur la structure et les propriétés physico-chimiques des dépôts.

La formation de gaz d'hydrogène, peut entraîner des conséquences néfastes [21]

-Des piqûres dues à une absence de dépôt à l'endroit et pendant tout le temps ou la bulle d'hydrogène reste accrochée à la surface.

-Une alcalinisation du catholyte, donc une élévation du pH avec production éventuelle d'hydroxydes métallique, de dépôt poreux, etc. Autant dire que dans ces conditions l'épaisseur de dépôt est nulle.

I.6.5 Température

L'intérêt d'une élévation de température est donc d'accroître le maximum admissible de densités de courant. En effet, elle augmente aussi bien les vitesses de réactions

électrochimiques que celle de diffusion. Ce qui permet l'élaboration de solutions plus concentrées. Dans le cas où le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, le rendement faradique pourrait être modifié. L'élévation de la température a ses limites dont la principale est bien, entendue, l'ébullition de la solution.

Certains bains peuvent, à une température pas trop élevée, se décomposer. Certains autres, qui contiennent des agents organiques, ne supportent pas les températures supérieures à 35°C. Il faut même prévoir de les refroidir lorsqu'ils s'échauffent par effet joule, ce qui se produit, parfois, l'été lors du travail au tonneau [22]. Selon [23] le grand intérêt d'élévation de température est essentiellement d'élever les vitesses des dépôts.

I.6.6 Agitation

Ce facteur favorise les échanges entre le catholyte et le sein de la solution; il permet, au niveau des électrodes, l'influence de la diffusion et aussi, dans la plupart des cas, d'accroître les densités de courant; son action est donc de ce point de vue similaire à celle de la température. Entre autre, elle provoque le décollement des bulles d'hydrogène qui se forme, éventuellement, en cours d'électrolyse et qui sont la cause des piqûres. On distingue deux modes d'agitation :

-Agitation des pièces: la barre cathodique possède un mouvement de va et vient.

-Agitation de l'électrolyte;

-Par air comprimé (sauf dans les bains qui contiennent des tensioactifs et dans ceux susceptibles de se carbonatiser).

-Par de minimiser circulation du bain (grâce à des jets d'électrolyse; il est possible d'atteindre des densités de courants très élevée : supérieures à 10A/dm² [22,24]

I.6.7 Densité de courant

Lors de l'électrodéposition, la densité de courant influe sur la structure des dépôts. Aux basses valeurs, les variations de concentration près de l'électrode n'ont aucune incidence sur le processus d'électrodéposition, la croissance de germes cristallins à lieu plus facilement. Et les dépôts sont obtenus sous formes de gros cristaux. Aux grandes valeurs, les variations près de la cathode deviennent tellement sensibles que la concentration des ions métalliques s'annule à la surface de l'électrode créant de nouveau centre de cristallisation.

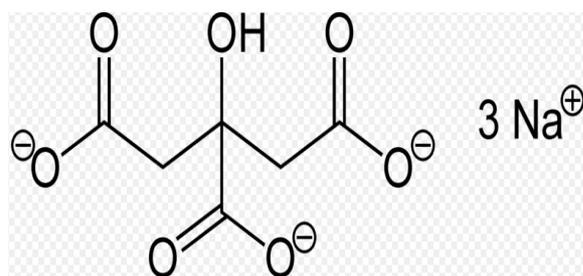
La structure cristalline fine du dépôt apparaisse lors de l'augmentation de la densité de courant [22]. Cependant au-delà de la valeur que possède cette augmentation on atteint le courant limite de diffusion et le dépôt obtenu et sous forme de poudre ou dendrite car il y a croissance

accélérée sur les sites bien déterminés, sur lesquels le courant se répartit d'une façon non uniforme. Par conséquent le rendement de courant chute puisque le potentiel se déplace vers les valeurs de dégagement d'hydrogène et apparition d'hydroxyde par suite d'appauvrissement en ions d'hydrogène.

L'accumulation d'hydroxyde à la cathode peut être la cause d'empoisonnement du dépôt cathodique, ce qui favorise sa fragilisation et sa forte porosité. Lors d'électrodéposition, la densité de courant maximale doit être limitée à une valeur optimale dépendant des conditions d'électrolyse (concentration du sel d'un métal électrodéposés et d'autres sels, pH, température, agitation, etc....)

I.6.8 les complexants citrates

Le citrate de sodium, appelé aussi citrate trisodique, est soluble dans l'eau et peut être obtenu par un mélange de soude et d'acide citrique. Sa formule chimique brute est $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Il a une masse molaire de 258,06 g/mol, une densité de 1,7 g/cm³ et un point de fusion de 300 °C. Son nom IUPAC est Trisodium citrate Trisodium 2-hydroxypropane-1, 2, 3-tricarboxylate.



Le citrate de sodium se présente sous la forme d'une fine poudre blanche. Il est très efficace pour lutter contre l'acidité. Il est ainsi employé en tant qu'additif alimentaire dans différentes préparations (bonbons, gelées, boissons gazeuses...) pour en stabiliser l'acidité. Sur l'emballage, il est désigné sous la nomenclature E331.

Le citrate est l'un des additifs les plus utilisés dans la technique d'électrodépositions [25], car c'est un complexant pour de nombreux métaux tels que le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le fer et le tungstène [25,26-29]. Il est également signalé d'être un agent de stabilisation dans des bains galvaniques [29] et est largement utilisé dans l'électrodéposition des alliages [30-32]. En outre, le citrate peut former des espèces polymériques qui bloquent partiellement la surface de l'électrode, ce qui inhibe la réaction de dégagement d'hydrogène en augmentant le rendement des dépôts [33]. Généralement, les additifs sont ajoutés au bain à très petites

concentrations; leur présence dans l'électrolyte favorise la formation de revêtements lisses et brillants. L'activité spécifique d'un additif est généralement comprise en ce qui concerne son adsorption sur la surface de la cathode au cours de l'électrodéposition. Les molécules d'additifs adsorbés sur la surface de la cathode peuvent affecter l'énergie d'activation [34] et le taux de transfert de charge dans la réaction électrochimique et peut également influencer le mécanisme de l'électrocristallisation [35, 26]. En ce qui concerne l'électrodéposition de Co, des oxydes de cobalt ou d'alliages à base de cobalt à partir des bains de citrate ont été signalés dans la littérature. El Rehim et al. [36] ont rapporté un travail sur le dépôt de Co, sur de l'acier à partir de solutions des citrates ou d'acide citrique. Ils ont conclu que les espèces citrique provoquent une augmentation de la surtension du dépôt et que le rendement en courant peut atteindre des valeurs très élevées de (~88%), mais il n'y a pas d'informations concernant l'influence de l'espèce complexant présente dans ces solutions ou une analyse sur le mécanisme de l'électrodéposition. Kotsakis et al [37] a démontré que les ions citrates agissent comme ligand tridentate. Même en solution, avec les atomes d'oxygène des deux groupes carboxyliques et un atome d'oxygène du groupe hydroxyle en participant à la liaison métal.

I.6.8.1 Stabilité des ions de zinc en présence des citrates

La préparation des solutions stables est l'un des problèmes fondamentaux dans le développement de la méthode de déposition électrochimique des alliages. En solution aqueuse, les espèces Zn (II) solubles forment des complexes avec divers ligands des citrates (notés $\text{Cit}^{3-} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{-3}$), par exemple ZnH_2Cit^+ , ZnHCit , ZnCit^- et $(\text{Zn}(\text{Cit})_2)^{4-}$ [38]. La prédominance de ces espèces dépend du pH de la solution. Donc le pH affecte le processus d'électrodéposition des alliages de zinc.

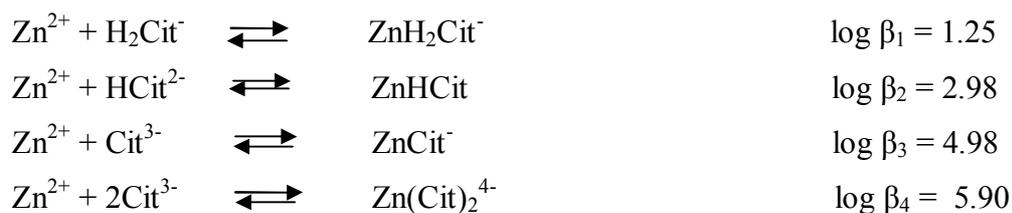
Les quantités totales des espèces Zn (II) et le citrate dans la solution électrolytique sont exprimées par les équations suivantes:

$$C_{\text{Zn}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnH}_2\text{Cit}^+] + [\text{ZnHCit}] + [\text{ZnCit}^-] + [\text{Zn}(\text{Cit})_2^{4-}] \quad (1)$$

et

$$C_{\text{Cit}} = [\text{H}_3\text{Cit}] + [\text{H}_2\text{Cit}^-] + [\text{HCit}^{2-}] + [\text{Cit}^{3-}] + [\text{ZnH}_2\text{Cit}^+] + [\text{ZnHCit}] + [\text{ZnCit}^-] + 2[\text{Zn}(\text{Cit})_2^{4-}] \quad (2)$$

La concentration de chaque espèce peut être calculée en utilisant les équations. (1) et (2), les valeurs de la constante de formation β des complexes Zn^{+2} -citrate (voir les équilibres ci-dessous), la constante de dissociation K de l'acide citrique.



La figure I.11 indique les résultats obtenus avec un bain de Zn(II) – citrate. Les espèces Zn^{2+} , ZnH_2Cit^+ , ZnHCit , $\text{Zn}(\text{Cit})_2^{4-}$ prédominent, respectivement, à pH de 0 à 2, à pH de 2 à 2.5, un pH de 2.5 à 2.8, et à un pH > 2.8. Comme la contribution de l'autre d'ions, par exemple ZnCit^- , est inférieure à 10% à un pH compris entre 0 et 8, il est supposé que cette espèce ne contribue pas au processus principal d'électrodéposition pour la réduction de Zn due à la formation de ZnCO .

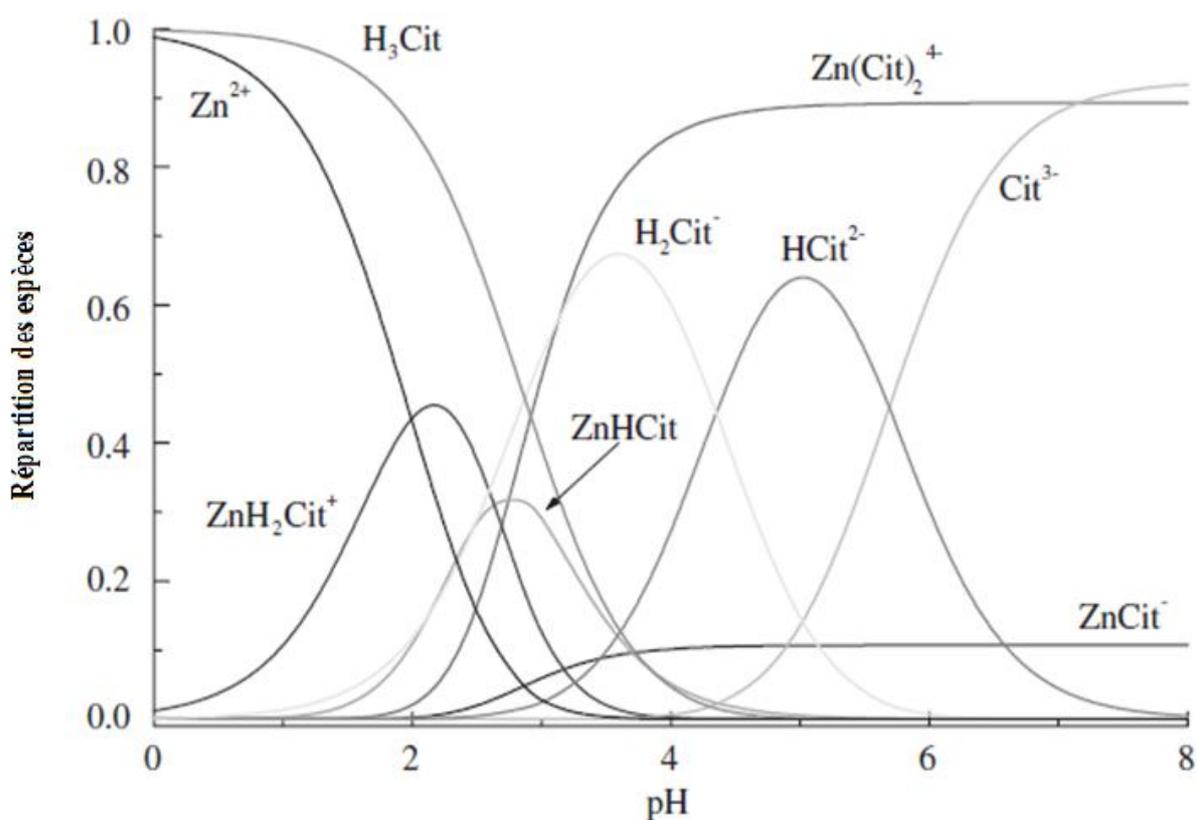


Figure I. 11: Répartition des espèces solubles dans le système de citrate de zinc en fonction du pH de la solution à la température ambiante [39].

I.6.8.2 Stabilité des ions de cobalt en présence des citrates.

Le cobalt et les ions citrates forment de nombreuses complexes dans des solutions aqueuses [40] et leur répartition varie également avec le pH et le rapport molaire métal / ligand dans le bain. Les espèces complexées de Co^{2+} avec les citrates peuvent être différentes, en fonction de la concentration de ces espèces, le pH et la force ionique.

Figure. I.12 montre la courbe de distribution pour le système aqueux Co^{2+} -citrate avec un rapport $[\text{Co}^{2+}] / [\text{citrate}]$ de 1. Ces courbes de distribution montrent la distribution des complexes formés en fonction du pH.

L'analyse des courbes révèle que lorsque le pH de la solution est de 4,8 l'espèce prédominante est $[\text{Co}(\text{cit})]^-$. Cependant, à pH 7,0, il s'agit essentiellement d'un mélange de deux espèces: $[\text{Co}(\text{cit})]^-$ et le complexe inactif $[\text{Co}_2(\text{CitH}_{-1})_2]^{4-}$. Cette dernière espèce est électrochimiquement inerte [41].

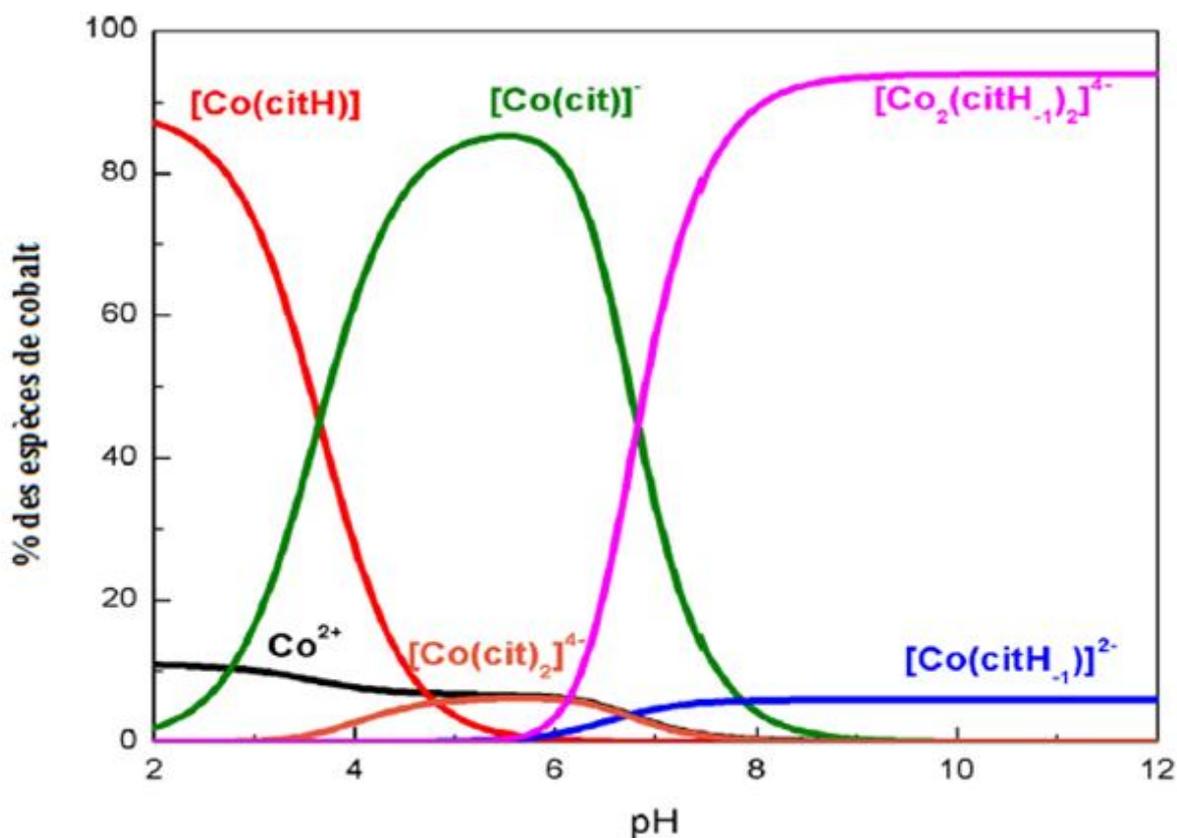


Figure I. 12: Répartition des espèces solubles dans le système de citrate de cobalt en fonction du pH de la solution à la température ambiante [42].

I.7 La codéposition

I.7.1 Principe de la codéposition

Dans le cas de la coélectrodéposition d'un alliage, la réduction des éléments se produit simultanément pour former l'alliage. L'activité de l'espèce réduite (Red) qui intervient dans la loi de Nernst est inférieure à 1, ainsi la valeur E_{eq} sera supérieure à celle qu'on peut calculer pour l'ion en solution, en présence du métal correspondant. Si les éléments déposés forment une solution solide et/ou un composé intermétallique, lors de l'électrodéposition des deux métaux, la déposition d'un métal peut dépolariser la réduction de l'autre métal. Cette dépolarisation n'étant pas calculable et la présence simultanée à l'interface de plusieurs espèces électrochimiques pouvant modifier la cinétique de la réaction d'électrode, il n'est pas possible de prévoir la composition de l'alliage à partir du dépôt de chaque espèce à l'état élémentaire. Le contrôle de la composition d'un alliage déposé électrolytiquement n'est possible qu'en déposant tous les éléments en régime de courant limite. Pour effectuer l'électrodéposition d'un alliage, deux conditions pratiques doivent être satisfaites

- Le rendement cathodique doit être suffisant, c'est-à-dire que le dépôt de l'alliage doit se faire dans un domaine de potentiels où les réactions parasites (réduction de l'eau et dégagement d'hydrogène) sont négligeables.
- Pour une solution donnée, les courbes de polarisation permettent de prévoir la codéposition de deux espèces. Sur la Figure I. 13, la courbe G correspond à la polarisation globale lors de la formation d'un codépôt. Les courbes A et B correspondent aux polarisations partielles de l'une ou de l'autre espèce (A ou B).

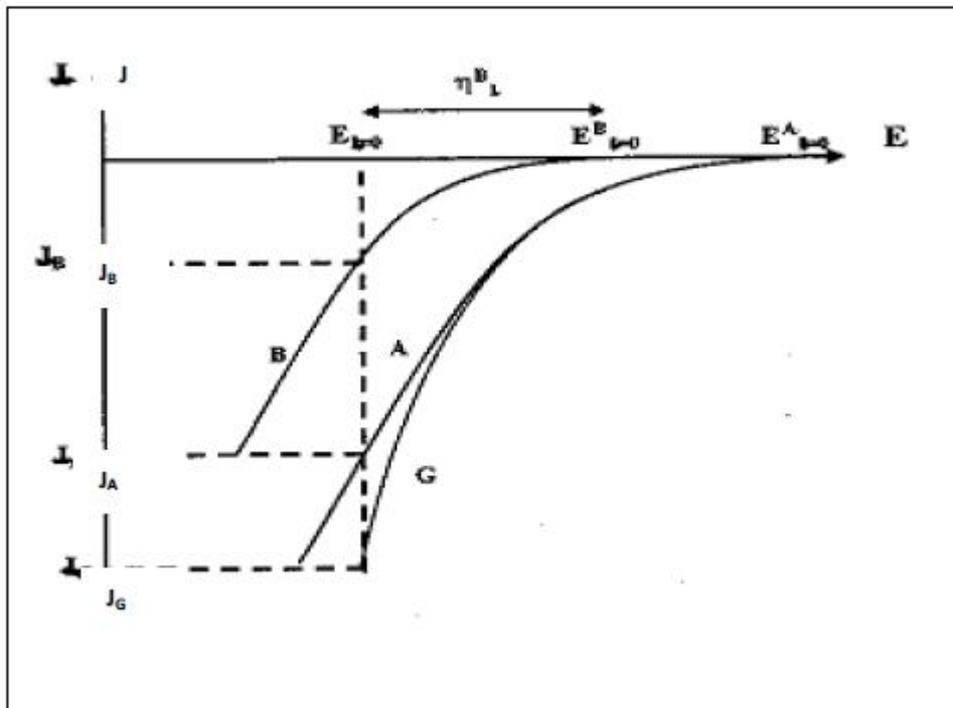


Figure I. 13: Courbes de polarisation cathodique pour trois électrolytes: A, électrolyte contenant le cation du métal le moins noble; B, électrolyte contenant le cation noble; G, l'électrolyte contenant les deux cations.

Si la tension est portée à une valeur intermédiaire entre celle de $E^B_{I=0}$ et $E^A_{I=0}$ seul le métal A se dépose. La codéposition apparaît lorsque la tension E est plus négative que la tension d'équilibre du constituant le moins noble. Les vitesses de décharge individuelles correspondent alors aux courants I_A et I_B . Par conséquent, pour obtenir un co-dépôt, il faut rapprocher les tensions de décharge, c'est-à-dire: Rapprocher les tensions d'équilibre des métaux en diminuant la concentration de l'espèce la plus noble dans l'électrolyte, ce qui permet d'abaisser sa potentielle thermodynamique. Néanmoins, l'effet de cette opération est relativement modeste :

59 mV pour une solution

- D'un ion bivalent dilué 100 fois à 25 °C. De plus, la concentration des ions ne peut pas être diminuée en dessous d'une certaine valeur sans nuire à la qualité du dépôt.
- Accroître la surtension du métal le plus positif.
- Diminuer la surtension du métal le plus négatif.

Pour accroître ou diminuer la surtension, il est possible d'utiliser des agents complexant qui permettent de réduire l'activité de l'ion libre à des valeurs très faibles.

L'agent complexant doit se combiner avec les ions du métal le plus noble, il est choisi de manière à ce que le dépôt du métal ne se fasse pas dans un domaine de potentiels où se produit le dégagement d'hydrogène ; c'est le cas de la codéposition du zinc avec le cuivre rendue possible en complexant l'ion Zn (II) et l'ion Cu (II) par l'ion cyanure (CN⁻). Un autre moyen de codéposition des alliages dont les constituants ont des potentiels standards éloignés est l'utilisation de courant pulsé.

I.7.2 Différents types de codéposition

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

a - Codéposition régulière

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

b - Codéposition irrégulière

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

c - Codéposition à l'équilibre

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

d - Codéposition anormale

Dans le cas de la codéposition anormale, l'élément le moins noble est déposé préférentiellement. Ce type de codéposition est rare et lié dans la plupart des cas à la

codéposition d'un élément du groupe du fer (fer, cobalt, nickel). C'est le cas des alliages ZnNi, ZnCo, CoFe...

e - Codéposition induite

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

I.7.3 Codéposition d'alliage Zn-Co

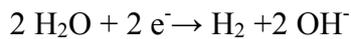
Les alliages de zinc avec le groupe de huit métaux (Ni, Co et Fe...) ont attiré beaucoup d'intérêt parce que ces alliages présentent de manière significative une résistance à la corrosion supérieure à celle du zinc pur et ont une possibilité de remplacer le revêtement de cadmium car il est toxique. L'électrodéposition de ces alliages est classée comme anormale par Brenner [43]. Le zinc qui est un métal moins noble ($E = -0,76$ V/ENH) que le cobalt ($E = -0,27$ V/ENH) va se déposer préférentiellement sur la cathode est très proche de celui de Co. Le Ni est électrochimiquement très similaire. Le potentiel de réduction standard de Ni ($-0,25$ V/ENH). Les dépôts électrolytiques de phases métalliques pures présentent des propriétés similaires, et les diagrammes de phases binaires de chaque métal avec Zn sont également similaires [44].

Les mécanismes de codéposition de zinc et de cobalt ne sont pas bien compris. Plusieurs suggestions ont été proposées pour expliquer cette codéposition anormale.

Le mécanisme de formation d'hydroxyde, hypothèse la plus utilisée actuellement a été avancée pour la première fois par Dahms [45], qui a étudié la codéposition des éléments du groupe du fer avec une électrode à mercure, dans des électrolytes avec et sans oxygène. A cause de la grande surtension de l'hydrogène sur le mercure, le pH de surface dépend essentiellement de la réduction de l'oxygène et de la formation des ions hydroxyde. Il a montré que la codéposition est normale dans un électrolyte sans oxygène, et que le comportement anormal n'est observé que quand l'oxygène y est présent. En dernier lieu, Dahms a proposé que l'augmentation du pH de surface via la réduction de l'oxygène, conduit à la formation de l'hydroxyde sur le métal le moins noble (Zn), qui s'adsorbe préférentiellement à la surface de l'électrode, bloquant la réduction du métal le plus noble (Co), mais jouant le rôle d'un intermédiaire dans la réduction du moins noble.

Dans les années suivantes, d'autres recherches ont été menées pour expliquer les phénomènes à l'origine de la codéposition anormale de du zinc et nickel. Higashi et al. [46] ont adopté le même mécanisme que Dahms et Croll [47], pour expliquer la codéposition anormale des alliages zinc-cobalt. Ils ont mesuré le pH près de l'électrode. Ils ont observé que l'augmentation du pH est suffisante pour la précipitation de $Zn(OH)_2$ qui inhibe la déposition de cobalt. Le même résultat est obtenu pour les alliages Zn-Ni [48] et Zn-Fe. Le mécanisme de formation de l'hydroxyde se résume comme suit :

Pendant l'électrodéposition, l'eau est réduite en H_2 gaz et en OH^- à la cathode



La concentration des ions OH^- à l'interface augmente par cette réaction, alors le pH à proximité de la cathode croît à son tour. Lorsque le pH augmente, un film d'hydroxyde $Zn(OH)_2$ est formé à la surface de la cathode. Le zinc est réduit à partir de ce composé. La présence de cet hydroxyde inhibe la réduction des ions Co^{2+} et H^+ , le zinc est alors déposé préférentiellement sur la cathode.

Cependant, la codéposition de l'alliage Zn-Co n'est pas anormale dans tous les cas, suite aux études effectuées, il ressort un certain nombre de paramètres communs (température, concentration, pH, etc.) qui peuvent influencer l'électrodéposition de Zn-Co. Une autre caractéristique du système Zn-Co est l'existence d'une densité de courant de transition qui change totalement le mécanisme de cette électrodéposition, en passant d'une codéposition normale pour des petites densités de courant à une codéposition anormale pour des grandes densités de courants.

A des densités de courant inférieures à $5 A \cdot m^{-2}$, les alliages Zn-Co montre une codéposition avec le cobalt qui se dépose préférentiellement. Par contre, à des densités de courant plus élevées que $6 A \cdot m^{-2}$, la de codéposition est anormale, c'est à dire une déposition préférentielle de Zn. Le rendement en courant pour le dépôt d'alliage Zn-Co est faible (environ 20%) dans la région de la codéposition normale, tandis qu'il est de 95% dans la région de codéposition anormale. En outre, dans la région de codépôt anormal, les courbes de polarisation partielles pour le dépôt de Co et l'évolution de H_2 ont été considérablement décalées dans le sens plus négatif par la coexistence des ions Zn^{2+} , ce qui suggère la formation d'une espèce d'inhibiteur qui résulte de la présence d'ions Zn^{2+} dans la zone de cathode [50].

Le dépôt des alliages Zn-Co des solutions de sulfates présente un comportement anormal [51]. Bien que le dépôt d'alliages Zn-Co à partir des solutions de chlorure est anormal, ses caractéristiques changent progressivement d'un dépôt anormal à normal avec l'augmentation

de la concentration d'ions chlorure dans la solution. En outre, le dépôt d'alliages Zn-Co à partir des solutions de zincate ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$) présente un comportement anormal, qui dépend de manière significative de la température de solution, l'agitation et l'additif [52 - 54].

I.7.4 Propriétés anticorrosives des dépôts Zn-Co

L'électrodéposition des revêtements d'alliage de zinc a gagné récemment un grand intérêt puisque ces alliages offrent une plus grande protection contre la corrosion que le zinc pur [55-58]. L'alliage de zinc est facilement élaboré avec plusieurs métaux nobles, la plupart du temps avec des métaux du groupe du fer (Ni, Co et Fe) [59 -64]. Pour la protection contre la corrosion, l'alliage a besoin d'une zone de faible surface soit avec une teneur élevée en Zn, qui est moins noble que l'acier (film sacrificiel), soit une forte teneur en Co ou Ni plus nobles que l'acier (film barrière). Si les alliages de zinc ont effectivement une grande quantité de zinc, ils peuvent toujours maintenir un potentiel suffisamment plus négatif que l'acier et offrir une meilleure protection contre la corrosion que le zinc seul [61].

Le dépôt de zinc joue, dans un premier temps, un rôle d'une protection physique. En effet, en fonction du milieu environnant, il forme différents types de produits de corrosion qui possèdent des propriétés intéressantes. En atmosphère sèche et à température ambiante, une très mince couche d'oxyde se forme rapidement. Dans l'air humide, c'est une couche de produits insolubles composés de carbonate de zinc (ZnCO_3) (dont la forme naturelle est la smithonite), d'hexahydroxydicarbonate de pentazinc ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) et de l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sous diverses formes allotropiques. Dans l'eau de mer, apparaissent des sels de zinc tels que la simonkolléite $\text{ZnCl}_2 \cdot 4(\text{ZnOH})_2$. Dans les trois milieux, les produits de corrosion forment une couche protectrice qui ralentit la dissolution du zinc. Ainsi, l'acier est isolé du milieu agressif par une couche de zinc et une couche de produits de corrosion. Un autre point important, en cas de mise à nu du substrat ferreux, le zinc peut, contrairement à un revêtement organique, colmater la blessure par la formation des ces oxydes.

Le zinc présente un potentiel électrochimique théorique inférieur par rapport au fer. En cas de contact entre les deux métaux, le zinc s'oxyde (anode sacrificielle) et le fer (cathode) se trouve protégé. Nous pouvons résumer les trois effets protecteurs du zinc par les schémas suivants:

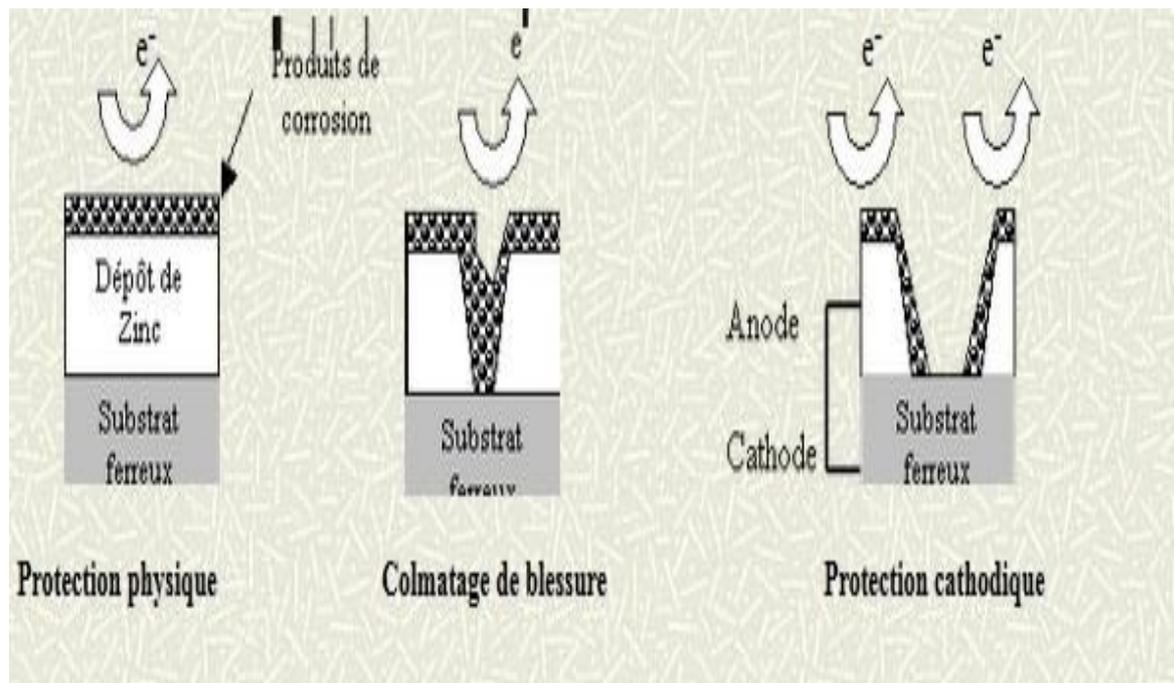
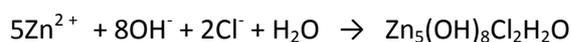


Figure I. 14: Différents aspects de la protection du zinc sur un substrat ferreux.

Il est indiqué dans la littérature que le produit principal de la corrosion pour tous les revêtements de zinc est de l'hydroxychlorure de zinc, $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ (ZHC) [58, 59, 64,65]. Selon le mécanisme de corrosion suggéré par Lambert [66], le zinc se dissout préférentiellement au début du processus de corrosion, offrant une protection galvanique de l'acier. Ceci, cependant, conduit à un enrichissement de l'alliage Zn-Co avec le composant plus noble (dézincification). Ce revêtement nouvellement formé agit comme une couche barrière de protection, ce qui réduit la vitesse de corrosion [63, 66, 67]. Ce mécanisme a été confirmé par Short et al. [67] pour les alliages Zn-Co contenant 1-10% Co. Il est connu que la présence de cobalt dans le revêtement de Zn-Co augmente la dissolution de zinc dans une solution de NaCl, ce qui provoque la réaction de l'ion métallique avec Cl pour former du hydroxychlorure de zinc (ZHC) selon la réaction suivante [68]:



Kirilova et al. [69] ont observé qu'un revêtement de zinc contenant une faible teneur en cobalt peut encore être considéré comme un revêtements sacrificiel, tandis que celui avec une quantité élevée en cobalt était plus noble que l'acier, jouant le rôle de barrière «anti-corrosion». En outre, Lima-Neto et al. [70] ont montré des résultats similaires pour un revêtement d'alliage Zn-Co avec 18% Co. Cependant, il n'y a pas de consensus dans la littérature concernant ce sujet. Lichušina et al. [71] ont montré que l'augmentation de pourcentage de Co de 15 - 18% dans les alliages Zn-Co produit des

revêtements avec une résistance à la corrosion environ trois fois plus élevés que les revêtements à faible teneur en cobalt (1-3 %). Alors que dans la plupart des travaux, la performance anticorrosion de l'alliage diminue avec l'élévation de % en Co [72, 73].

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à une présentation théorique du processus d'électrodéposition qui se fait selon des étapes élémentaires de cristallisation électrolytique conduisant à la réduction des espèces métalliques dissoutes, Me^{Z+} , en atomes métalliques, Me. Nous avons présenté les différents modes de croissance, mécanisme de Frank-Van der Merve (2D), mécanisme de Volmer-Weber (3D) et mécanisme de Stranski- Krastanov (2D suivie de 3D). Nous avons présenté dans ce chapitre, également, l'influence des différents facteurs sur l'électrodéposition, la codéposition des alliages Zn-Co et les propriétés anticorrosives des dépôts de ces alliages.

Dans le chapitre qui suit nous présenterons, les conditions de préparation de nos dépôts et les différentes techniques expérimentales d'analyses électrochimiques, et physico-chimiques.

Références

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie. Principes, Méthodes et Applications*, Masson, Paris. (1983).
- [2] B. Trémillon, *Electrochimie analytique et réaction en solution*, Tome 2, édition Masson, Paris. (1993).
- [3] J. Sarrazin, M. Verdaguer, *L'oxydoréduction Concepts et expériences*, édition Ellipses, Paris (1991).
- [4] M. Paunovic, M. Schlesinger, John Wiley, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, second edition (2006).
- [5] W.Plieth, *Electrochemistry for Materials Science*, Elsevier (2008).
- [6] J. Bockris, G.A. Razumney, *Fundamental aspects of electrocrystallization*, Plenum press, New-York. (1967) p27.
- [7] J. Bockris, B.E. Conway, *Electrochim. Acta.* **3** (1961) 340
- [8] A.J. Bard, R. Faulkner. *Electrochimie, Principes, méthodes et applications*, Masson, Paris. (1983).
- [9] L.T. Romankiw, T.A. Palumbo, *Electrodeposition Technology. Theory and Practice*, (1988) p13.
- [10] E. Garcia-Pastoriza, J. Mostany, B.R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* **441** (1998) 13.
- [11] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B.R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* **138** (1982) 225.
- [12] B.R. Scharifker, G. J. Hills, *Electrochim. Acta.* **28** (1983) 879.
- [13] W. Obrentov, I. Schmidt, W.J. Lorenz. *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993)
- [14] J. Briant, *Phénomène d'interface principes et modes d'action*, Edition TECHNIP Paris. (1989)
- [15] M. Volmer, *Kinetik Der Phasenbildung*, Steinkopf, Dresden (1939).
- [16] F.C. Frank, J.H van Der Merwe, *Proc. R. Soc. A***198** (1949) 205.
- [17] L. Krastanov, Stranski, Sitzber, *Akad. Wiss Wien, B* **146** (1938) 797.
- [18] C.Rochaix, *Electrochimie, thermodynamique-cinétique*. Edition Nathan (1996).
- [19] F.Alow Enheim, J. WILY, *Modern electroplating*, London. (1963).
- [20] L. Lacourcelle. *Galvano Organo-Traitement de surface*. (1989) 594.
- [21] L. Lacourcelle. *Galvano Organo-Traitement de surface*. (1989) 595.
- [22] A. Gedulc, *Metal finishing.* **480** (1976) 1009-1014.
- [23] L. Lacourcelle, *Techniques de l'ingénieur, M, (2-12)* (1990) 1591.

- [24] G. Corvee. *Galvano Organo*. **629** (1992).
- [25] E.J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 1672–1680.
- [26] M.C. Esteves, P.T.A. Sumodjo, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) C540–C545.
- [27] F.M. Takata, P.T.A. Sumodjo, *Electrochim. Acta.* **52** (2007) 6089–6096.
- [28] M. Donten, Z. Stojek, H. Cesiulis, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) C95–C98.
- [29] I. Tabakovic, S. Riemer, M. Sun, V.A. Vas’ko, M.T. Kief, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) C851–C860.
- [30] E. Gómez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* **517** (2001) 63–68.
- [31] V.V. Kuznetsov, Z.V. Bondarenko, T.V. Pshenichkina, N.V. Morozova, V.N. Kudryavtsev, *J. Electrochem.* **43** (2007) 349–354.
- [32] E. Gómez, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* **495** (2000) 19–26.
- [33] O. Berkh, L. Burstein, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi, *J. Electrochem. Soc.* **158** (2011) F85–F91.
- [34] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta.* **49** (2004) 4719–4732.
- [35] B. Scharifker, G.J. Hills, *Electrochim. Acta.* **28** (1983) 879–889.
- [36] S.S. Abd El Rehim, S.M. Abd El Wahaab, M.A.M. Ibrahim, M.M. Dankeria, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **73** (1998) 369–376.
- [37] N. Kotsakis, et al., *Inorg. Chem.* **42** (2003) 22–31.
- [38] M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, (Pergamon Press, Oxford (1966) pp. 560–571.
- [39] T. Ishizaki, T. Ohtomo, Y. Sakamoto, A. Fuwa. *Materials Transactions.* **45** (2) (2004) 277 - 280.
- [40] D. Wyrzykowski, L. Chmurzyński, *J. Therm. Anal. Calorim.* **102** (2009) 61–64.
- [41] I. Puigdomenech, *Medusa make Equilib. diagrams using Sophistic. algo-rithms.*, R. Inst. Technol. KTH, Stock. (2001).
- [42] A.C. Frank, P.T.A. Sumodjo, *Electrochim. Acta.* **132** (2014) 75–82.
- [43] D. E. Hall, *Plat. Surf. Finish.* **70** (1983) 59.
- [44] C. Karwas, T. Hepel. *J. Electrochem. Soc.* **136**. (6) (1989).
- [45] H. Dahms, *J. Electroanal. Soc.* **8** (1964) 5.
- [46] K. Higashi, H. Fukushima, V. Takayushi, T. Adaniya et K. Matsudo, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 2091.
- [47] H. Dahams et I.M. Croll, *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 771.
- [48] A. Shibuya, T. Kurimoto, *J. Met. Finish. Soc.* **33** (1983) 544.
- [49] T. Akiyama, H. Fukushima, *ISIJ Int.* **32** (1992) 787.

- [50] H. Nakano, S. Shibata, S. Arakawa, S. Oue , S. Kobayashi, ISIJ International. **53** (10) (2013) 1858–1863
- [51] H. Nakano, M. Matsuno, S. Oue, M. Yano, S. Kobayashi, H. Fukushima: J. Inst. Met. **69** (2005) 548.
- [52] M. Kume and T. Oki: J. Surf. Finish. Soc. **46** (1995) 822.
- [53] S. Rajendran, S. Bharathi, C. Krishna, T. Vasudaran, Plating Surf. Fini. **84** (1997) 53.
- [54] E. O. S. Carpenter, J. P. G. Farr: Trans. IMF. **76** (1998) 135.
- [55] I. H. Karahan, J. Mater. Sci. **42** (2007) 10160.
- [56] S. R. Rajagopalan, Met. Finish. **70** (1972) 52.
- [57] M. Pushpavanam, S. R. Natarajan, K. Balakrishnan, L. R. Sharma, J. Appl. Electrochem. **21** (1991) 642
- [58] M. H. Gharahcheshmeh, M. H. Sohi, Mater. Chem. Phys. **117** (2009) 414
- [59] R. Ramanauskas, R. Juskenas, A. Kalinichenko, L. F. Garfias-Mesias, J. Solid State Electrochem. **8** (2004) 416
- [60] C. N. Panagopoulos, D. A. Lagaris, P. C. Vatista, Mater. Chem. Phys. **126** (2011) 398
- [61] N. Boshkov, K. Petrov, S. Vitkova, S. Nemska, G. Raichevsky, Surf. Coat. Technol. **157** (2002) 171
- [62] J. B. Bajat, A. B. Petrović, M. D. Maksimović, J. Serb. Chem. Soc. **70** (2005) 1427
- [63] M. A. Pech-Canul, R. Ramanauskas, L. Maldonado, Electrochim. Acta. **42** (1997) 255
- [64] W. Kautek, M. Sahre, W. Paatsch, Electrochim. Acta. **39** (1994) 1151
- [65] R. Ramanauskas, L. Gudaviciute, L. Diaz-Ballote, P. Bartolo-Perez, P. Quintana, Surf. Coat. Technol. **140** (2001) 109
- [66] M. R. Lambert, G. R. Hart, H. E. Townsend, SAE Tech. Pap. Series No. 831817, Detroit, MI, 1983, p. 81.
- [67] N. R. Short, A. Abibsi, J. K. Dennis, Trans. Inst. Met. Finish. **67** (1989) 73
- [68] M.H. Gharahcheshmeh, M.H. Sohi. J. Appl. Electrochem. **40** (8) (2010) 1563-1570.
- [69] I. Kirilova, I. Ivanov , S.T. Rashkov. J. Appl. Electrochem.. **27** (12) (1997) 1380-1384.
- [70] P. N. Lima, A.N. Correia, R.P Colares, W.S Araujo. J. Braz. Chem. Soc. **18** (2007) 1164-1175.
- [71] S. Lichušina, A. Sudavičius, R. Juškėnas, D. Bučinskienė. Trans. Inst. Met. Finish. **86** (2008) 141-147.

[72] M.H Gharahcheshmeh, M.H Sohi. *Mater. Chem. Phys.* **117** (2009) 414-421.

[73] R. Fratesi, G. Roventi, C. Branca, S. Simoncini, *Surf. Coat. Technol.* **63** (1994) 97

Chapitre II

Dispositifs et techniques de caractérisation utilisées

Introduction

Ce second chapitre présente une description générale des différentes conditions et techniques expérimentales d'élaboration électrochimiques et des caractérisations structurale et morphologique de nos échantillons.

Pour commencer, nous sommes amenés à présenter d'abord le dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des dépôts, ensuite, une brève description des méthodes de caractérisation électrochimiques et physico-chimiques utilisées.

II.1 Dispositif expérimental

II.1.1 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est constituée d'une cellule en verre PYREX d'une capacité de 75 ml contenant un électrolyte (nous donnerons la composition plus tard) dans lequel plongent les trois électrodes utilisées (travail, auxiliaire et référence) comme illustré dans la figure II.1. Cette cellule est munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à quatre orifices permettant le passage des trois électrodes ainsi que le tube d'arrivée de gaz (azote, oxygène...).

II.1.2 Electrodes

Nous avons utilisé trois électrodes:

a - L'électrode de référence (ER) est au calomel saturé (ECS: $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCL}$). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) à température 25°C est égal à 0.244 V/ENH.

b - L'électrode auxiliaire (contre électrode) Elle est en général en métal inerte comme le platine et le graphite. Dans notre cas, nous avons utilisé une feuille de platine d'une surface d'environ 3 cm², qui permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution.

c - L'électrode de travail (ET) est constituée d'un acier inoxydable austénitique sous forme d'une plaque rectangulaire d'une surface immergée de 1 cm². La composition de l'acier utilisé est donnée dans le tableau suivant.

Tableau II.1: Composition en pourcentage massique de l'acier inoxydable utilisé.

Elément	Cr	Ni	Mn	Si	C	P	S	N	Fe
minimal	17	9.5	1	-	0.03	-	-	-	le reste
maximal	18	10	2	0.8	0.06	0.045	0.01	0.05	le reste

Les électrodes sont reliées directement avec le potentiostat-galvanostat de type VOLTALAB PGZ 301 piloté par un microordinateur qui enregistre les données et on peut ainsi reconstituer les courbes du dépôt en exploitant les deux techniques électrochimique utilisées à savoir la voltampérométrie et la chronoampérométrie. La figure II.1 illustre ce montage expérimental.

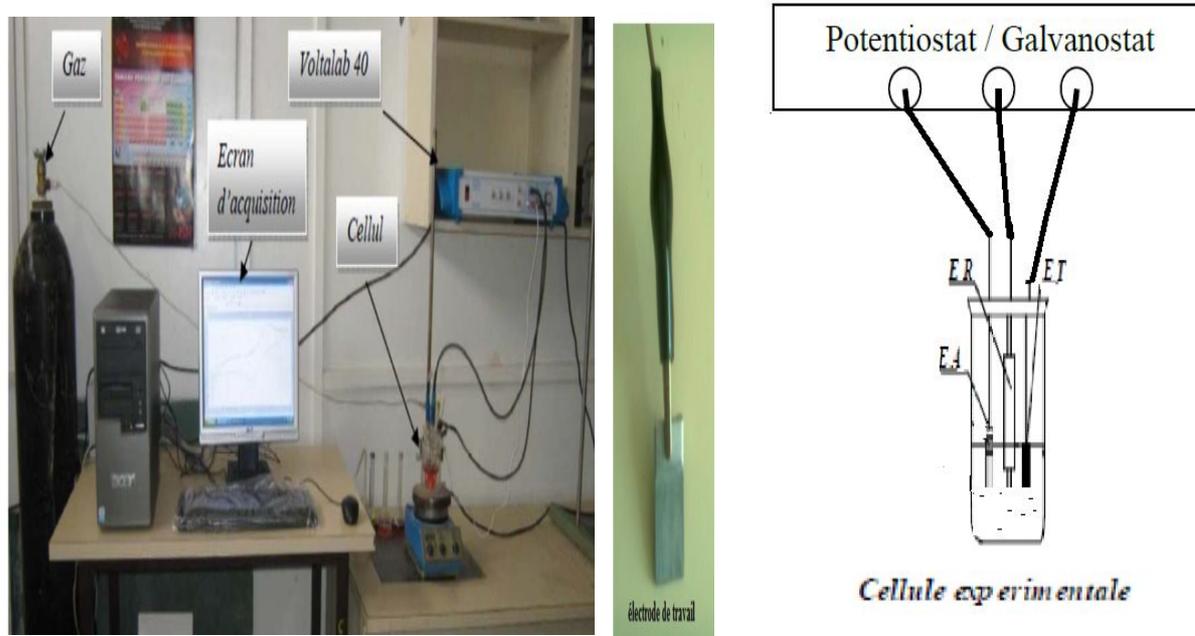


Figure II.1: Dispositif expérimental utilisé en voltampérométrie, chronoampérométrie et en impédancemétrie et le schéma simplifié équivalent.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, les électrodes de travail subissent un traitement préalable avant d'être introduites dans la cellule électrochimique. Elles sont exposées à un nettoyage de 10 min dans une solution d'acide nitrique et puis dans l'eau distillée.

II.1.3 Solutions d'électrolyte

le dépôt de Zn une solution sulfaté contenant 0.1M ZnSO₄, 1M Na₂SO₄ et 0.4 M H₃BO₄ (pH = 5.4) à 25°C.

le dépôt de Co une solution sulfaté contenant 0.1M Co SO₄, 1M Na₂SO₄ et 0.4 M H₃BO₄ (pH = 5.4) à 25°C.

La composition des bains utilisés lors de l'élaboration des électrodépôts Zn- Co à différentes teneurs en cobalt (R indique le rapport Co/Zn) est consignée dans le tableau suivant [1].

Tableau II. 2: Composition chimique du bain électrolytique.

	Zn	Co	Zn-Co (R=0.1) A	Zn-Co (R=1) B	Zn-Co (R=2) C	Zn-Co (R=4) D
CoSO ₄ , 7H ₂ O	0 M	0.1 M	0.01 M	0.1 M	0.2 M	0.4 M
ZnSO ₄ , 7H ₂ O	0.1 M	0 M	0.1 M	0.1 M	0.1 M	0.1 M
Na ₂ SO ₄	1 M	1 M	1 M	1 M	1 M	1 M
H ₃ BO ₄	0.4 M	0.4 M	0.4 M	0.4 M	0.4 M	0.4 M
pH	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4

On note que tous les réactifs sont de marque Merck. Avant chaque expérience à température ambiante (23 – 25°), un dégazage de la solution par l'azote pendant 15 minutes s'effectue afin d'éliminer l'oxygène dissous.

Aussi pour étudier l'effet de l'additif, le bain d'électrodéposition est composée de 0,1M ZnSO₄.7H₂O, 0,1 M CoSO₄.7H₂O, 1M Na₂SO₄, 0,4 M H₃BO₃ et le citrate de sodium Na₃C₆H₅O₇.2H₂O (noté Na₃cit). Les bains notés B0, B1 et B2 sont respectivement des solutions contenant 0, 0,1 et 0,2 M de citrate, (voir tableau II.3). Le pH des bains a été modifié soit par l'ajout de H₂SO₄ ou de NaOH.

Pour les essais de corrosion, nous avons utilisé une solution de NaCl 3.5% à pH = 7.5.

Tableau II. 3: Compositions chimiques des bains électrolytiques en présence de l'additif.

Bain	ZnSO ₄ .7H ₂ O(M)	CoSO ₄ .7H ₂ O (M)	Na ₃ cit (M)	pH
B0	0.1	0.1	0	5.6
B1	0.1	0.1	0.1	5.6
B2	0.1	0.1	0.2	5.6 4 3.1 1.5

II.2 Méthodes de caractérisation électrochimique

Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques. Elles peuvent être utilisées autant pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus d'électrodéposition que pour la formation du dépôt lui-même. Les méthodes principalement utilisées sont la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie et l'impédance électrochimique.

II.2.1 Voltampérométrie

La voltammétrie cyclique permet de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une zone de potentiel. La méthode consiste à imposer à l'électrode de travail, un balayage en potentiel en fonction du temps et à mesurer simultanément l'intensité du courant résultant des réactions électrochimiques. La courbe présentant la variation de l'intensité en fonction du potentiel appliqué est appelée voltammogramme. Deux types de voltammogrammes sont susceptibles d'être obtenus selon la nature chimique de l'électrode, la composition de l'électrolyte et le domaine de potentiels exploré: les voltammogrammes dits simples présentant un seul pic dans la partie cathodique et dans la partie anodique, et les voltammogrammes dits complexes avec plusieurs pics ou épaulements. La forme des voltammogrammes donne une vue d'ensemble des processus électrochimiques qui se produisent à l'électrode.

Le potentiel de l'électrode est modifié suivant une loi linéaire, entre deux limites en commençant généralement depuis la tension d'équilibre du système correspondant au courant nul.

$$E(t) = E_i \pm V_b \cdot t \quad (\text{II.1})$$

E_i est la valeur initiale du potentiel exprimé en mV, v_b est la vitesse de balayage (dE/dt) exprimée en mVs^{-1} et t est le temps exprimé en s.

Le contrôle du potentiel de l'électrode substrat par rapport à une électrode de référence permet donc de déterminer la cinétique du processus global à l'électrode, et le courant enregistré dans les courbes voltampérométriques traduit la vitesse de la réaction électrochimique en fonction du potentiel et du temps.

La figure II.2 illustre un exemple typique d'un voltammogramme cyclique. Ce dernier est caractérisé par un pic de courant cathodique I_{pc} qui correspond à une réaction de réduction, et un pic de courant anodique I_{pa} qui correspond à l'oxydation de l'espèce électroactive.

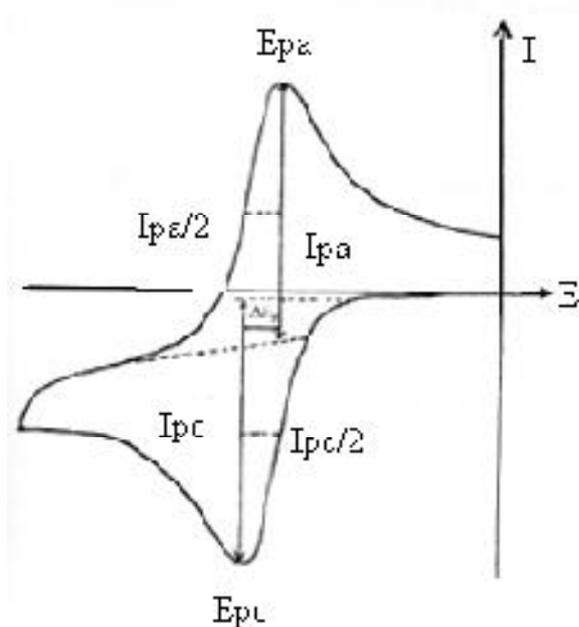


Figure II.2 : Allure générale d'un voltampéromogramme avec ses grandeurs principales.

Cette technique joue un rôle très important pour différencier les réactions qui peuvent être couplées, notamment dans le cas des dépôts d'alliages que nous allons étudier.

Nous donnons ici brièvement les courants et les potentiels des pics dans le cas d'un régime de diffusion naturelle pure. En considérant que l'électrode et l'électrolyte sont immobiles.

Si la cinétique de transfert électronique est rapide comparée à celle de diffusion de l'espèce électroactive, le courant et le potentiel du pic sont donnés respectivement par les expressions suivantes (relation de Randles-Sevick [2])

$$I_p = -270 A n^{3/2} D^{1/2} C_{ox} v^{1/2}. \quad (II.2)$$

$$E_p = E_{1/2} - (0.029/n) \quad (II.3)$$

La différence des potentiels des pics anodique et cathodique est:

$$E_{pc} - E_{pa} = (0.059/n) \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (II.4)$$

La relation II.2 indique que le courant de pic (ici cathodique) est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage et à la concentration de l'espèce électroactive dans la solution.

E_p est indépendant de la concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution.

Ces critères sont ceux qui attestent du contrôle de la réaction électrochimique par la diffusion de l'espèce électroactive.

Si la cinétique de transfert électronique est lente (système lent), l'expression du courant de pic cathodique est donnée par la relation suivante [3]:

$$I_p = -0.299 A n (n\alpha_c)^{1/2} D^{1/2} C_{ox} v^{1/2} \quad (II.5)$$

Cette dernière relation suppose que le potentiel est grand et le système est suffisamment lent. Dans ces relations, I_p est le courant de pic cathodique, D_{ox} est le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm^2/s), C est la concentration de l'espèce électroactive au sein de l'électrolyte (mole/l), n est le nombre d'électrons transféré, v est la vitesse de balayage de potentiel (V/s), A est la surface de l'électrode (cm^2) et α_c est le coefficient de transfert de charge cathodique.

On peut s'informer sur la nature de l'étape limitante de la réaction en traçant les courbes I_p en fonction de $v^{1/2}$ ou E_p en fonction de $\text{Log } v$.

-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 est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, le processus à l'électrode est associé à une réaction chimique.

-Si $E_p = f(\text{Log } v)$ est une droite, de pente nulle, la réaction est rapide, de pente égale à -280 mV , dans ce cas le transfert de charge est lent.

a - Rendement en courant

A partir de la voltammétrie cyclique, nous avons suivi l'évolution du rendement en courant Q en fonction des potentiels imposés. Ces rendements correspondants sont calculés à l'aide de l'équation suivante [4]:

$$R_c = [Q_{\text{anod}} / Q_{\text{cath}}] \cdot 100 \quad (\text{II.6})$$

où Q_{anod} est la quantité d'électricité anodique et Q_{cath} la quantité d'électricité cathodique.

Les quantités d'électricités anodique et cathodique pour chaque zone de potentiels imposés sont mesurées par l'intégrale $\int I \cdot dt$, sachant que le logiciel Voltmaster (logiciel de pilotage de Voltalab 40) peut convertir $i=f(E)$ en $i=f(t)$ (Fig. II.3)

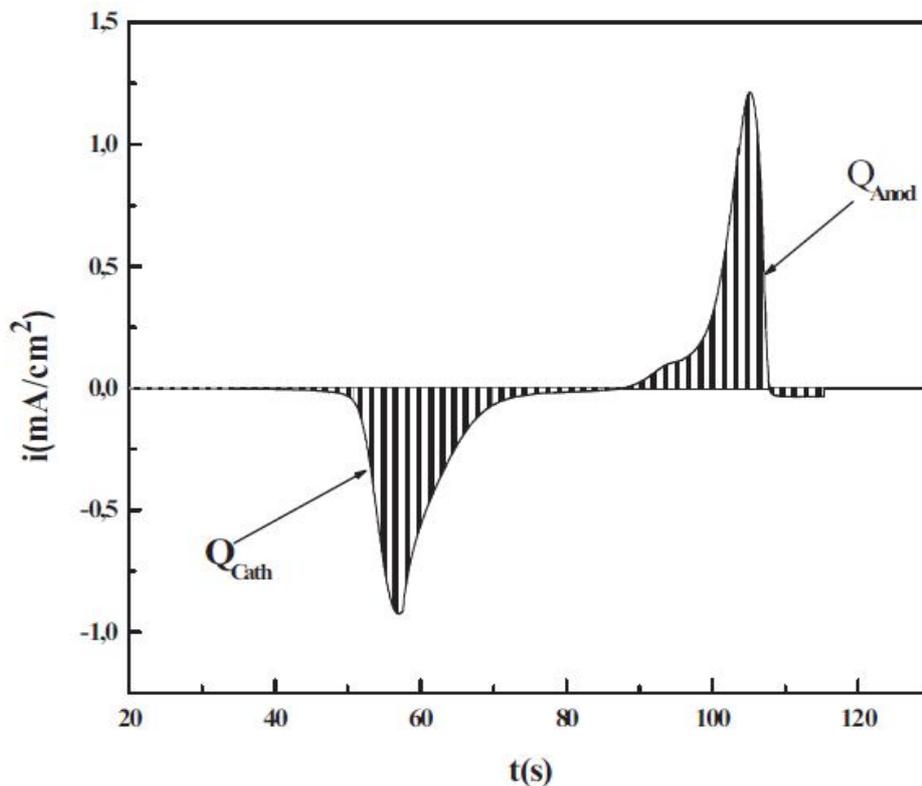


Figure II.3: Mesure de Q_{anod} et Q_{cath} à partir du voltammogramme $i = f(E)$ converti en $i = f(t)$.

b - Courbes de polarisation: $i = f(E)$

Les courbes intensité-potentiel traduisent le comportement électrochimique d'un métal ou d'un alliage dans un électrolyte. Dans le cas d'un métal plongé dans un milieu corrosif et en l'absence d'une forte concentration d'ions dans le milieu, la réaction d'oxydation du métal s'écrit comme suit:

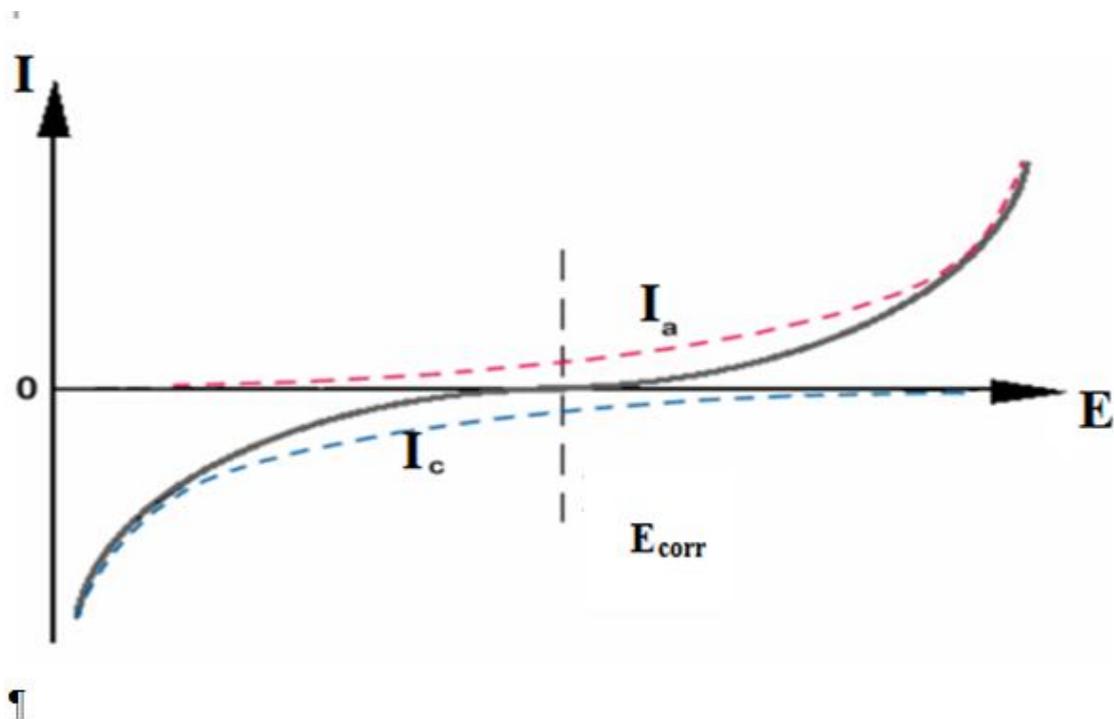


Figure II.4: Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).

En revanche, la réaction de réduction correspond à la réduction d'espèces à forte concentration telle que les protons, le solvant ou l'oxygène dissous en milieu aéré.



Si on considère les deux réactions qui se déroulent au niveau de la surface de l'électrode de travail, leurs vitesses de réduction et d'oxydation s'écrivent respectivement:

$$v_{\text{red}} = k_1 [\text{Ox}]_{\text{ét}}$$

$$v_{\text{ox}} = k_2 [\text{Red}]_{\text{ét}}$$

où

$[\text{Ox}]_{\text{ét}}$: la concentration molaire de l'espèce oxydante

$[\text{Red}]_{\text{ét}}$: la concentration molaire de l'espèce réduite

k_1, k_2 : les constantes de vitesse des espèces Ox et Red

Le tracé des courbes de polarisation en échelle logarithmique $\text{Log}(i) = f(E)$ laisse apparaître, loin du potentiel de corrosion E_{corr} , l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel. (Fig. II.5).

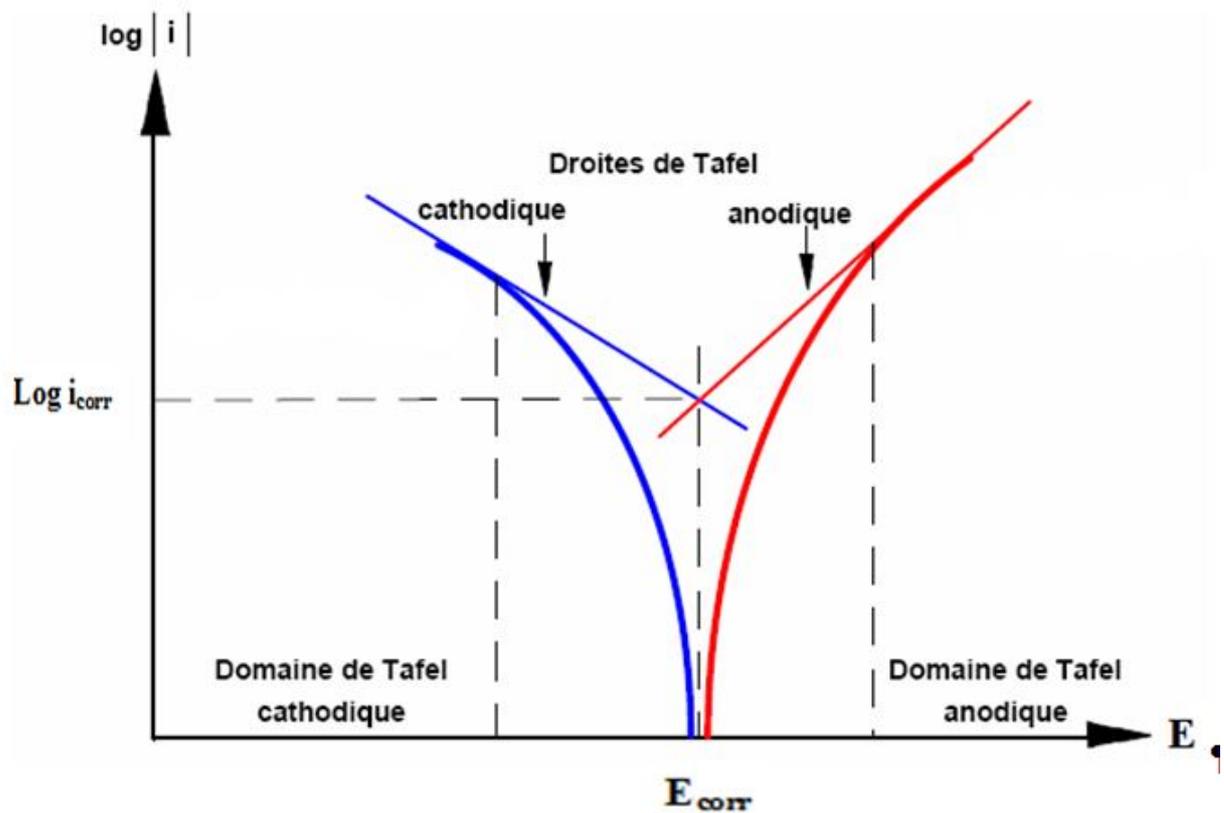


Figure II.5: Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système rédox (échelle logarithmique).

II.2.2 La chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer à l'électrode de travail une tension constante et d'enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode est utilisée aussi pour étudier la germination, la croissance de nouvelles phases sur l'électrode. Elle permet alors de mettre clairement en évidence, à l'aide des modèles théoriques, les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline [5]. Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) [6]

$$i = n.F.C(D/\pi t)^{1/2} \quad (\text{II.7})$$

i : densité du courant appliquée (A.cm^{-2}).

n : nombre d'électrons échangés.

F : constante de Faraday : 96500 C (A.s).

D : coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

C : concentration (mole. cm^{-3}).

t : Temps (s).

Le courant décroît d'une façon monotone avec le temps et il est fonction linéaire de $t^{-1/2}$. Le coefficient de diffusion D est déduit de la mesure de la pente de la droite. Quand il y a un phénomène de nucléation et croissance des germes formés, l'évolution du courant en fonction du temps dépend du type de phénomène mis en jeu. Les courbes courant-temps présentent la forme donnée sur la figure II-6.

La zone 1, correspond à la charge de la double couche et également au temps nécessaire pour former les germes.

La zone 2, où le courant croît, correspond à la croissance des germes, donc à l'augmentation de la surface active de l'électrode.

En étudiant l'évolution du courant en fonction du temps, on peut diagnostiquer le type de germination qui a lieu. Notons que pour une croissance tridimensionnelle instantanée, le courant est fonction linéaire de $t^{1/2}$ et pour une germination progressive, le courant est fonction de $t^{3/2}$.

La zone 3, traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitante pour la réaction de croissance du film déposé.

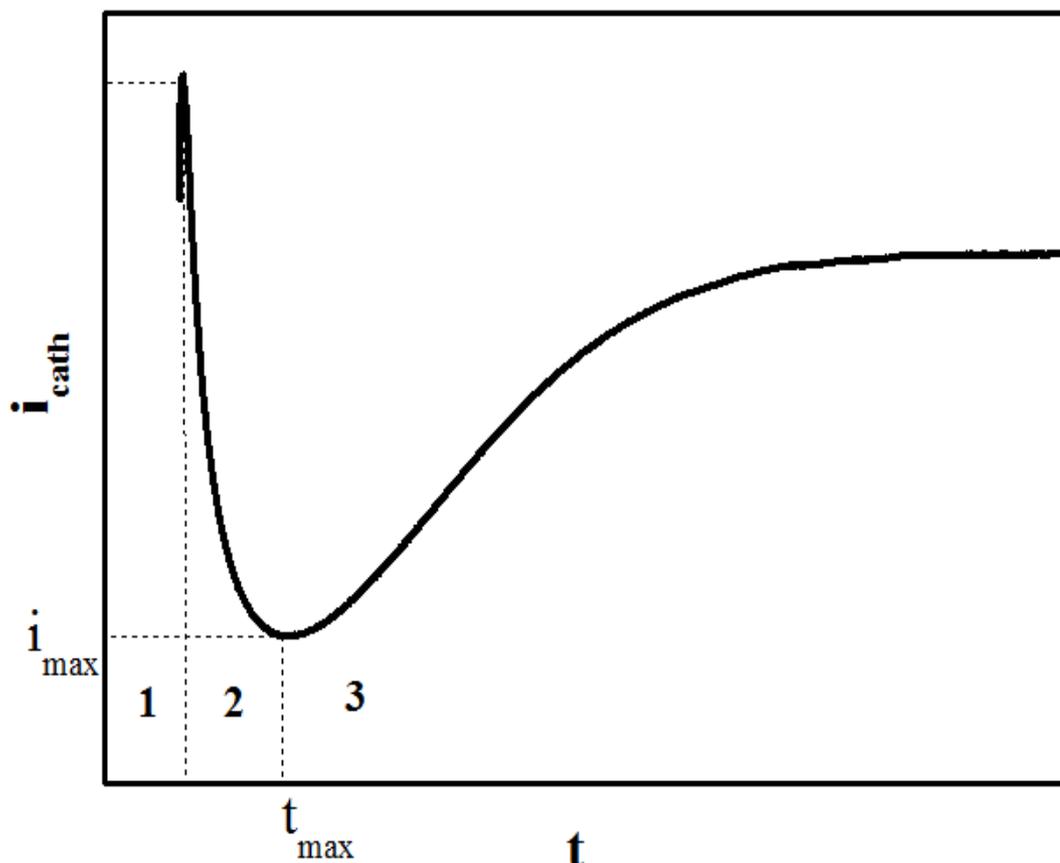


Figure II.6: Schéma représentatif de la courbe courant-temps correspondant à la formation des germes tridimensionnels.

i_{max} : courant au maximum de la courbe.

t_{max} : temps correspondant à i_{max}

II.2.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique classiquement employée pour détailler les mécanismes intervenant dans différents processus électrochimiques.

Principe

Cette méthode 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. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation $2\pi f$, par l'intermédiaire

de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté $Z(2\pi f)$, qui dépend de la pulsation $2\pi f$. (Fig. II.7)

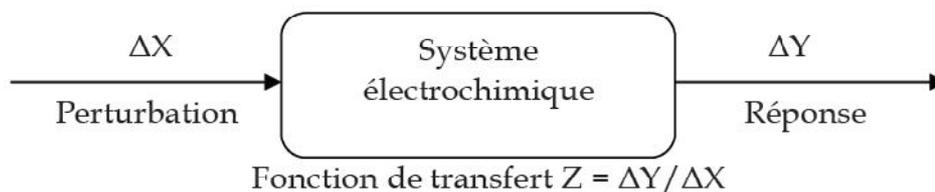


Figure II. 7: Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

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.8)

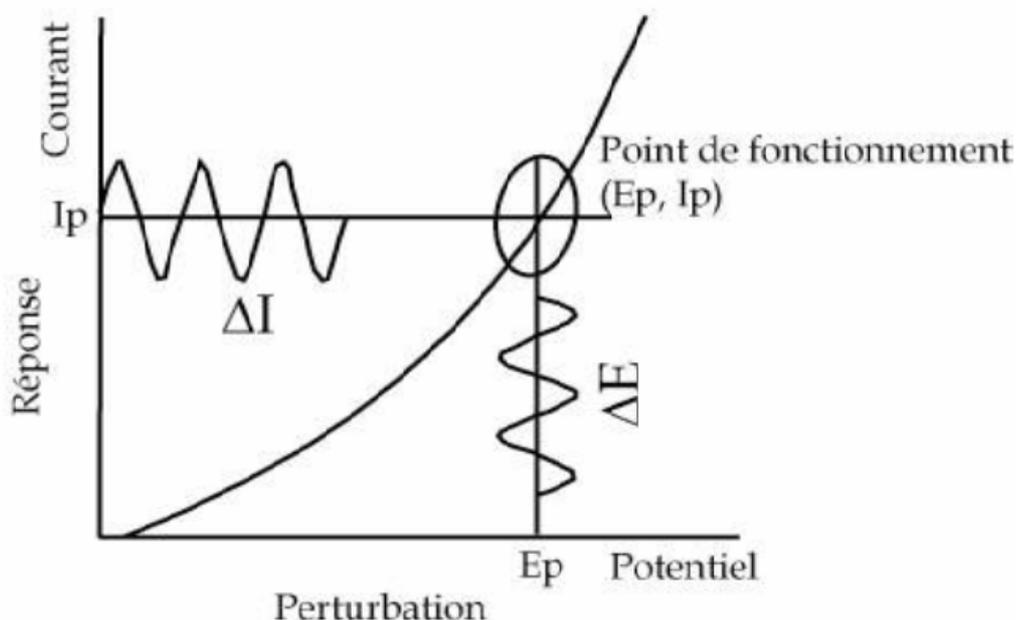


Figure II. 8: Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

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

- L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire $-\text{Im} Z(2\pi f)$ en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert $\text{Re} Z(2\pi f)$. 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 $\ln (f)$.

Seule la représentation dans le plan de Nyquist a été utilisée dans notre cas.

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.

Dans le cas de notre cellule, des diagrammes d'impédance à circuit ouvert ont été tracés dans le domaine allant de 50KHz à 10 mHz au moyen d'un Voltalab PGZ 301.

II.3 Méthodes de caractérisation physico-chimique

II.3.1 Diffraction des rayons X

Les renseignements les plus précieux sur la structure des cristaux sont fournis par la radio cristallographie. Les cristaux diffractent en effet les rayons X ayant des longueurs d'onde autour de 1Å , qui sont de l'ordre des distances entre atomes dans les solides. Grâce à la régularité de l'arrangement des atomes dans les cristaux, des interférences constructives se produisent dans les rayons X diffusés par la matière et des pics de diffraction apparaissent dans certaines directions déterminées.

Ces directions sont données par les conditions de Laue, dont on peut déduire la relation de Bragg [7]:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad \text{II.8}$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident, θ l'angle d'incidence, d_{hkl} la distance entre les plans (hkl) et n un nombre entier positif.

Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau des rayons X sur l'échantillon et à enregistrer l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires de première couche de l'échantillon. Les rayons réfléchis sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractogramme enregistré (Fig. II.9).

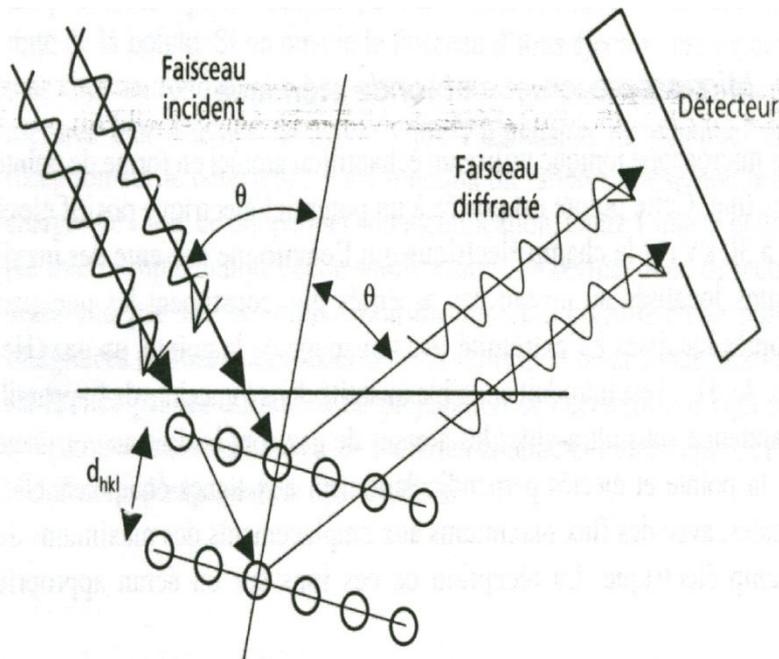


Figure II. 9: Diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal.

De nombreuses techniques d'obtention des spectres de diffraction X sont issues de trois méthodes, la méthode du cristal tournant, la méthode de Laue, utilisant toute deux un monocristal, et la méthode Debye -Scherrer de diffraction sur poudre.

II.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans le but de visualiser la morphologie des composés, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage. C'est une technique d'analyse basée sur l'irradiation d'un échantillon par un faisceau extrêmement fin d'électrons incidents qui balayent ligne par ligne la surface du matériau. Les atomes de la surface ionisés peuvent émettre des électrons secondaires de très faible énergie. Cette émission est très influencée par l'angle d'incidence du faisceau électronique primaire. Les reliefs donnent un signal électronique d'autant plus fort que la pente est forte, permettant ainsi la formation d'une image de la topographie du matériau massif. La figure II.10 représente un schéma général d'un microscope électronique à balayage qui comporte deux parties distinctes: la colonne à gauche du schéma, l'écran cathodique à droite.

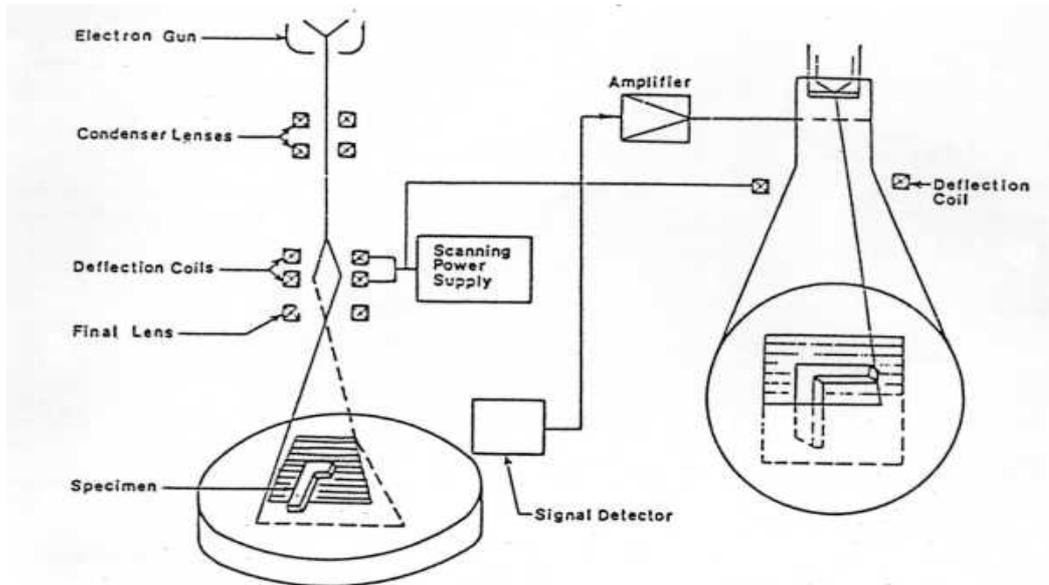


Figure II. 10: Schéma de base d'un microscope électronique à balayage.

II.3.3 Analyseur par fluorescence X en dispersion d'énergie (EDS)

Un spectromètre est généralement couplé au microscope électronique à balayage. Il permet la détermination de la nature et de la concentration semi quantitative des éléments présents. Les analyses sont possibles sur des échantillons, petits ou grands, à condition qu'ils puissent être introduits dans l'enceinte de la microscopie. Ils peuvent être massifs ou minces supportant le vide et le faisceau d'électrons.

II.3.4 La spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de [spectroscopie](#) mettant en jeu les [photons](#) dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'[ultraviolet](#) (200 [nm](#) – 400 [nm](#)), du visible (400 [nm](#) – 750 [nm](#)) ou du proche [infrarouge](#) (750 [nm](#) -1400 [nm](#)). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les [molécules](#), les [ions](#) ou les [complexes](#) sont susceptibles de subir une ou plusieurs [transitions électroniques](#). Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre.



Figure II. 11: Un [spectromètre](#) UV/Visible.

La technique d'analyse est souvent utilisée pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la Loi de Beer-Lambert:

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot C.$$

où

I/I_0 est la transmittance de la solution (sans unité).

A est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

ε_{λ} est le coefficient d'extinction molaire (en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) qui dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température. Cette constante représente une propriété moléculaire fondamentale dans un solvant donné, à une température et une pression donnée et s'exprime en $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}$.

ℓ (cm) est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée.

C est la concentration molaire de la solution (en $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$).

Les longueurs d'ondes des pics d'absorption peuvent être corrélées avec les types de liaisons dans une molécule donnée et sont valides pour déterminer les groupes fonctionnels dans une molécule.

La nature du solvant, le pH de la solution, la température, les hautes concentrations électrolytiques, et la présence de substances interférentes peuvent influencer les spectres d'absorption des composés à analyser.

References

- [1] Z.F. Lodhi, J.M.C. Mol, W.J. Hamer, H.A. Terry, J.H.W. De Wit, *Electrochimica Acta*, **52** (2007) 5444-5452.
- [2] M. A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press Inc., New York. (1994).
- [3] C. Fernandez-Sanchez; C.J. McNeil, K. Rawson, *Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development. Trends in Analytical Chemistry*. 24(1) (2005) pp. 37-48.
- [4] D.A Skoog, F.L. Holler, T. A Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, Fifth Edition, Saunders College Publishing. (1998).
- [5] B. Trémillon, *Electrochimie Analytique et Réaction en Solution*, Tome 2, édition Masson, Paris. (1993).
- [6] J. Barraud, *Principes de Radiocristallographie*, Masson et Cie, Paris. (1960).
- [7] P. Lavature, C. Jean, Me Graw-Hill, *Chimie des Solutions*, Québec. (1985).

Chapitre III

**Electrodéposition, caractérisation et tenue à la
corrosion de l'alliage Zn-Co**

Introduction

Comme on a vu dans le chapitre II, le montage électrochimique mis en œuvre pour l'élaboration des dépôts Zn-Co, les conditions de travail et les différentes méthodes et techniques utilisées pour la caractérisation de ces dépôts, ce chapitre sera donc consacré à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations.

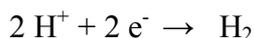
Le comportement électrochimique de nos dépôts a été étudié par voltammétrie cyclique. L'évolution du rendement en courant en fonction des potentiels imposés est réalisée également par voltammétrie cyclique. La chronoampérométrie a été utilisée pour l'élaboration de nos dépôts et les courbes chronoampérometriques seront comparées au modèle théorique de nucléation proposé par Scharifker et Hills. Ensuite nous exposons les caractérisations morphologique de nos codépôts. La dernière partie sera consacrée à l'étude en milieu chloruré de la tenue à la corrosion des dépôts élaborés.

III.1 Etude électrochimique

Pour préparer les alliages zinc-cobalt, plusieurs réactions électrochimiques peuvent intervenir: la réduction des espèces zinc, cobalt et celle des protons H^+ . L'étude cinétique à partir d'une solution contenant plusieurs espèces électroactives est très complexe. Donc l'étude globale ne peut se faire qu'après une analyse séparée des espèces Zn, Co et ensuite Zn-Co par mise en œuvre de la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie.

III.1.1 Etude par voltampérométrie cyclique

La réduction des ions H^+ constitue un phénomène secondaire et inévitable lors du processus d'électrodéposition. Donc il est intéressant de caractériser l'évolution de cette réaction dans l'électrolyte support (sans les cations métalliques), ce qui nous permet de mettre en évidence la contribution de ce phénomène sur l'élaboration du système Zn-Co. 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 l'absence des ions métalliques (Zn^{+2} et Co^{+2}). Le voltammogramme est tracé dans un domaine de potentiel allant de 0.2 jusqu'à -1.6V/ECS à une vitesse de balayage $v_b = 20$ mV/s. On observe une augmentation du courant à partir de -1 V/ECS. Celle-ci est liée à la réduction des protons selon:



On note que, contrairement au platine, cette réaction est lente sur l'acier.

Ceci indique la présence d'une réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux en solution aqueuse [1]. On note aussi l'absence totale des courants anodiques, ce qui indique que la surface de l'acier est inactive.

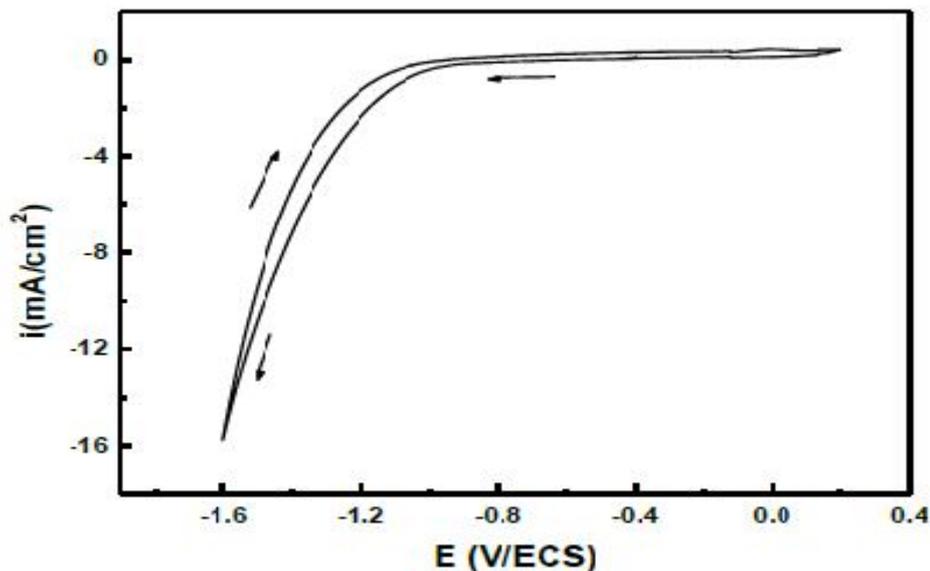


Figure III. 1: Voltammogramme cyclique typique de l'acier inoxydable dans une solution contenant 1M Na₂SO₄ et 0.4M H₃BO₃, pH = 5.4, v_b = 20 mV/s.

La figure III.2 montre des voltammogrammes cycliques typiques de l'acier inoxydable immergé, à température ambiante, dans le bain électrolytique contenant seuls des ions Zn²⁺ (courbe a), Co²⁺ (courbe b) et Zn²⁺ + Co²⁺ (courbe c). Comme le zinc est moins noble que le cobalt, il se dépose à des potentiels plus négatifs que le cobalt. Par conséquent, le dépôt de Zn commence à environ -1,2 V, qui est proche du potentiel de codéposition de Zn-Co (environ -1,2 V). Le dépôt de Co commence à environ -1,0 V. Les réactions de réduction des ions Zn²⁺ [2] et de Co²⁺ [3] s'effectuent donc selon:



Le pic cathodique observé à -1.34 V/ ECS dans la courbe (a) est clairement associée à la réduction des ions Zn²⁺. Le courant augmente rapidement après le pic de réduction des espèces Zn²⁺, cette augmentation est due à la réduction de l'hydrogène sur les germes de zinc déposés sur la surface de l'acier [4, 5] :



Le comportement voltampérométrique de la solution 0,1M CoSO₄ (Courbe b) présente un pic de réduction situé au -1,14V / ECS. Une augmentation subséquente du courant est observée à des potentiels plus négatifs en raison de la réaction de dégagement de l'hydrogène. Lorsque le balayage de potentiel est inversé, un croisement de potentiel associée à la nucléation est observé à -1.05 V/ ECS.

Notons que pour l'électrodéposition de cobalt, il a été reporté dans la littérature [3] qu'un mécanisme à deux étapes a en lieu



La combinaison de ces deux réactions donne une réaction simple

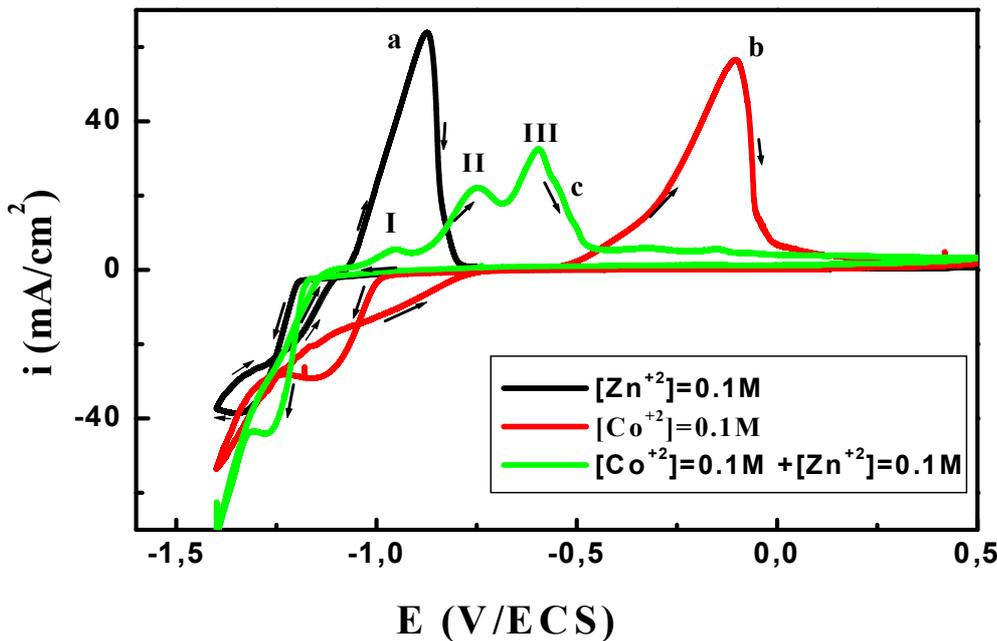


Figure III. 2: Voltampérogrammes cycliques de l'acier dans un électrolyte contenant 1 M Na_2SO_4 et 0,4 H_3BO_3 avec: a) 0,1 M ZnSO_4 , b) 0,1M CoSO_4 , c) 0,1M ZnSO_4 + 0,1M CoSO_4 à $v_b = 25$ mV/s et $\text{pH} = 5.4$.

Lors du balayage inverse, des pics anodiques situés à -0.87 V et -0.10 V sont observés. Ces derniers correspondent à la dissolution de zinc et de cobalt métalliques déposés à partir des bains contenant, respectivement, seuls les ions de Zn^{2+} et Co^{2+} , selon les réactions suivantes

[6]:



En comparant la dissolution de l'alliage Zn-Co (courbe c) à celle des métaux individuels Zn et Co, nous constatons que la zone anodique correspondant à la dissolution de l'alliage est

comprise entre celles des deux métaux, comme suggéré par Jovic et al. [7], la détection des pics multiples au cours de l'oxydation électrochimique peut être attribuée à la dissolution des différentes phases métalliques. Des résultats similaires ont été rapportés par Vallés et al. [8], qui ont proposé l'oxydation séquentielle des différentes phases de l'alliage.

Un croisement a été observé dans les trois voltammogrammes. Ces croisements révèlent un processus de nucléation [9].

Il est intéressant de mentionner que la hauteur du pic anodique de la dissolution de Zn déposé seul est supérieure à celle de l'alliage Zn-Co codéposé, ce qui signifie que la quantité de Zn dans l'alliage est inférieure à celle du dépôt de zinc seul et donne une indication de la formation de cobalt dans l'alliage déposé [10]. Il est important de noter aussi qu'après les pics de dissolution, les courants anodiques relatifs aux Zn, Co et Zn-Co s'annulent, ce qui indique que les masses déposées lors du balayage cathodique se dissolvent totalement lors du balayage anodique.

a - Influence de la vitesse de balayage

Il est admis que la voltampérométrie cyclique rend compte des réactions intermédiaires qui ont lieu à la surface de l'électrode comme l'adsorption ou l'apparition des sites de nucléation. Certains auteurs ont montré que la vitesse de balayage en potentiel (v_b) a beaucoup d'influence aux premiers stades de la formation de la couche électrodéposée (nucléation). De fait, la densité des sites de nucléation augmente à mesure que v_b augmente. Cet effet sur la densité des sites de nucléation est plus prononcé à pH acide que basique [10].

Pour examiner la cinétique de réduction de zinc, de cobalt et de l'alliage zinc-cobalt, nous avons réalisé des expériences de voltammétrie cyclique (Fig. III.3) à des différentes vitesses de balayage allant de 5 à 50 mV/s dans différents bains électrolytiques à pH= 5.4.

On note que lorsque la vitesse de balayage v_b augmente, l'intensité des pics de réduction cathodique de Zn^{2+} devient de plus en plus grande. Ces pics sont déplacés vers des valeurs de potentiel plus négatives. De même dans la zone anodique, les pics d'oxydation de zinc dont l'intensité augmente avec la vitesse v_b et sont décalés vers des potentiels plus positifs. Pour l'électrolyte de cobalt nous avons représenté des voltammogramme cycliques à des vitesses de balayage de 5, 10 et 15 mV/s, le même comportement est observé c'est-à-dire quand la

vitesse de balayage v augmente, les pics de réduction et d'oxydation deviennent plus intenses.

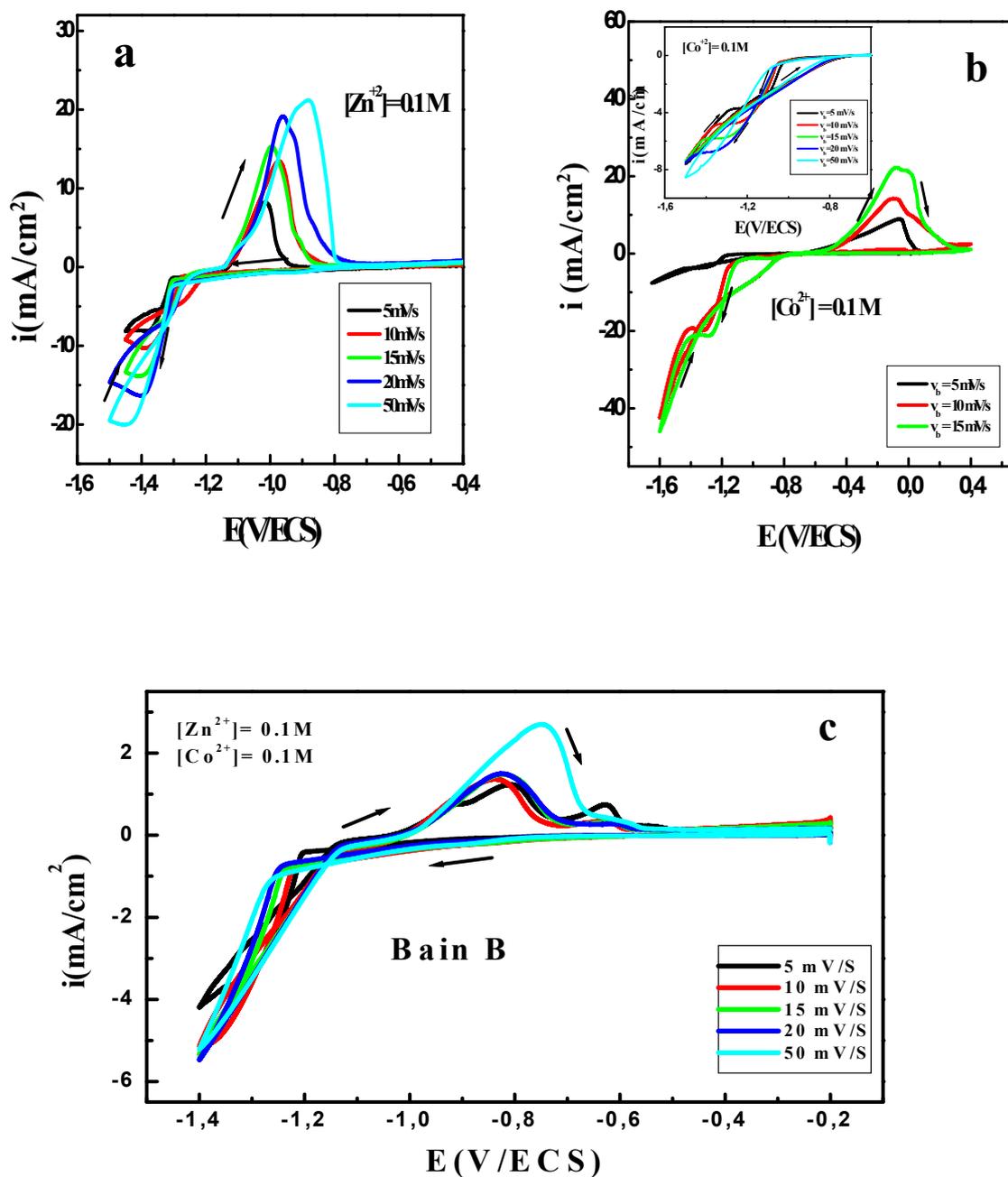


Figure III. 3: Courbes de voltammétrie cyclique lors de l'électrodéposition du Zn(a), Co (b) et d'alliage Zn-Co de bain B (c) pour différentes vitesses de balayage.

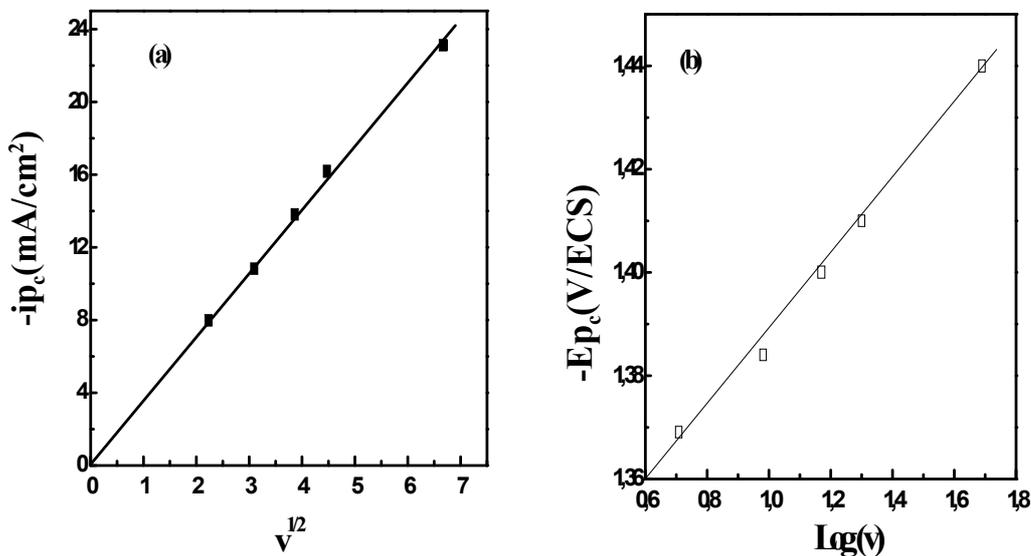
Les variations de la densité de courant du pic cathodique i_{pc} et de son potentiel E_{pc} représentées, respectivement, en fonction de $v^{1/2}$ et de $\log v$ pour la réduction de Zn^{2+} et Co^{2+} sont données sur la figure III.4. Pour la déposition de zinc et de cobalt nous observons que le

potentiel du pic cathodique (E_{pc}) varie linéairement avec le logarithme de la vitesse de balayage et montre des pentes positives. De même la densité de courant du pic cathodique (i_{pc}) varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage et donne une droite qui passe par l'origine [11]. Ceci indique clairement que la cinétique de la réaction de déposition de zinc et de cobalt est contrôlée par la diffusion [12, 13] conformément à la relations suivante:

$$i_{pc} = - 0.299A n^{3/2} \alpha^{1/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox} v_b^{1/2} \quad (\text{III } 1)$$

où: A, D, C, α , n, v représentent, respectivement, la surface de l'électrode, le coefficient de diffusion, la concentration de l'espèce qui diffuse, le coefficient de transfert électronique, le nombre d'électrons échangés et la vitesse de balayage.

Par ailleurs, On constate que plus la vitesse de balayage imposé est importante, plus la densité du courant de réduction des ions Zn^{2+} et Co^{2+} est importante aussi. Oskam et al. [14], et Huizar et al. [15] ont également observé ce phénomène d'évolution de la densité du courant de réduction en fonction de $v_b^{1/2}$ dans le cas de l'électrodéposition du Cu sur n-Si/TiN et du Co sur Au.



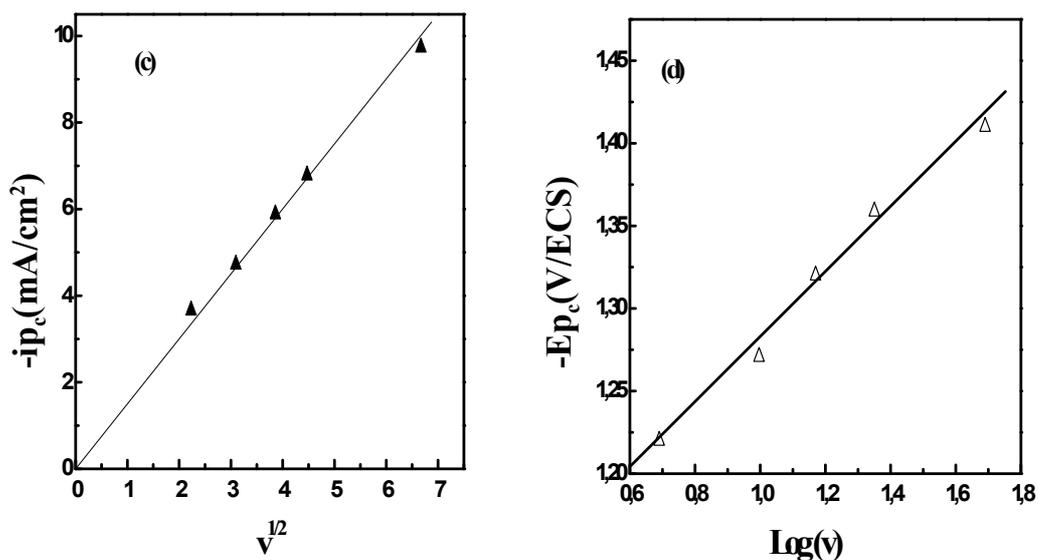


Figure III. 4: Variation de i_{p_c} en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) et de E_{p_c} en fonction du logarithme de la vitesse de balayage $\text{log}(v)$ pour l'électrodéposition de Zn (a et b) et de Co (c et d) sur l'acier inoxydable.

b- Influence du potentiel de déposition

Pour étudier l'effet du potentiel cathodique sur la cinétique d'électrodéposition du zinc 0.1M, du cobalt 0.1M et des alliages zinc-cobalt obtenus à partir des bains A, B, C et D, nous avons effectué une série de mesures voltampérométriques à pH = 5.4 sur un substrat en acier inoxydable avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. Les limites de potentiels cathodiques varient entre -1.3 jusqu'à -1.45 V/ECS. Les courbes correspondantes sont présentées sur les figures III.5 et III.6.

Dans la figure (III. 5.a) relatif à l'électrolyte de zinc, un seul pic anodique a été observé pour tous les potentiels appliqués, ce qui pourrait être expliqué par l'oxydation des dépôts de zinc déjà déposés lors du balayage cathodique. Dans tous les cas, les pics anodiques sont légèrement décalés vers les potentiels positifs de -0.9 V à -0.8 V et la densité de courant anodique et cathodique augmentent avec l'augmentation de la valeur du potentiel limite. Même observation pour le bain de cobalt (Fig. III.5.b) un seul pic anodique a été observé autour de -0.14 V et tous les pics anodiques de l'oxydation de cobalt déposé sont décalés vers les potentiels positifs de -0.14 à -0.05 V et la densité de courant augmente également avec la limite de potentiel cathodique.

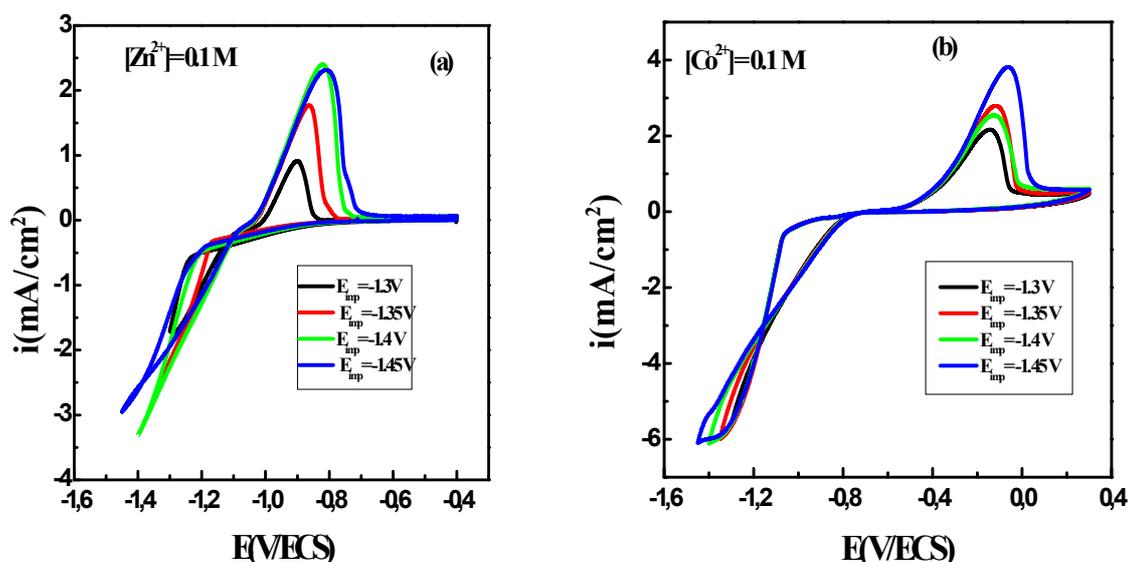


Figure III. 5: Voltammogrammes cycliques des dépôts de Zn seul (a) et de Co seul (b) sur l'acier inoxydable à différents potentiels cathodiques limites.

D'après la figure III.6, Au cours du balayage cathodique, on enregistre un petit pic de réduction de cobalt au voisinage de -0.83 V/ECS, et aussi une augmentation brutale du courant à partir de -1.2 V/ECS ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la décharge des ions de Zn^{2+} couplé avec l'évolution d'hydrogène.

on observe que le processus anodique de la voltammétrie des dépôts d'alliages Zn-Co dépend fortement du potentiel limite qui influe évidemment sur la composition élémentaire du dépôt et l'intensité des pics augmente lorsque le potentiel cathodique limite diminue de -1.3 V jusqu'à -1.45 V. Gomez et Valles [16,17] ont observé sur une électrode en carbone vitreux, dans une solution acide chlorure de Zn-Co, des pics d'oxydation uniquement associés à la formation des phases à haute teneur en zinc, apparue lorsque le potentiel limite n'a été que modérément négative, mais quand le potentiel appliqué était plus négatif, il apparaît plusieurs pics d'oxydation associés avec des phases plus riches en cobalt. Des résultats similaires ont été obtenus après électrodéposition des alliages Zn-CO sur une électrode en acier AISI 1018 [18]; un dépôt riche en Zn a été obtenu lorsque la limite en potentiel cathodique est moins négative, alors qu'à des valeurs plus négatives un taux élevé en cobalt a été obtenu dans le dépôt. Bien que, Gomez et Valles [16,17], et Trejo et al. [18] ont constaté que la teneur en zinc a augmenté à des potentiels plus négatifs et la réduction de cobalt a été fortement inhibée sur un substrat d'acier.

Le mécanisme de dépôt électrolytique anormal de l'alliage Zn-Co n'est toujours pas clair; le modèle de formation d'hydroxyde [19-23] prédit la formation anormale des alliages Zn-Co lorsque le dégagement l'hydrogène se produit. En conséquence, comme le potentiel limite est plus cathodique, la réaction de l'hydrogène est favorisée, et l'apparition des pics d'oxydation associés à des phases de l'alliage Zn-Co a été observé.

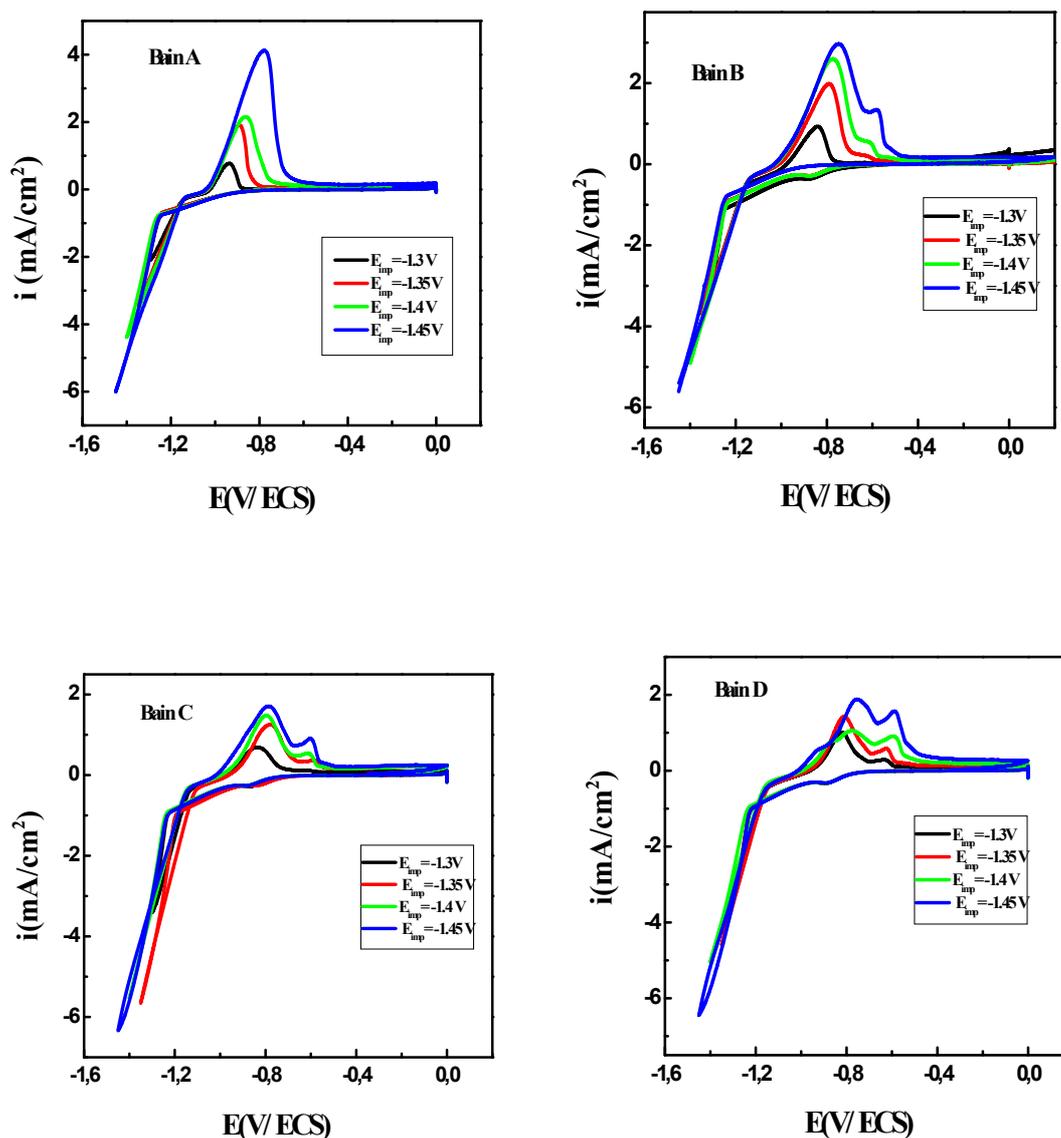


Figure III. 6: Voltammogrammes cycliques des dépôts de l'alliage Zn-Co obtenu à partir des bains A, B, C et D sur l'acier inoxydable à différents potentiels cathodiques limites.

c - Rendement en courant

Les revêtements électrolytiques de zinc sur un substrat en acier sont considérés comme un moyen principal de protection contre la corrosion de l'acier. Récemment, l'intérêt des alliages Zn-Co a augmenté en raison de leurs meilleures propriétés mécaniques et à la corrosion par rapport aux revêtements de zinc seul [24]. Les alliages de Zn-Co ont également été utilisés pour remplacer le cadmium dans de nombreuses applications [25]. Les propriétés et les caractéristiques de ces alliages dépendent à la fois de la densité de courant et le rapport de Co et de zinc dans le film électrodéposés.

Nous avons fait des balayages cathodiques jusqu'aux différents potentiels cathodique limites choisis, suivis des balayages anodiques. Les quantités d'électricités anodique et cathodique sont mesurées par l'intégrale des courbes anodiques et cathodiques correspondantes.

Le rendement en courant de la réaction de déposition est obtenu en effectuant le rapport entre la charge du pic de dissolution Q_a et la charge du pic de déposition Q_c . Ce rendement en courant R_c est calculé suivant la relation [26] :

$$R_c (\%) = \frac{Q_a}{Q_c} \times 100 \quad (\text{III } 2)$$

Les valeurs de ces rendements en fonction du potentiel limite cathodique lors de l'électrodéposition des alliages Zn-Co dans les différents bains sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau III. 1: Valeurs du rendement en courant pour le Zn et les alliages Zn-Co

E (V/ECS)	R _c (%)				
	Zn (0.1M)	Bain(A)	Bain(B)	Bain(C)	Bain(D)
-1.30	20.07	14.89	32.77	24.12	29.69
-1.35	29.80	30.12	38.85	29.11	31.53
-1.40	37.08	32.18	42.14	29.88	31.86
-1.45	37.37	44.8	49.24	28.78	34.44

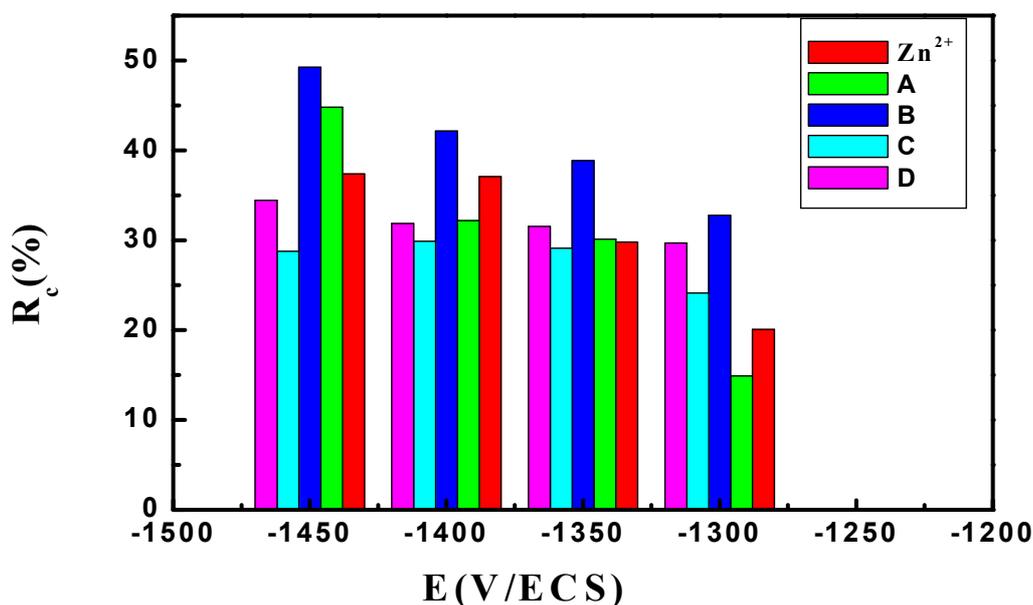


Figure III. 7: Organigramme représentant la variation du rendement R_c en courant pour le Zn et les alliages Zn-Co, obtenue à partir des bains A, B, C et D.

A partir des résultats obtenus, nous observons que le rendement augmente avec l'augmentation en valeur absolue du potentiel limite cathodique dans tous les bains. Le rendement dans le cas du bain B est supérieur à ceux obtenus dans les autres bains. Nous remarquons qu'à -1450 mV, le rendement est le plus élevé. Il est fort probable qu'à ce potentiel une précipitation d'oxydes ou d'hydroxydes liée au dégagement d'hydrogène intervienne suite à une augmentation du pH au niveau de l'électrode [27]. Il est important de noter que les valeurs de rendement en courant sont limitées par le pH de la solution électrolytique, ce qui explique les faibles valeurs de nos rendements en courant comparables avec celles citées dans la littérature. J.L.Ortiz-Aparicio et al [27] constatent que le rendement en courant diminue avec l'augmentation de la concentration de cobalt, passant de 90% avec du zinc seul à environ 67% quand la concentration de cobalt était de 0,025 M dans un milieu alcalin. J. B. Bajat et al.[28] trouvent des valeurs de rendement pour l'électrodéposition de ces dépôts de l'ordre 75 et 40% dans les bains sulfatés et chlorurés, respectivement à des concentrations élevés en cobalt.

En se basant sur l'évaluation du rendement, nous allons dans la suite du travail, élaborer, et étudier la tenue à la corrosion des codépôts obtenus en mode potentiostatique à un potentiel de

-1,35V/ECS pendant 15 min. De même pour étudier l'effet de l'additif nous allons également opter pour le bain B où le rendement d'électrodéposition est relativement élevé.

III.1.2.Chronoampérométrie

a - Courbes courant-temps

La chronoampérométrie est une technique qui révèle des informations très intéressantes sur les premiers instants du dépôt sur le substrat qui détermine ensuite la croissance des étapes ultérieures.

Nous avons jugé intéressant de savoir le type de nucléation, pour cela le processus de nucléation du zinc, cobalt et zinc-cobalt sur une électrode en acier inoxydable a été analysé par l'utilisation des courbes courant-temps.

La figure III.8 présente une série des transitoires $i = f(t)$ obtenus à différentes valeurs du potentiel cathodique appliqué. Les courbes obtenues 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 [29] et donc la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface. En suite, le courant augmente jusqu' à atteindre un maximum i_{\max} pendant un temps t_{\max} suite à l'augmentation du nombre des germes, puis il diminue pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire. Les mêmes allures sont observées par plusieurs auteurs qui ont étudié l'électrodéposition des métaux tel que le cuivre sur une surface métallique [30, 31].

Ces auteurs suggèrent que l'augmentation du courant observée peut être expliquée par la formation des premiers cristaux (phénomène de nucléation). Le courant diminue rapidement au moment où des zones de diffusion sont développées. Ces zones demeurent responsables de l'étape suivante où un régime de diffusion pur s'établit. Il est admis que si le potentiel imposé est important alors le phénomène de nucléation des germes sur le substrat est rapide. Cela implique que l'accélération des phénomènes d'électrocristallisation est favorisée de plus en plus que les potentiels imposés sont suffisamment cathodiques. Ceci est une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de nucléation et de croissance (3D) sous contrôle diffusionnel [32, 33].

Il est important de noter que le courant atteint son maximum plus rapidement dans les alliages que dans le zinc et le cobalt seuls. Ceci signifie que l'augmentation de la proportion du cobalt dans l'alliage agit sur la vitesse de nucléation en augmentant l'apport des espèces vers les sites actifs [34]. Ce comportement est observé seulement dans les alliages.

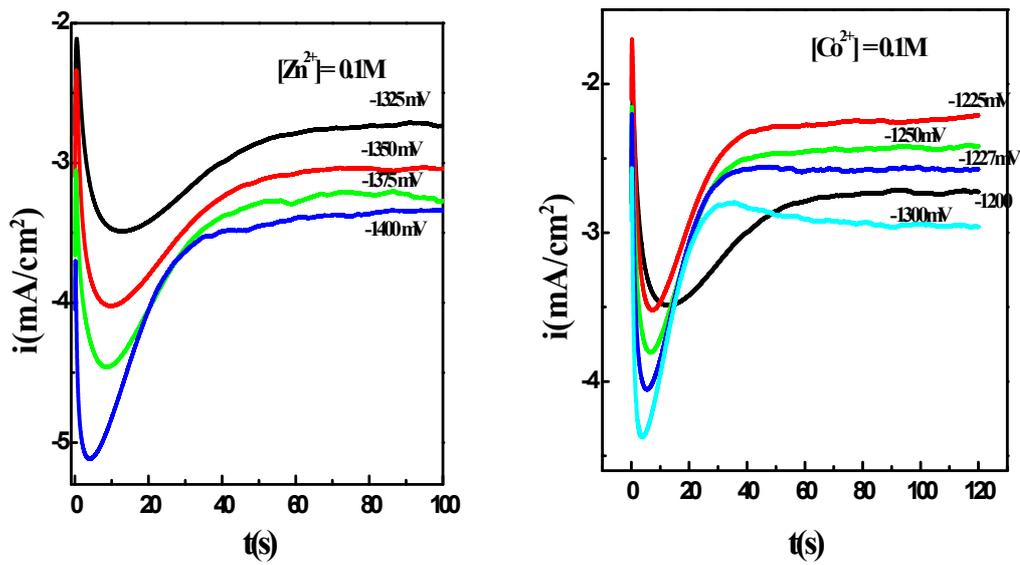


Figure III. 8: Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de zinc seul, de cobalt seul sur l'acier inoxydable à différents potentiels appliqués.

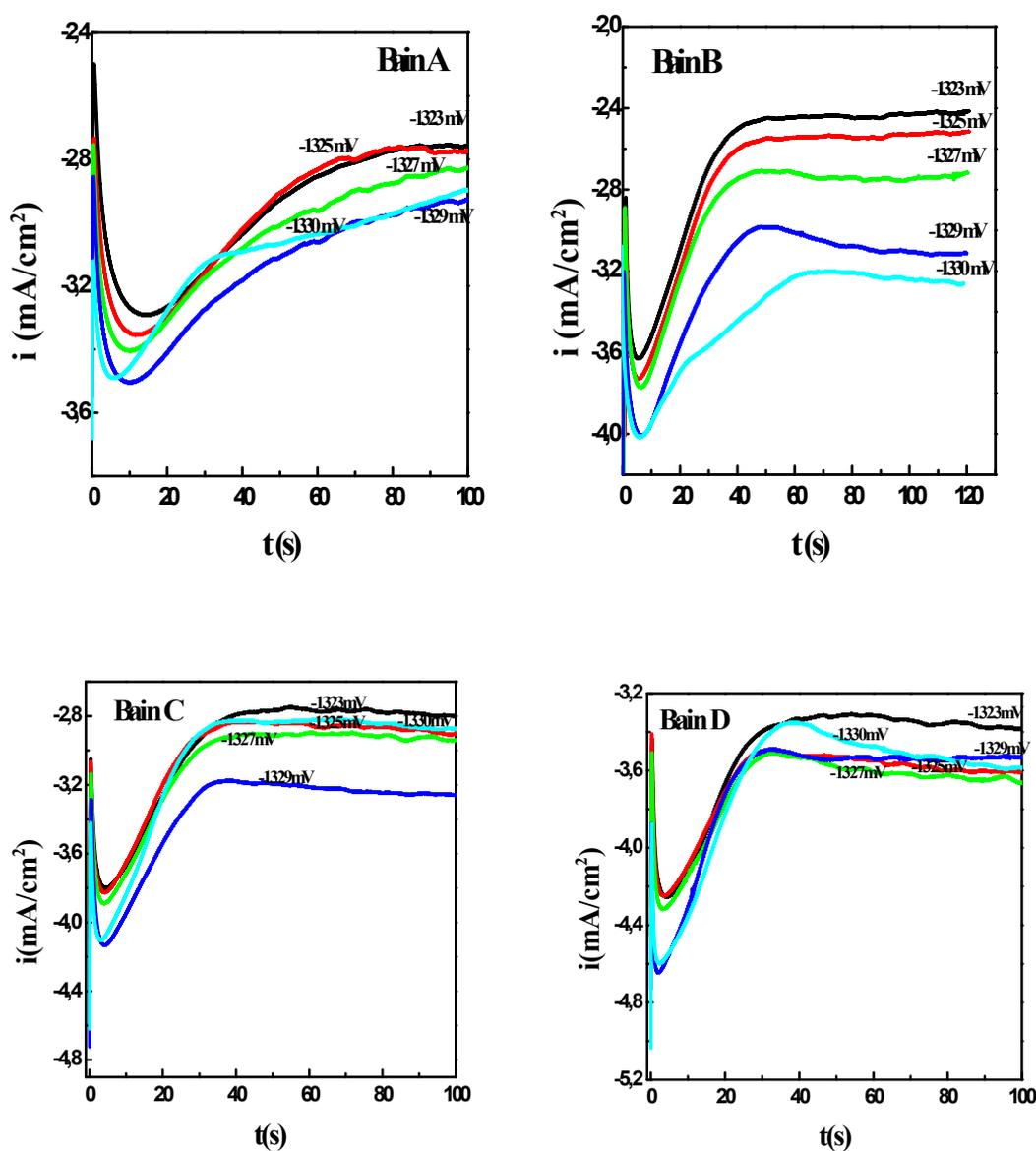


Figure III. 9: Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition des alliages Zn-Co obtenus à partir des bains A, B, C et D sur l'acier inoxydable à différents potentiels appliqués.

Le tableau III. 2 rassemble les valeurs des potentiels imposés, les valeurs maximales i_{\max} des courants transitoires et temps t_{\max} au bout duquel ces courants sont atteints pour le Zn, le Co et les alliages Zn-Co.

Les résultats obtenus montrent qu'en augmentant le potentiel appliqué, le courant de transition i_{\max} augmente mais le temps de transition diminue. Cela implique que l'accélération des phénomènes d'électrocristallisation est favorisée de plus en plus que les potentiels imposés sont suffisamment cathodiques. Ceci est une réponse typique du courant transitoire d'un

processus électrochimique de nucléation et de croissance (3D) sous contrôle diffusionnel [35,33].

Le tableau III. 2: Valeurs des potentiels imposés, des courants i_{\max} et des temps t_{\max} pour le Zn, le Co et les alliages Zn-Co.

Système	E (mV/ECS)	t_{\max} (s)	$-i_{\max}$ (mA/cm ²)
Zn	-1325	11.83	3.48
	-1350	9.13	4.01
	-1375	7.6	4.44
	-1400	3.84	5.11
Co	-1220	12.51	3.49
	-1222	7.22	3.52
	-1225	6.97	3.81
	-1227	5.61	4.51
	-1230	3.37	4.36
Bain A	-1323	13.24	3.28
	-1325	10.51	3.34
	-1327	8.79	3.39
	-1329	9.42	3.50
	-1330	5.60	3.48
Bain B	-1323	5.62	3.62
	-1325	4.91	3.72
	-1327	5.16	3.70
	-1329	5.16	3.98
	-1330	4.70	4.02
Bain C	-1323	4.24	3.79
	-1325	3.98	3.82
	-1327	3.71	3.88
	-1329	4.02	4.13
	-1330	2.63	4.09
Bain D	-1323	4.83	4.24
	-1325	3.21	4.24
	-1327	2.94	4.31
	-1329	1.87	4.64
	-1330	1.82	4.59

Dans la partie suivante, nous examinerons le type de nucléation par l'utilisation du modèle mathématique de Schrifker-Hills et en le comparant avec les résultats expérimentaux relatifs à nos dépôts.

b-Etude de nucléation et croissance par l'utilisation des transitoires de courant

Afin de savoir le type de nucléation, il est commode de mettre les équations des transitoires $i(t)$ sous une forme adimensionnelle, données précédemment (équations I.12 et I.10, chapitre I), selon le modèle de Scharifker-Hills.

pour une nucléation instantanée :

$$(i/i_{\max})^2 = 1.9542(t/t_{\max}) \{1 - \exp[-1.2564 (t/t_{\max})]\}^2 \quad \text{III.3}$$

et pour une nucléation progressive :

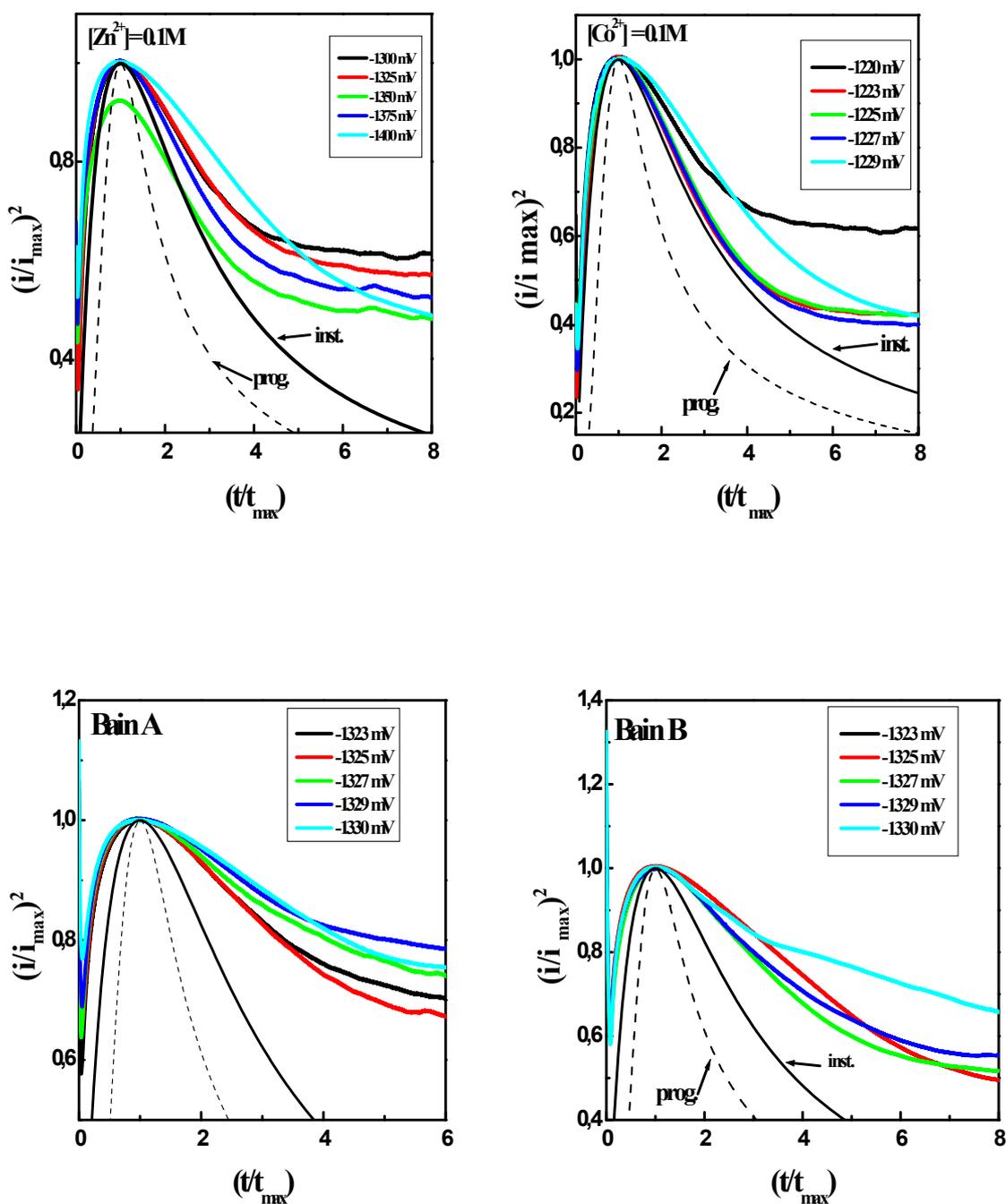
$$(i/i_{\max})^2 = 1.2254(t/t_{\max}) \{1 - \exp[-2.3367 (t/t_{\max})^2]\}^2 \quad \text{III.4}$$

Les mécanismes proposés pour expliquer les procédés d'électrodéposition dépendent des conditions expérimentales comme la concentration d'espèces électroactives, le potentiel, le matériau d'électrode, la méthode de préparation, le pH et la composition du bain (additifs, ligands, ...). Les processus de la croissance 3D sont les plus signalés, mais dans certaines conditions expérimentales, les processus de croissance 2D ont été également observés et les transitions parfois d'un processus à l'autre ont été rapportées. Par exemple, Miranda-Hernandez et Gonzalez [36] ont rapporté la transition d'un processus 3D à 2D pour une surtension élevée dans le cas d'électrodéposition d'argent dans un milieu d'ammonium.

La figure III.10 montre des exemples caractéristiques de transitoires normalisées des courbes expérimentales et des courbes théoriques correspondant à des nucléations instantanée et progressive. En comparant les différentes courbes, il est clair que le zinc et les alliages Zn-Co adoptent une nucléation instantanée. Il est admis que lors d'une nucléation instantanée, la vitesse de croissance augmente avec le temps mais le nombre de sites actifs reste égal à sa valeur initiale [37]. Cela confirme ici que la surface de notre électrode est plus rapidement couverte. Ce qui peut vouloir dire que la surtension cathodique qui augmente, agit sur l'accroissement des germes déjà déposés.

La figure III.10 montre également que toutes les courbes expérimentales divergent des courbes théoriques à partir des valeurs de $t/t_{\max} > 3$. 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 [38, 39].

Les transitoires pour les dépôts sont en excellent accord avec le modèle de nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion.



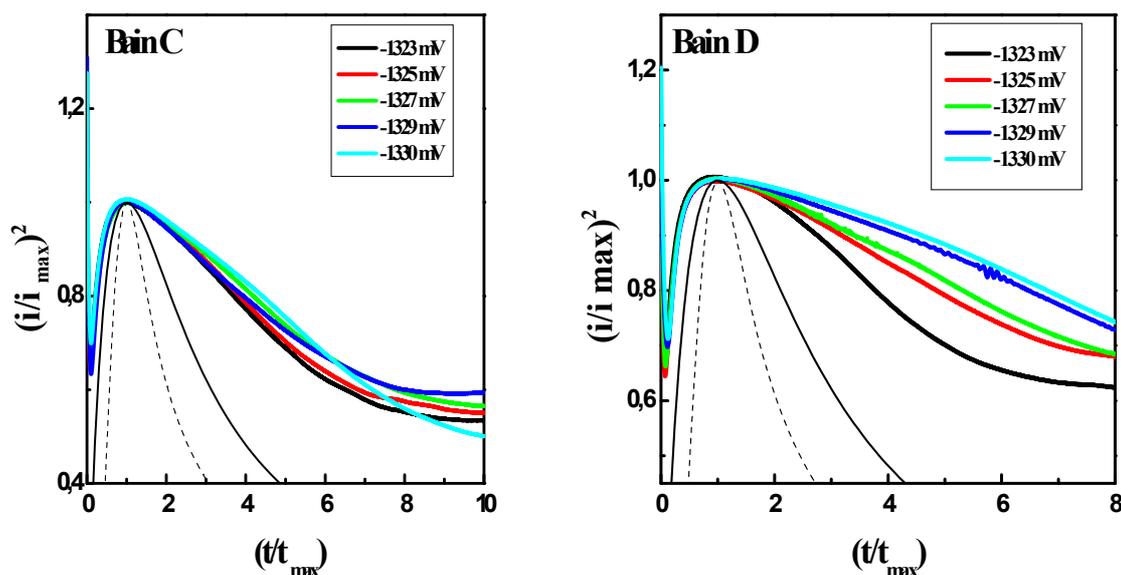
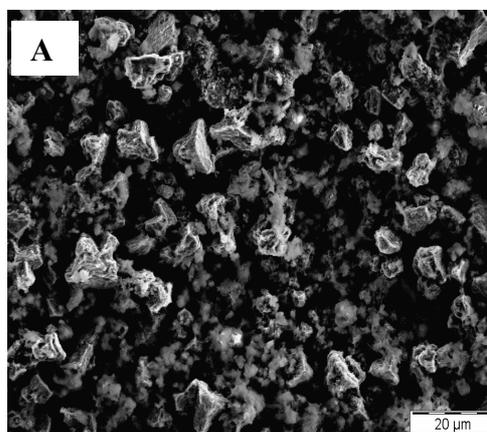
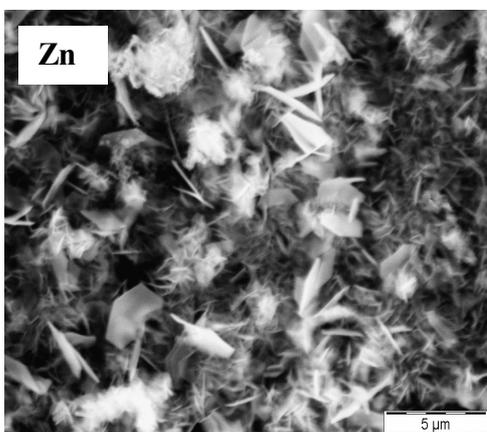


Figure III. 10: Transitoires du courant normalisés $(i/i_{\max})^2$ en fonction de (t/t_{\max}) lors de l'électrodéposition du zinc seul, de cobalt seul et des alliages Zn-Co obtenus à partir des bains A, B, C et D sur l'acier à différents potentiels appliqués.

III.2 Caractérisations physico-chimiques des codépôts

III.2.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Nous avons réalisée des dépôts pendant 15 minutes à partir des bains A, B et D dont le pH est égal à 5.4 sur un substrat d'acier inoxydable. La caractérisation morphologique des dépôts par MEB, a été réalisée dans le laboratoire de Microscopie Electronique à balayage de l'université de Sétif-1.



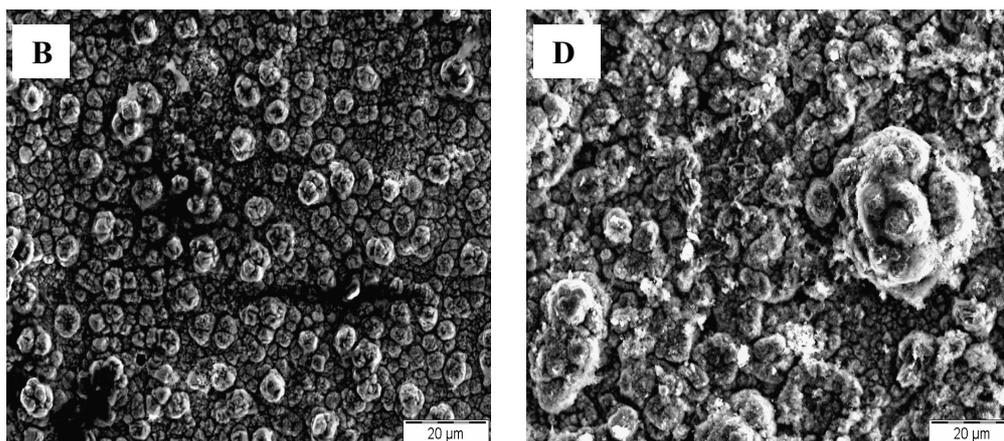


Figure III. 11: Micrographies des dépôts obtenus à partir de zinc seul et des bains A, B et D sur un substrat en aciers inoxydables.

Le dépôt de zinc seul montre des cristaux de forme indéfinie. La morphologie relative à l'échantillon obtenu à partir du bain A montre une structure poreuse avec des grains de forme pyramidale.

En présence de cobalt 0,1 M (bain B), un changement notable a été observé dans la morphologie du dépôt avec une taille des grains décroissante, le dépôt étant compact, présentant une structure sphérique. Cette structure est en accord avec les résultats rapportés par Alcalá et al. [40], et Karwas Hepel [41] pour les électrolytes acide-chloruré et C. J. Lan et al. [42] pour l'électrolyte alcalin. Une teneur élevée en cobalt provoque le grossissement des grains (bain D). Il est postulé qu'une concentration, plus élevée de cobalt, entraîne la formation de grandes cristallites discrètes. De telles cristallites sont attribuées à la croissance rapide des grains et agglomération sur les sites de nucléation [43,44]

III.2.2 Analyse élémentaire par Energie Dispersive de rayons X (EDX)

L'analyse élémentaire par EDX des éléments métalliques constituant les dépôts élaborés a été effectuée à l'aide d'un spectromètre couplé au microscope électronique à balayage. La figure III.12 montre des spectres EDX des quatre échantillons obtenus à partir des bains A, B, C et D.

L'analyse de la composition des dépôts par EDX montre que les échantillons présentent un pourcentage élevé en zinc et un faible pourcentage en cobalt (Tableau III. 3). Cette composition peut être expliquée par une codéposition anormale qui confirme l'hypothèse de Brenner. On observe que le pourcentage de cobalt dans le dépôt augmente avec l'augmentation de la concentration de Co^{2+} dans l'électrolyte. 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, $Zn(OH)_2$ suite à l'augmentation du pH à l'interface

Tableau III. 3: Pourcentages massiques de zinc, de cobalt, de soufre et d'oxygène dans les dépôts analysés.

	Zn (%)	Co (%)	O (%)	S (%)
Bain A	72.95	2.60	20.95	3.52
Bain B	64.80	15.90	16.40	2.85
Bain C	64.85	28.10	6.95	0.065
Bain D	68.70	18	12.23	1.060

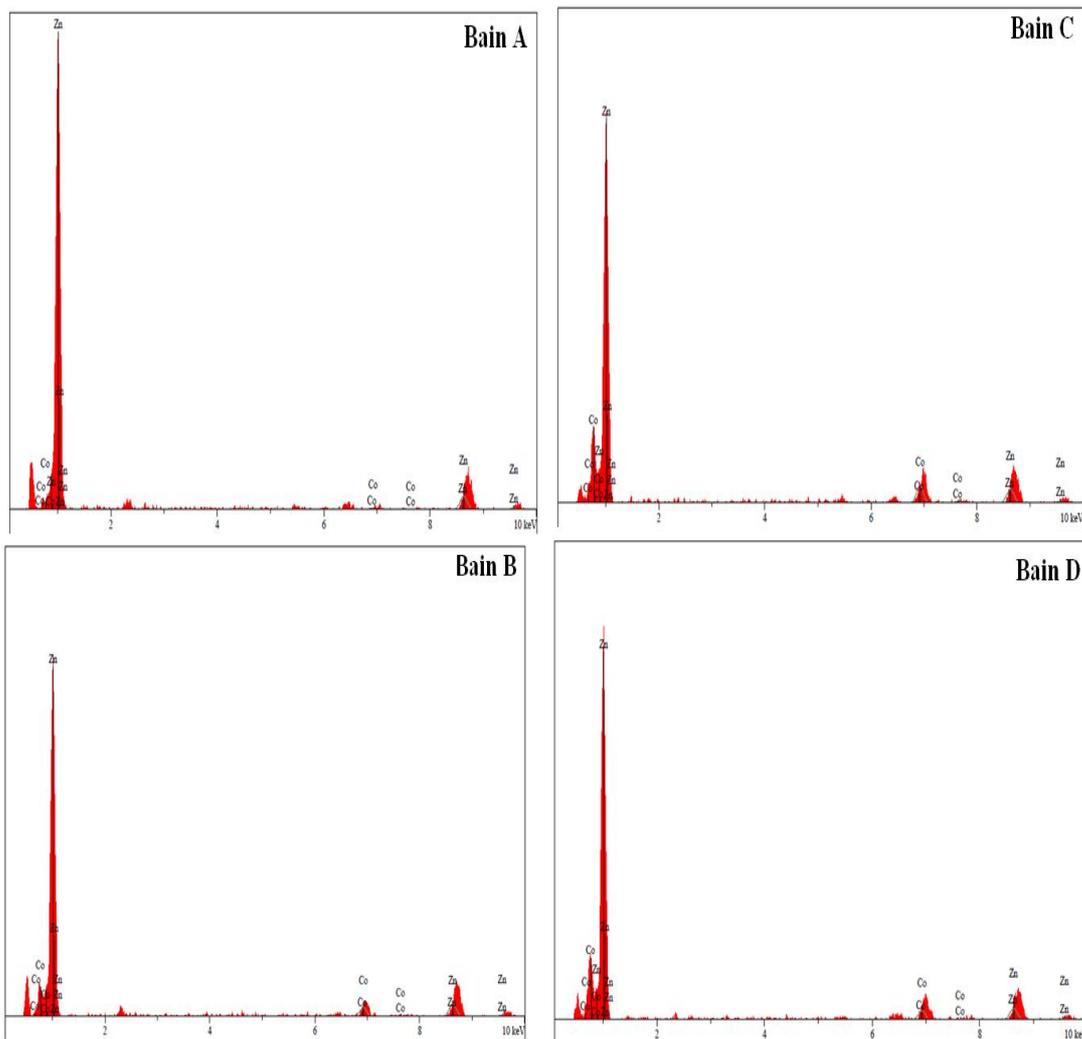


Figure III.12: Spectres d'analyse EDX des échantillons A, B, C et D.

La composition de cobalt dans les dépôts Zn-Co analysé par EDX par rapport à la concentration des ions Co^{2+} dans l'électrolyte est portée sur la Figure III. 13. On constate que la quantité de cobalt dans le dépôt augmente avec l'augmentation de la concentration de Co^{2+} jusqu'à 0.2M dans l'électrolyte mais la teneur en cobalt dans les dépôts restent toujours inférieures à la ligne de composition de référence (CRL), définie selon [45] par:

$$\text{CRL} = [\text{Co}^{2+}] / ([\text{Co}^{2+}] + [\text{Zn}^{2+}])$$

où $[\text{Co}^{2+}]$ et $[\text{Zn}^{2+}]$ sont les concentrations de cobalt et de zinc dans les électrolytes.

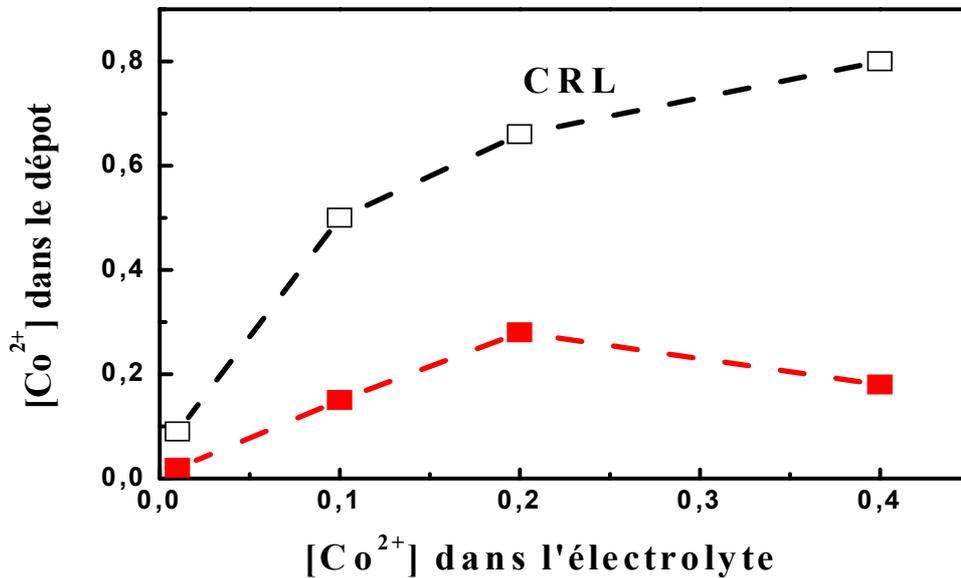


Figure III. 13: Teneur en Co dans les dépôts d'alliage Zn-Co en fonction de la concentration de Co^{2+} dans l'électrolyte.

III.3 Tenue à la corrosion en milieu chlorure des alliages Zn-Co

III.3.1 Etude électrochimique

a-Variation du potentiel de corrosion E_{corr} en fonction de temps

La complexité du processus de corrosion peut être mise simplement en évidence par la mesure du potentiel d'électrode. Un suivi de l'évolution du potentiel d'un échantillon, en fonction du temps d'immersion, reflète les changements qui peuvent se produire sur l'électrode (formation, détachement de produits de corrosion...). La variation du potentiel indique que l'évolution du

système au cours du temps est permanente et met en évidence le caractère instable de ce système.

L'effet de la composition du bain de déposition sur la tenue à la corrosion des dépôts Zn-Co contenant différents teneurs en cobalt a été déterminé en suivant la variation du potentiel à circuit ouvert E_{OCP} , (ou potentiel de corrosion E_{corr}) avec le temps d'immersion des échantillons dans une solution de NaCl à 3.5% sous l'atmosphère ambiante (Fig. III. 14). Le potentiel E_{corr} de l'acier nu est de -0,38 V/ECS. Les potentiels des alliages Zn-Co sont plus négatifs que celui de l'acier, indiquant que les alliages Zn-Co offrent une protection par anodes sacrificielles. L'alliage Zn-Co déposé à partir du bain A est riche en Zn et donc la valeur de son potentiel E_{corr} (-0,98V) est proche de celle de zinc (-1,050 V). Les potentiels E_{corr} des alliages Zn-Co élaborés à partir des bains B, C et D, se situent entre les potentiels E_{corr} de zinc et de l'acier. Nous remarquons que ces potentiels sont de plus en plus positifs et s'approche de celui du cobalt, ce qui signifie que la teneur de cobalt augmente dans l'alliage et conduit à son anoblissement.

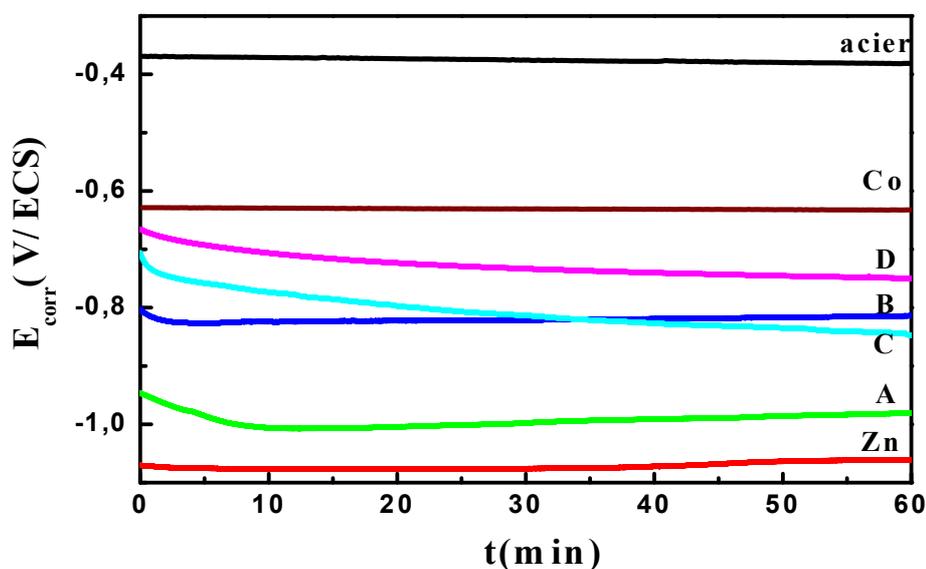


Figure III. 14: Evolution du potentiel E_{corr} de l'acier, de Zn et des dépôts obtenus à partir des bains A, B, C et D en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5%.

La figure suivante montre les valeurs du potentiel de corrosion pour les différents dépôts, ces valeurs sont prélevées au cours de l'immersion pendant 3 heures des échantillons sous atmosphère ambiante dans une solution de NaCl 3.5 %.

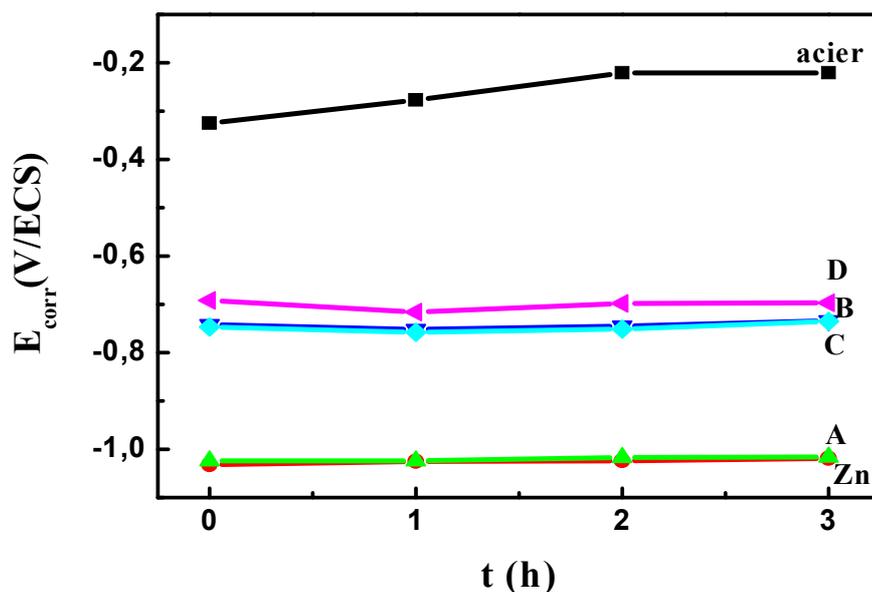


Figure III. 15: Evolution du potentiel E_{corr} de l'acier et des dépôts obtenus à partir des bains A, B, C et D des dépôts en fonction du temps d'immersion dans le milieu NaCl 3,5% pendant 3 heures.

Un suivi du potentiel en fonction du temps donne une première indication sur le comportement des revêtements en cours de corrosion. Les valeurs initiales de E_{corr} sont liées à la composition des alliages Zn-Co. Ces alliages Zn-Co présentent des valeurs de plus en plus élevés lorsque le taux de Co augmente dans le dépôt Zn-Co. L'accroissement lent de E_{corr} pour chaque revêtement Zn-Co au cours de temps est associé à une dissolution de la phase riche en zinc conduisant à un anoblissement progressive de l'alliage.

b - Courbes potentiodynamiques

Le tracé de la courbe courant- tension permet souvent d'obtenir une vue d'ensemble du processus de corrosion d'une électrode dans un milieu donné. Les courbes potentiodynamiques obtenues après une heure d'immersion dans une solution de NaCl 3.5% et relatives aux échantillons d'acier, cobalt, zinc et des alliages Zn-Co sont regroupées dans la figure III. 16. La polarisation est appliquée à partir d'une valeur de potentiel cathodique de -1 V/ECS jusqu'à un potentiel anodique +1V/ECS, avec une vitesse de balayage fixée à 2 mVs⁻¹.

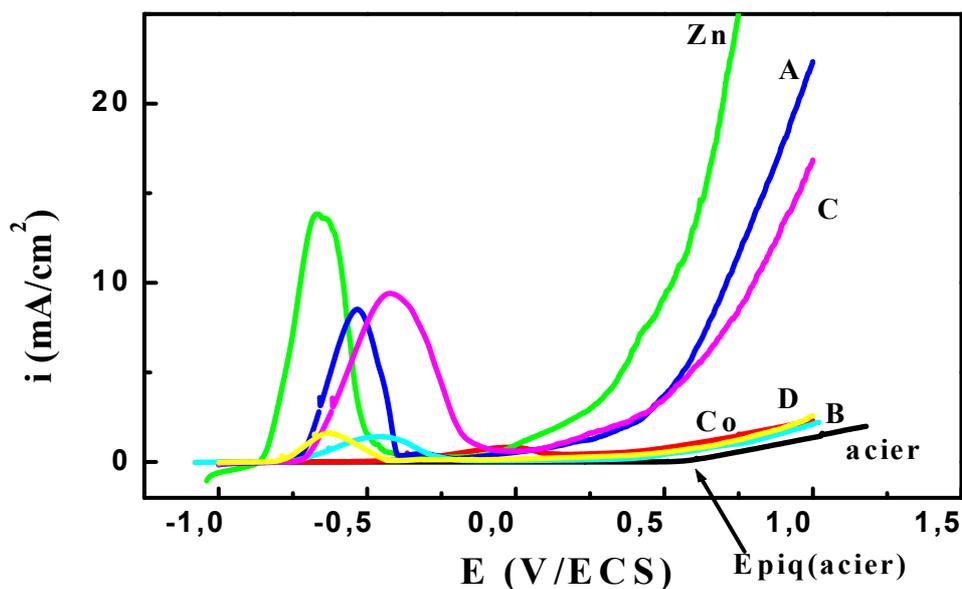


Figure III. 16: Courbes potentiodynamiques relatives à l'acier, au dépôt de Zn et des différents dépôts obtenus à partir des bains A, B, C, D dans un milieu de NaCl 3.5% après 1 heure d'immersion.

L'examen de la figure montre que la courbe de polarisation relative à l'acier est différente par rapport à celles de zinc et des dépôts Zn-Co. En effet l'absence de pic d'oxydation indique que la surface de l'acier se recouvre d'une couche passive d'oxyde. Les tracés obtenus pour le dépôt de zinc et les dépôts zinc-cobalt sont similaires et peuvent être subdivisées en quatre parties, la première correspond à un état d'immunité de matériau, la deuxième partie, où on observe un pic qui indique un processus d'oxydation du métal, la troisième partie correspond à l'étape de passivation où se forme un film d'oxyde ou un hydroxyde en surface. La dernière zone correspond à la rupture du film formé par le phénomène de piqûration

On note que les courbes potentiodynamiques montrent un déplacement du potentiel de piqûration E_{piq} vers des valeurs plus positives lorsque la concentration en ion Co^{2+} augmente, ce qui indique un élargissement du domaine de passivité et une amélioration de la résistance à la corrosion par piqûre [46].

Boshkov et al.[47] ont utilisé la technique de diffraction des rayons X (DRX) pour caractériser les produits de corrosion de Zn-Co (1-5 % de Co en poids) formés dans une solution de NaCl 5% aérée après immersion des dépôts pendant 6 jours. Leur résultat a mis en

évidence la présence de l'hydroxychlorure de zinc (HCZ) $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ comme produit de corrosion du dépôt Zn-Co. Le produit de corrosion HCZ n'existe pas dans le revêtement de Zn seul. Ces auteurs ont attribué la résistance à la corrosion des revêtements Zn-Co à ce composé comme produit de corrosion ayant un produit de solubilité faible. Un autre composé qui est l'hydroxycarbonate de zinc ($Zn_4(CO_3)(OH)_6H_2O$) [48] a également été identifié comme un produit de corrosion du zinc dans des environnements contenant du CO_2 , tels que l'eau pure saturée d'air et dans un environnement marin [49].

c - Courbes de polarisation de Tafel

Des courbes de polarisation ont été effectuées autour d' E_{corr} de chaque dépôt afin de vérifier si la résistance à la corrosion était affectée par la teneur en cobalt lors de l'élaboration des dépôts d'alliages Zn-Co. Les tests ont été réalisés sur des dépôts Zn-Co élaborés avec différentes concentrations de cobalt. Les courbes de polarisation ont été enregistrées avec une vitesse de balayage de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Les courbes de Tafel obtenues sont présentées sur la figure III.17. Le potentiel de corrosion E_{corr} et la densité du courant de corrosion i_{corr} sont tirés directement de la courbe de polarisation par la projection du point d'intersection des droites de Tafel sur les axes des potentiels et des densités du courant respectivement.

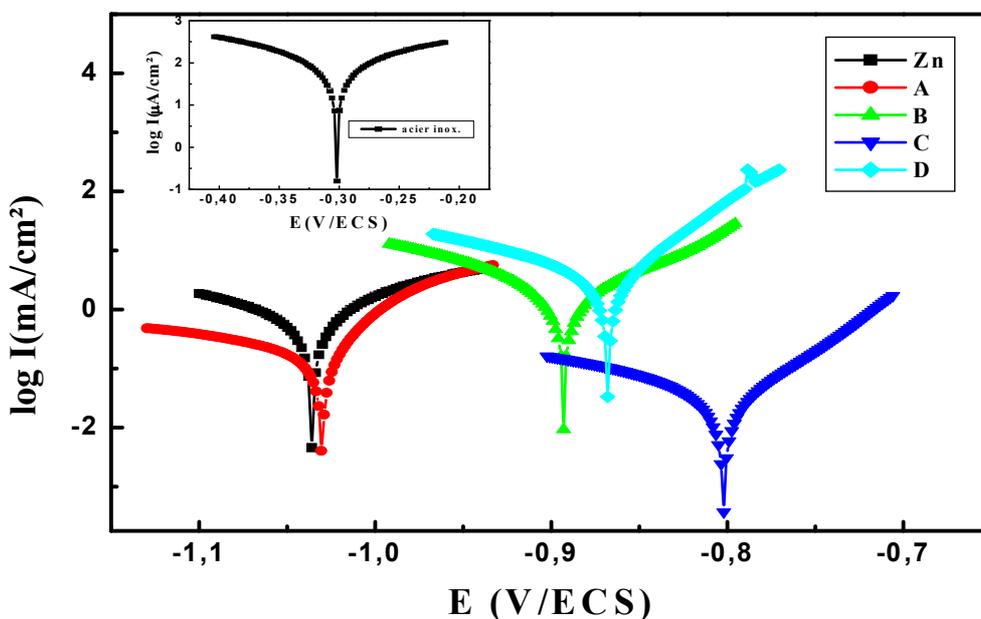


Figure III. 17: Droites de Tafel obtenues pour l'acier, zinc et différents dépôts obtenus à partir des bains A, B, C et D dans un milieu NaCl 3.5% après 1 heure d'immersion.

Le tableau III. 4 rassemble les potentiels de corrosion, E_{corr} , les densités de courant de corrosion i_{corr} et les résistances de polarisation R_p correspondant à l'acier, au zinc et aux dépôts Zn-Co après immersion dans une solution de NaCl 3.5% pendant une heure. Ces paramètres ont été estimés à partir de l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique.

Tableau III. 4: Valeurs de E_{corr} , i_{corr} et de R_p correspondant à l'acier, au zinc et aux dépôts Zn-Co.

	E_{corr} (mV/ECS)	R_p (ohm.cm ²)	i_{corr} (μA/cm ²)	e (μm/an)
acier	-300	482	53.50	625.7
Zn 0.1M	-1030	24	880	10.38*10³
Bain A	-1030	161	211	1.3*10³
Bain B	-800	427	28.5	333.1
Bain C	-780	190	80	934.4
Bain D	-770	292.5	52	608.3

A la lumière des résultats du tableau III. 4, on remarque que la résistance à la corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration de cobalt dans les bains de déposition. Des résultats similaires ont été observés par. Tao et al. Lors de leurs études sur les propriétés des dépôts électrolytiques de cuivre [50].

Aussi, on note que la densité de courant de corrosion diminue progressivement avec l'augmentation du rapport $[Co^{2+}] / [Zn^{2+}]$. La valeur la plus faible du i_{corr} (la valeur la plus élevée de R_p) ou de la diminution d'épaisseur e est observée pour l'alliage Zn-Co déposé à partir de la solution avec un rapport $([Co^{2+}] / [Zn^{2+}]) = 1$ (bain B).

Lichušina et al.[51] ont montré que l'augmentation de pourcentage de Co (15 - 18%) conduit à des revêtements Zn-Co ayant une résistance à la corrosion environ trois fois plus élevée que les revêtements à faible teneur en cobalt (1- 3%).

d- Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Dans le but de mieux comprendre l'effet de la concentration de cobalt sur le phénomène de corrosion, une étude par spectroscopie d'impédance a été effectuée sur différents dépôts élaborés à partir des bains A, B, C et D en milieu chloruré NaCl 3.5%. Les diagrammes de

Nyquist tracés dans le domaine de fréquence de 50 KHz à 10 mHz après une heure d'immersion des échantillons sont présentés sur la figure III. 18.

L'analyse des spectres d'impédance des dépôts Zn-Co, présentent des allures similaires, et montre que ceci présente une forme semi-circulaire, caractéristiques d'un processus de transfert de charge. Dans chaque cas, on observe la présence d'une seule boucle traduisant la capacité de la double couche C_{dc} en parallèle avec une résistance de transfert de charge R_{tc} . Notons que le diamètre de ces boucles capacitives représentant la R_{tc} augmente avec la concentration des ions Co^{2+} dans le bain (voir spectres insérés correspondant aux échantillons des bains A, C et D). Cette observation montre bien que l'ajout de cobalt dans les bains de déposition a permis d'améliorer la résistance à la corrosion des dépôts de Zn-Co.

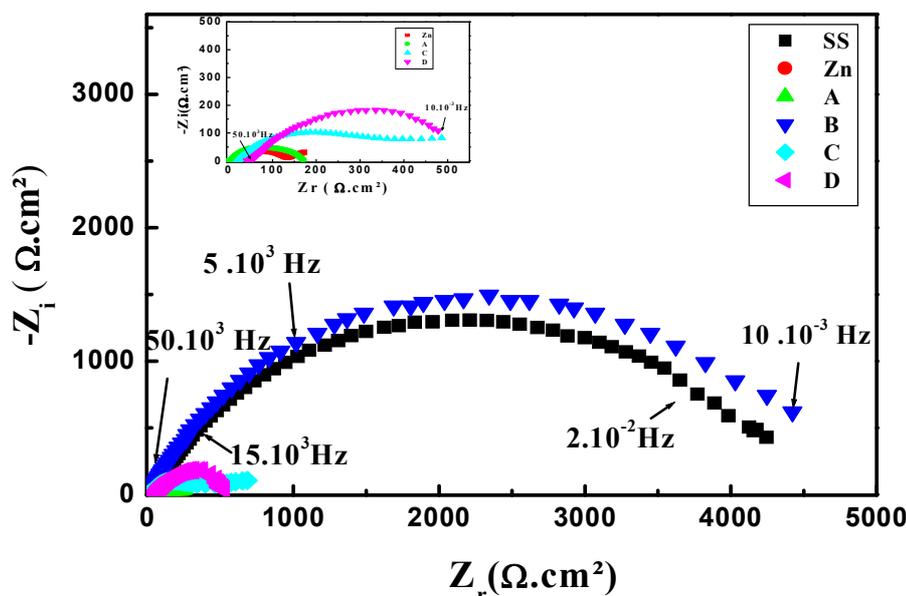


Figure III. 18: Diagrammes de Nyquist des différents dépôts tracés à E_{corr} après immersion pendant 1 heure dans une solution NaCl 3.5%.

La résistance de transfert de charge R_t de l'échantillon obtenu à partir du bain B est considérablement plus élevée que celle des autres revêtements (voir le tableau III. 5), traduisant ainsi sa résistance à la corrosion qui est significativement élevée. Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus à partir des courbes E_{corr} (temps) (Fig. III.14), la polarisation potentiodynamique (Fig. III.16) et les droites de Tafel (Fig. III.17).

La résistance de polarisation R_p , englobant la résistance R_{tc} et la résistance de diffusion R_d est évaluée à partir de ces diagrammes. L'ensemble des valeurs de R_p , résistance de l'électrolyte (R_{el}) ainsi que celles de la capacité C de la double couche est présenté dans le tableau III.5.

Tableau III. 5: Valeurs de la résistance de polarisation R_p , de la capacité C de la double couche et R_{el} obtenues à partir des diagrammes d'impédance des différents dépôts.

	Acier	Zn 0.1	A	B	C	D
R_{el} (imp) $\Omega.cm^2$	30.50	47.18	31.25	11.44	18.78	49.32
R_p (imp) $\Omega.cm^2$	$4.355*10^3$	133.7	167.20	$6.59*10^3$	583.40	498
C (imp) $\mu F/cm^2$	130.0	211.7	$19.03*10^3$	193.1	172.3	$4.47*10^3$

Des résultats rapportés par Neto et al. [52] ont montré que l'échantillon Zn-18Co présentait une résistance de polarisation R_p la plus élevée dans une solution NaCl 5% que celles des revêtements Zn-1Co, Zn-7Co et Zn-10 Co.

d - Evolution de R_p au cours du temps d'immersion

Pour confirmer ces résultats, nous avons jugé très utile d'évaluer la résistance à la corrosion de chaque échantillon pour des temps d'immersion de 4 heures. Pour cela, nous présentons les valeurs de R_p déterminées à partir des courbes de Tafel en fonction du temps d'immersion. D'après la figure III. 19, nous observons que la résistance de polarisation R_p diminue pour l'acier inoxydable, le zinc et l'échantillon du bain A au cours de la première heure d'immersion, puis elle se stabilise pour l'ensemble des échantillons jusqu'à 3 heures d'immersion. Cette évolution de R_p indique probablement une attaque du zinc et de l'acier qui est ralenti au cours du temps. On note que l'augmentation de R_p relative à l'acier et au zinc au cours de la dernière heure est attribuée, respectivement, à la formation d'une couche de passivité et à la présence des produits de corrosion de Zn, tel que l'hydroxychlorure de zinc $Zn_5(OH)_8Cl_2$ en surface [53].

Il est important de signaler également que l'échantillon du bain B présente une résistance de polarisation stable (avec le temps) est plus grande que celles des échantillons de zinc, A et C et donc une résistance à la corrosion plus grande au cours du temps d'immersion.

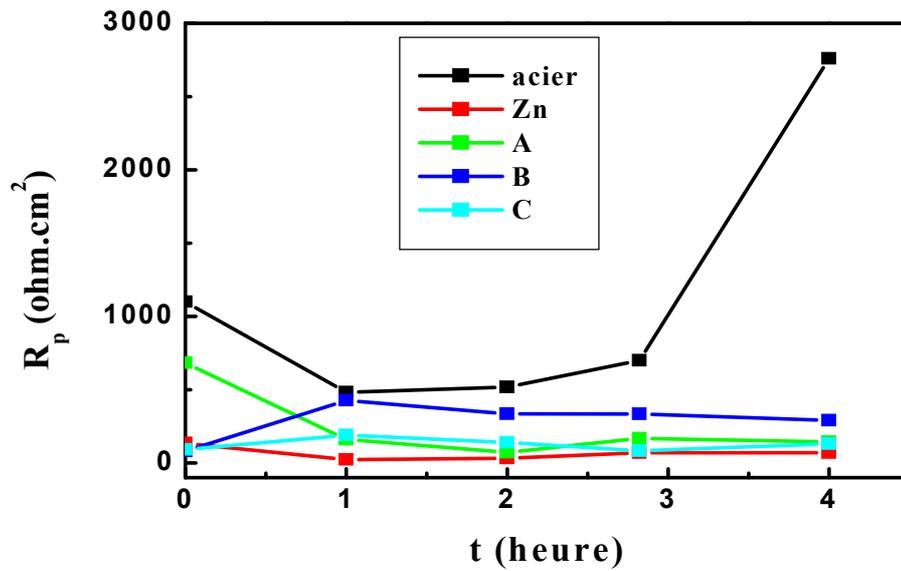


Figure III. 19: Evolution de la résistance de polarisation pour l'acier, Zn et les dépôts Zn-Co au cours de l'immersion dans une solution NaCl 3.5%.

III.3.2 Analyse de la surface des dépôts après immersion par MEB

Les morphologies de surface de zinc et les alliages Zn-Co déposés sur l'acier inoxydable ont été examinés par microscopie électronique à balayage (MEB) après les essais de polarisation potentiodynamique suivis d'une heure d'immersion dans une solution de NaCl 3,5%. Les photos MEB obtenues sont présentées dans Figure III. 20.

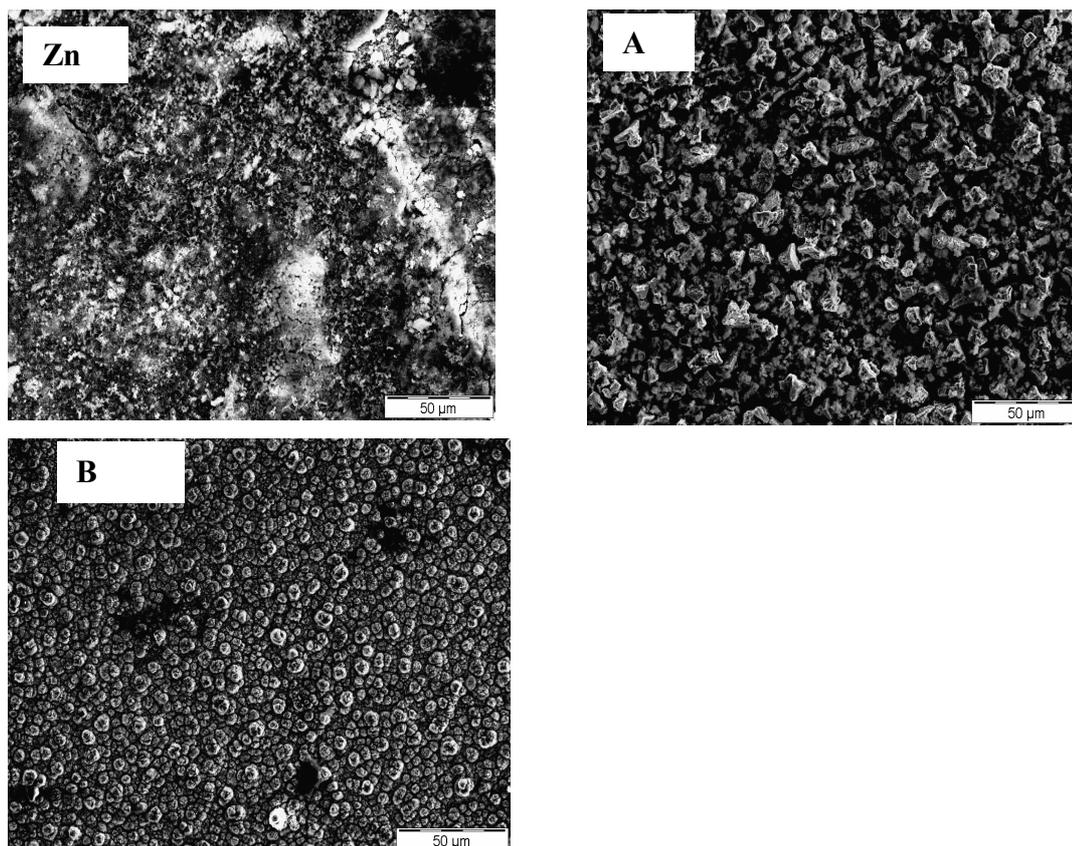


Figure III.20: Photos MEB de zinc seul et des revêtements obtenus à partir des bains A et B dans une solution de NaCl 3,5%.

Il apparaît que la surface de Zn est recouverte avec des produits de corrosion blancs, principalement l'hydroxychlorure de zinc monohydraté $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ [52, 54]. Cette surface présente des dommages sous forme de piqûres et fissures irrégulières. La surface des dépôts d'alliage Zn-Co est caractérisée par une structure de forme granulaire. Celle du dépôt obtenu à partir du bain B ($[Co^{2+}] / [Zn^{2+}] = 1$) est plus compacte et moins poreuse, possédant des grains plus petits et de forme sphérique par comparaison à la surface de l'échantillon A ayant des gros grains et non-uniforme et une surface poreuse. Chu et al. [55] ont signalé, par microscopie MET sur le dépôt Zn-Co à teneur élevée en cobalt (64% en poids), l'obtention d'un alliage dense, homogène et nanocristallin. Sur la base des résultats morphologique, le dépôt obtenu à partir du bain B qui présente une surface constituée de grains fins conduit à la formation d'un film protecteur uniforme et stable qui garantit une meilleure résistance à la corrosion.

Conclusion

Il est clair que les revêtements Zn-Co déposés à partir des divers bains ont des structures et des porosités différentes qui, affectent la résistance à la corrosion de ces alliages. Par conséquent, il peut être conclu que la composition du bain a un effet considérable sur les caractéristiques des dépôts, tels que la taille, la forme et la distribution des cristallites, homogénéité du dépôt, ainsi que le comportement vis à vis de la corrosion de ces dépôts. En accord avec les résultats de la littérature [51, 52] et d'après les résultats obtenus dans ce chapitre, nous concluons que l'échantillon obtenu à partir du bain B présente une meilleure résistance à la corrosion. Pour cette raison, cet échantillon a été sélectionné pour étudier son comportement en présence de l'additif (citrate) dans la suite de notre travail.

Référence

- [1] J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan, W: Surface Electrochemistry, Plenum Press, New York (1993) P833
- [2] J. Torrent-Burgués, E. Gaus. *J. Appl. Electrochem.* **37** (2007) 643–651
- [3] N. Zech, E.J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 2886.
- [4] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, P. C. Searson, *J. Phys.* **31** (1998) 1927.
- [5] M.B.Q. Arganaraz, C. I. Vazquez, G. I. Lacconi, *J. Electroanal. Chem.* **639** (2010) 95.
- [6] M.Z. An, P.X. Yang, C.N. Su, A. Nishikata, T. Tsuru, *J. Chem.* **26** (2008) 1219-1224.
- [7] V.D. Jovic, R.M. Zejnilovic, A.r. Despica and J.S. Stevanovic, *J. Appl. Electrochem.* **18** (1998) 511.
- [8] E. Gomez, X. Alcobe, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* **505** (2001) 54.
- [9] S.V. Moradi, F.M. Mansfeld, I. Toth: *Bioorg. Med. Chem.* **21** (2013) 4259–4265.
- [10] M. M. Abou-krisa, A. M. abushoffa, *Int. J. Electrchem. Sci.* **2** (2007) 418-432
- [11] D. Grujic, B. Pesic, *Electrochim. Acta.* **47** (2002) 2901.
- [12] A. J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York. (1980).
- [13] D. Pletcher, R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, PP. 283-316, Horwood Publishing, Limited, England. (1985).
- [14] G. Oskam, P. M. Vereecken, P. C. Searson, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 1436.
- [15] L. H. M. Huizar, J. Robles, M. P. Padavé, *J. Electroanal. Chem.* **521** (2002) 95.
- [16] E. Gomez, E. Valles, *J. Electroanal. Chem.* **397** (1995) 177.
- [17] E. Gomez, E. Valles, *J. Electroanal. Chem.* **421** (1997) 157
- [18] G. Trejo, R. Ortega, Y. Meas, E. Chainet, P. Ozil, *J. Appl. Electrochem.* **33** (2003) 373.
- [19] H. Dahms, I.M. Croll, *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 771.
- [20] M. Yunus, C. Capel-Boute, C. Decroly, *Electrochim. Acta.* **10** (1965) 885.
- [21] J. Mindowicz, C. Capel-Boute, C. Decroly, *Electrochim. Acta.* **10** (1965) 901.
- [22] K. Higashi, H. Fukushima, T. Urakawa, T. Adaniya, T. Matsudo, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 2081.
- [23] A. Stankeviciute, K. Leinartas, G. Bikulcius, D. Virbalyte, A. Sudavicius, E. Juzeliunas, *J. Appl. Electrochem.* **28** (1998) 89.
- [24] M. H. Gharahcheshmeh, M.H. Sohi, *Mater. Chem. Phys.* **134** (2012) 1146-1152.
- [25] A. M. Alfantazi, J. Page and U. Urb, *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 1225.

- [26] A.E. Elsherief, *J. Appl. Electrochem.* **33** (2003) 43.
- [27] J.L. Ortiz-Aparicio, Y. Meas, G. Trejo, R. Ortega, T.W. Chapman, E. Chainet, P. Ozil, *Electrochim. Acta.* **52** (2007) 4742–4751.
- [28] J. B. Bajat, S. I. Stevanovic, B. M. Jokic, *J. Serb. Chem. Soc.* **76** (2011) 1537-1550.
- [29] Huang et al., *Trans. IMF.* **84** (2006).
- [30] M. Cerisier, K. Attenborough, J.P. Celis, C. Van Haesendonck, *Appl. Surf. Sci.* **166** (2000) 154.
- [31] E. Gomez, R. Pollina, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* **397** (1997) 111.
- [32] B.R. Scharifker, G.J. Hills, *Electrochim. Acta* **28** (1983) 879.
- [33] Southampton Electrochemistry Group, in: T.J. Kemp (Ed.), *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK, 1985.
- [34] M. Ohba, Z. Panossian, P. Camargo, *Trans. IMF* **83** (2005) 199.
- [35] B.R. Scharifker, G.J. Hills, *Electrochim. Acta* **28** (1983) 879.
- [36] M. Hernandez, M. Gonzalez, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004)
- [37] S. Omanovic, M. Metikos-Hukovic, *Thin Solid Films.* **458** (2004) 52.
- [38] D. Grujicic, B. Pesie, *Electrochim. Acta* **29** (2004) 4719.
- [39] S. Floate, M. Hyde, R.C. Compton, *J. Electroanal. Chem.* **523** (2002) 49.
- [40] M.L. Alcala, E. Gomez, E. Valles, *J. Electroanal. Chem.* **370** (1994) 73.
- [41] C. Karwas, T. Hepel, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 1672.
- [42] C. J. Lan, W. Y. Liu, S. T. Ke, T. S. Chin, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006) 3103-3108.
- [43] R. Ramanauskas, L. Gudavicitute, R. Juskenas, *Chemija.* **19** (2008) 7-13.
- [44] M. H. Gharahcheshmeh, M. H. Sohi, *Int. J. Technol.* **3** (2010) 33- 36.
- [45] Z.F. Lodhi, J.M.C. Mol, W.J. Hamer, H.A. Terry, J.H.W. De Wit, *Electrochim. Acta.* **52** (2007) 5444- 5452.
- [46] M.C. Li, M. Royer, D. Stien, A. Lecante, C. Roos, *Corros. Sci.* **50** (2008) 1975–1981.
- [47] N. Boshkov, K. Petrov, D. Kovacheva, S. Vitikova, S. Nemska, *Electrochim. Acta.* **51** (2005) 77.
- [48] S. Peulon, D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 864.
- [49] T. Falk, J. E. Svensson, L. G. Johansson, *J. Electrochem. Soc.* (1998) 145.
- [50] S. Tao, D.Y. Li, *Nanotechnology.* **17** (2006) 65.
- [51] S. Lichušina, A. Sudavičius, R. Juškėnas, D. Bučinskienė, *Trans. IMF.* **86** (2008) 141-147.
- [52] P.D.L. Neto, A.N. Correia, R.P. Colares, W.S. Araujo, *J. Braz. Chem. Soc.* **18** (2007) 1164-1175.

[53] M. H. Gharahcheshmeh, M. H. Sohi, *Mater. Chem. Phys.* **117** (2009) 414.

[54] N. Boshkov, K. Petrov, S. Vitkova, S. Nemska, G. Raichevsky, *Surf. Coat. Technol.* **157** (2002) 171.

[55] Q. Chu, W. Wang, J. Liang, J. Hao, Z. Zhen, *Mater. Chem. Phys.* **142** (2013) 539-544.

Chapitre IV

**Effet de l'additif sur l'électrodéposition et la tenue à
la corrosion de l'alliage Zn-Co**

Introduction

Dans la pratique moderne, lors de l'électrodéposition des métaux et d'alliages, il est bien connu que l'introduction de petites quantités de substances organiques dans le bain d'électrolyse conduit à des changements plus ou moins importants sur le dépôt élaboré. La quantité requise de ces agents organiques est relativement faible et leur action est souvent spécifique pour un bain donné. Donc l'efficacité du procédé d'électrodéposition et les caractéristiques du dépôt de Zn-Co peuvent être améliorées en utilisant des additifs tels que les citrates de sodium $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ dans le bain d'électrolyte. Ici, nous rapportons le comportement à la corrosion des films Zn-Co en fonction de la présence des citrates comme additif et du pH pour avoir une meilleure idée sur les performances du système d'alliage Zn-Co.

IV.1 Analyse par spectroscopie UV-visible

IV.1 1 Effet de la concentration des citrates sur la formation des complexes

La figure (IV.1) montre les spectres UV-vis enregistrés dans la gamme de longueur d'onde entre 400 et 700 nm d'une solution diluée de 10 fois à partir d'une solution équimolaire 0.1M en Zn^{2+} et Co^{2+} contenant $C_{\text{Na3cit}} = 0.1$ et 0.2 M à $\text{pH} = 5,6$ ($[\text{Co}^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}] = 1$).

En absence des citrates, nous observons un pic au voisinage de 500 nm et un épaulement à 460 nm. Un léger décalage du pic d'absorption autour de 512 nm a été observé pour les complexes des citrates, par rapport à la solution sans citrate. Ce décalage peut être attribué au fait que les ions Zn^{2+} et Co^{2+} pourraient être complexés par les groupements carboxyles des citrates ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$) selon l'échange avec des ligands [1, 2]. Notons que l'absorption de ces complexes augmente avec l'augmentation de la concentration des citrates, ce qui indique que l'espèce de zinc formée présentait généralement une photoabsorption élevée à haute concentration en additif.

Des résultats similaires ont été rapportés par Survila et al. [3] pour les alliages Sn-Co dans des bains des citrates dans des conditions similaires. Szczygieł et al. [4] ont également étudié l'effet des citrates de sodium comme agent complexant sur le dépôt d'alliage Zn-Co dans un bain de sulfates en utilisant une même concentration de 0.1M en Zn^{2+} et Co^{2+} ($[\text{Co}^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}] = 1$) et une concentration de 0.1M en $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Ils ont observé que la quantité des ligands utilisée était probablement insuffisante pour complexer l'ensemble des ions Zn^{2+} dans la solution.

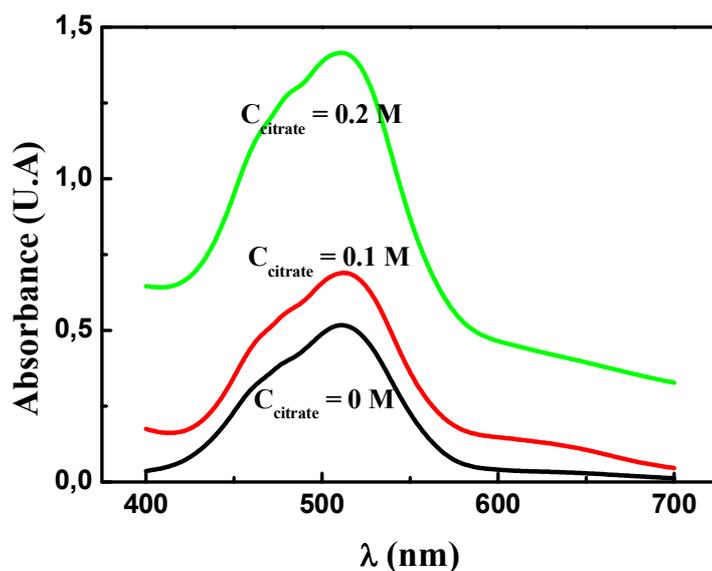


Figure IV. 1: Spectres UV-vis de la solution diluée 10 fois contenant les ions Zn^{2+} et Co^{2+} ($[Co^{2+}] / [Zn^{2+}] = 1$) en fonction de la concentration des citrates: $C_{Na_3cit} = 0 M, 0,1 M$ et $0,2 M$ à pH 5.6.

IV.1.2 Effet de pH sur la formation des complexes

L'effet du pH sur la formation des complexes d'ions de cobalt et de zinc a également été étudié. La figure IV.2 représente les spectres UV-vis du bain B2 à différentes valeurs du pH allant de 1,5 à 5,6. Les spectres présentent des pics larges centrés autour de 510 nm. On observe que la solution de pH = 1,5 exempte des citrates présente une photo absorption faible. L'absorbance des complexes formés a été augmentée quand le pH de la solution aqueuse a été porté de 1,5 à 4 en présence de l'additif. Il est important de noter que les absorbances des solutions de Zn-Co- citrate à pH 1,5 et 3,1 sont proches et sont plus grande que celle de la solution sans citrate, indiquant que de petites quantités de complexes $[ZnH_2cit]^+$ et $[ZnHcit]$ ont été formées, respectivement. Ces résultats sont en accord avec le diagramme de la spéciation des espèces de zinc (Chap. I, Fig.11). Alors que pour le cobalt, ces valeurs de pH correspondent à la prédominance de complexe $[CoHcit]$ selon le diagramme de spéciation pour cet élément (Chap. I, Fig. 12). En raison de son activité optique faible [2], l'absorbance de ce complexe n'a pas changé de manière significative. A un pH de 5,6, un pic intense est observé, ce qui indique une absorbance élevée c'est-à-dire une concentration élevée en espèces complexées qui se forment. L'analyse des diagrammes de spéciation de cobalt et de zinc révèle que lorsque le pH de la solution est de 5,6, essentiellement deux espèces en grande

concentration $[\text{Zn}(\text{cit})_2]^{4-}$ [5] et $[\text{Co}(\text{cit})]^-$ [6] prédominant. Par conséquent, le pH de 5,6 a été choisi pour les expériences suivantes.

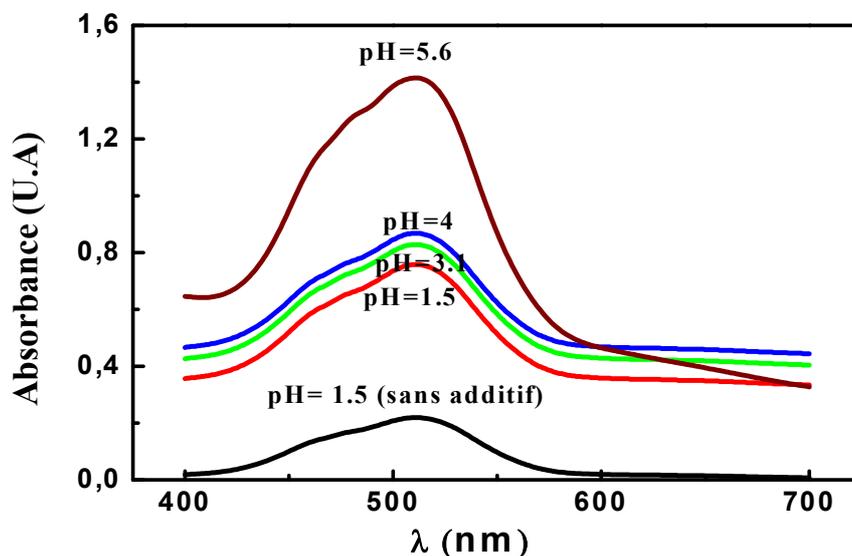


Figure IV.2: Spectres UV-vis des solutions diluées 10 fois pour le bain B2 ($C_{\text{citrate}} = 0.2\text{M}$) à différents pH.

IV.2 Etude par voie électrochimique du dépôt Zn-Co

a - Voltampérométrie cyclique

Pour comprendre l'effet de l'additif sur la cinétique ainsi que sur le mécanisme de formation de l'alliage Zn-Co, des expériences de voltampérométrie cyclique (Fig. IV.3) ont été effectuées à l'ambiante sur un substrat d'acier inoxydable immergé dans des bains contenant la même concentration molaire de Zn^{2+} et Co^{2+} (0,1 M), dans lesquels la concentration en citrates a été doublée de 0,1 à 0,2 M à un pH constant de 5,6. D'après cette figure, il est clair que l'ajout des citrates influe remarquablement sur le mécanisme et la cinétique de déposition de l'alliage Zn-Co. En effet, la présence des citrates entraîne une diminution des densités du courant des pics cathodiques et anodiques indiquant que le processus de déposition est devenu plus lent que celui du dépôt sans additif. Pendant le balayage cathodique, des changements significatifs sont observés, en particulier pour l'espèce Zn^{2+} . La densité de courant d'électrodéposition et la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) dépendent fortement de la concentration des citrates Na_3Cit . Quand la concentration de Na_3Cit augmente dans la solution, le pic de réduction de zinc se déplace vers des potentiels plus cathodiques. Ce déplacement peut être attribué, comme déjà mentionné, à l'effet de complexation des ions

Zn^{2+} et l'adsorption des citrates. En outre, la densité de courant liée à la réaction de dégagement d'hydrogène, observée autour -1,4 V, diminue avec l'augmentation de la concentration de l'additif. L'adsorption des complexes sur la surface de l'électrode retarde le mouvement des ions du Zn^{2+} et Co^{2+} . Il a été rapporté [6], en plus de l'effet inhibiteur du complexe $[Zn(cit)_2]^{4-}$, que dans une solution contenant un excès de citrate (0,2 M) à pH 6,2, les espèces $[Co(cit)_2]^{4-}$ sont électrochimiquement inactives et réduites à un potentiel plus négatif que le complexe $[Co(cit)]^-$. Par conséquent, la suppression des pics anodiques indique que les complexes de Zn et Co inhibent la réduction des ions de Zn^{2+} et de Co^{2+} . Il est important de souligner que la décharge simultanée de différents ions sur la cathode n'est pas un processus simple, et il peut être influencé par plusieurs facteurs, tels que la surface du substrat, la densité de courant ou le potentiel appliqué, ainsi que l'évolution de la structure et l'activité de chaque cation métallique dans le double couche.

Au cours du balayage anodique, en l'absence des citrates, quatre pics d'oxydation I, II, III et IV sont clairement observés dans le domaine de potentiel de -1,1 à -0,5 V/ ECS. Comme suggéré par Trejo et al. [7] et Gomez et al. [8], la présence de multiples pics anodiques de l'alliage peut être attribuée à la dissolution des différentes phases intermédiaires de Zn-Co formées au cours du processus d'électrodéposition. Ces pics anodiques sont situés entre les potentiels d'oxydation du zinc seul (-0.92V) et de cobalt seul (-0.15V). En présence de 0,1 M Na_3Cit , les pics liés à l'oxydation des phases Zn-Co sont nettement inférieurs. Cependant, en présence de 0,2 M Na_3Cit , ces pics sont invisibles. Ce comportement peut être expliqué par un effet d'inhibition de l'additif sur le dépôt d'alliage Zn-Co en bloquant certains sites actifs disponibles pour le dépôt.

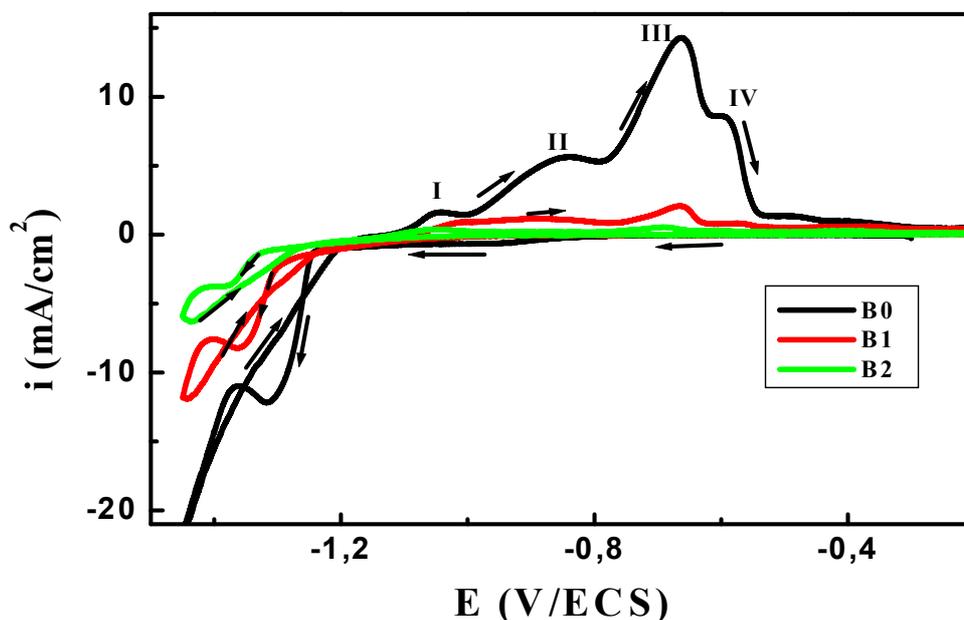


Figure IV. 3: Voltammogrammes cycliques tracés à une vitesse de balayage $v_b = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ obtenus à partir des bains: B0 ($[\text{Na}_3\text{cit}] = 0 \text{ M}$), B1 ($[\text{Na}_3\text{cit}] = 0,1 \text{ M}$), Et B2 ($[\text{Na}_3\text{cit}] = 0,2 \text{ M}$), $\text{pH} = 5,6$.

b - Effet de la vitesse de rotation

Pour étudier l'effet de la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournante (EDT) en acier inoxydable sur le processus de dépôt électrolytique de zinc et de cobalt, une série de voltampérogrammes a été enregistrée dans le domaine cathodique $-0,6$ jusqu'à $-1,6 \text{ V/ECS}$. L'électrolyte est une solution équimolaire ($0,1 \text{ M}$) en ions Zn^{2+} et Co^{2+} exempte ou contenant des citrates ($0,1, 0,2 \text{ M}$).

D'après la figure IV.4, les courbes densités de courant -potentiel pour l'ensemble des solutions présentent deux plateaux avec différentes valeurs des densités de courant limite i_L , le plateau dont la valeur i_L est petite est affecté à la réduction des ions Co^{2+} et le plateau dont la valeur i_L est grande est attribué à la réduction de Zn^{2+} . On remarque que i_L correspondant à la réduction des ions Zn^{2+} augmente, pour l'ensemble des solutions, avec la vitesse de rotation ω de l'électrode. Par ailleurs, i_L , relatif à la réduction des ions Co^{2+} , augmente avec ω en absence de l'additif mais il n'évolue pas en présence de ce dernier ajouté à des concentrations $0,1$ et $0,2 \text{ M}$. En traçant les valeurs de la densité de courant des plateaux mesurée à des potentiels de $-1,3 \text{ V/ECS}$ pour le zinc (Fig. IV. 5 a) et de -1 V/ECS pour le cobalt

(Fig. IV. 5b), respectivement en fonction de la $\omega^{1/2}$, une relation linéaire bien définie indique un processus contrôlé par un phénomène de diffusion au cours de la formation du dépôt et qui vérifié la relation de Levich [9] donnée par:

$$I_L = 0.62 n F A D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6}$$

Où I_L est le courant de Levich (mA), n est le nombre d'électrons transférés dans la réaction de réduction, F est la constante de Faraday (C / mol), A est la surface de l'électrode (cm^2), D est le coefficient de diffusion (cm^2 / s), ω est la vitesse de rotation angulaire de l'électrode (rad / s), ν est la viscosité cinématique (cm^2 / s), C est la concentration d'électrolyte (mol / cm^3).

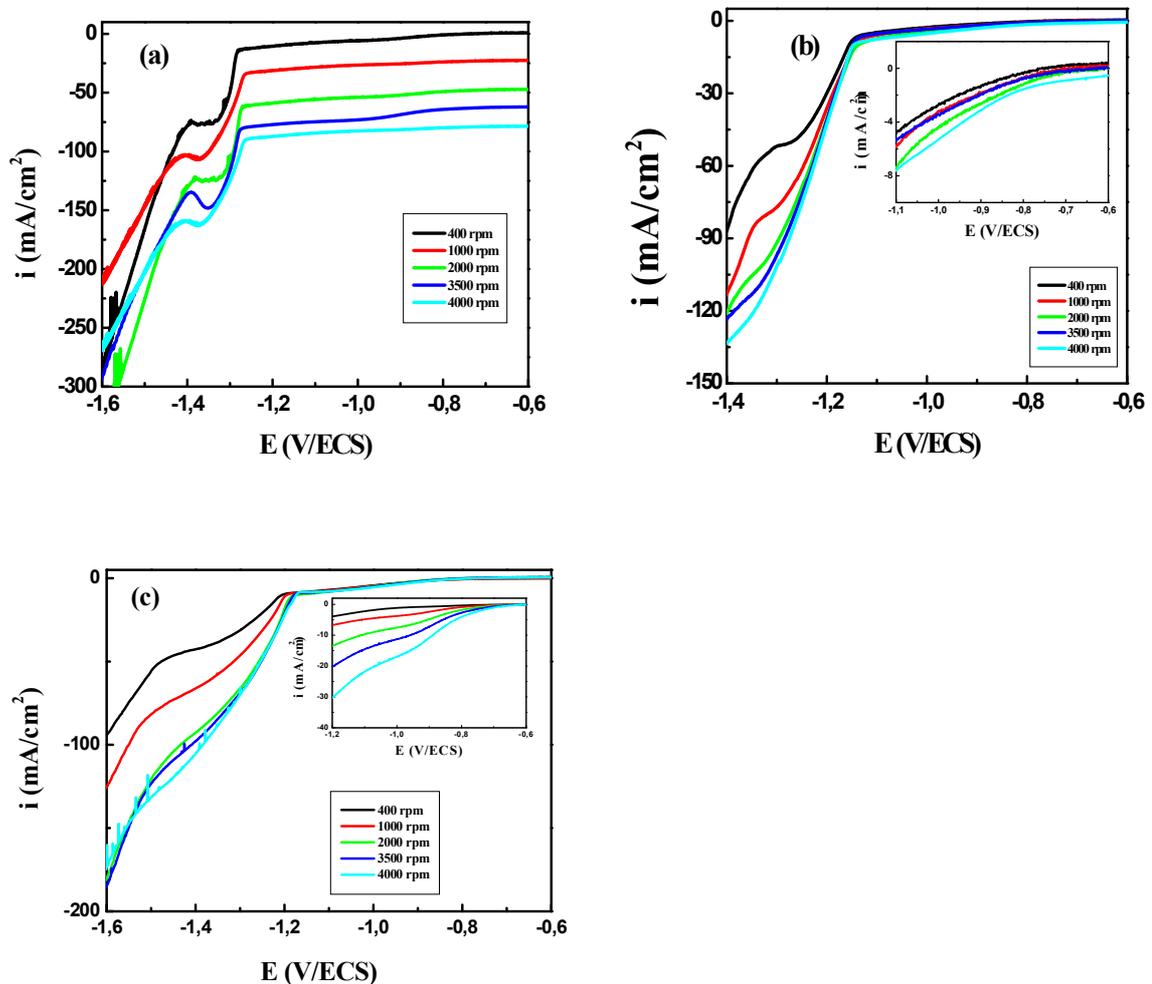


Figure IV. 4: Courbes de voltammétrie tracées à une vitesse $\nu_b = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ sur des électrodes tournantes en acier dans les bains B0 ($C_{\text{Na}_3\text{cit}} = 0\text{M}$), B1 ($C_{\text{Na}_3\text{cit}} = 0,1 \text{ M}$), B2 ($C_{\text{Na}_3\text{cit}} = 0,2 \text{ M}$) à pH 5,6.

Sur la figure IV.5, nous avons représenté la variation de la densité de courant limite i_L au niveau des plateaux correspondant à la réduction des ions Zn^{2+} et Co^{2+} de chaque voltampérogramme de la figure IV.4, en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation $\omega^{1/2}$ de l'électrode.

La densité de courant limite de réduction augmente linéairement avec $\omega^{1/2}$, ce qui montre que le processus de réduction est limité par la diffusion.

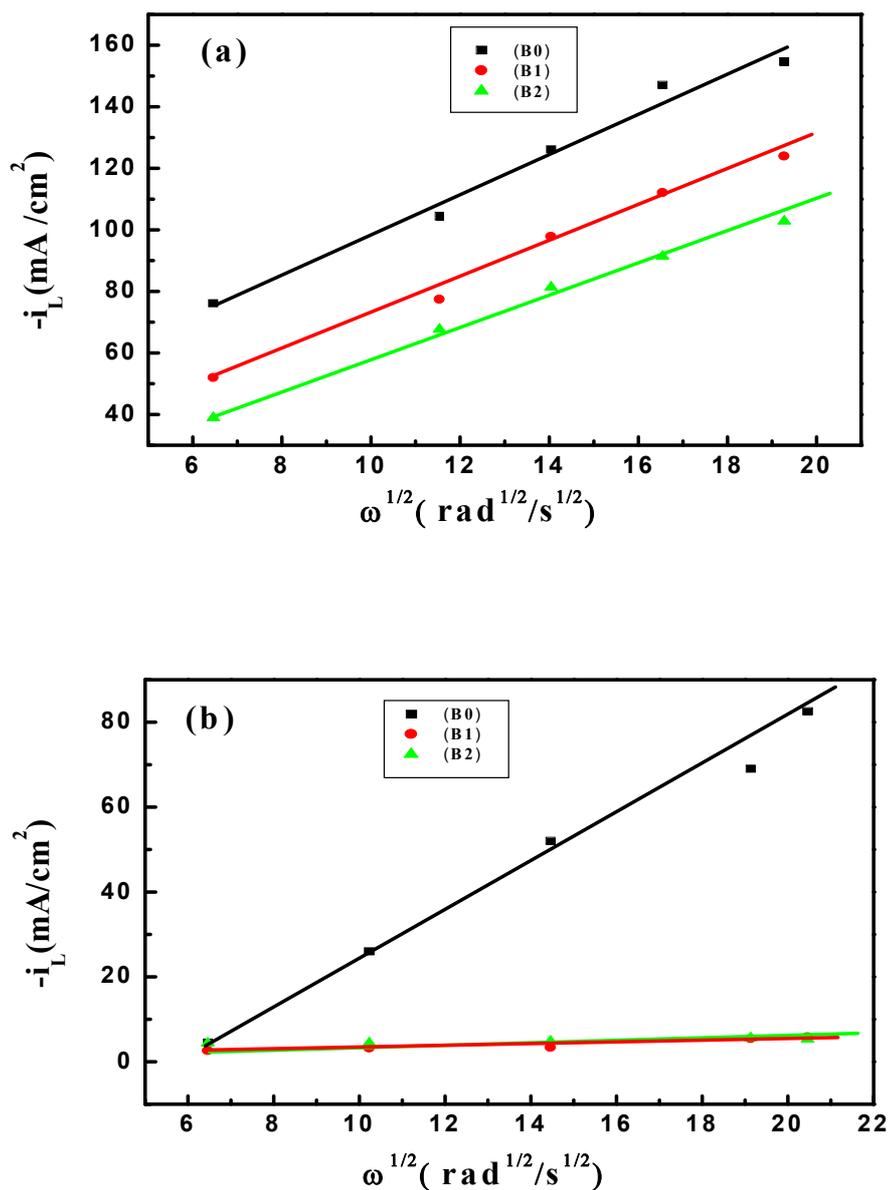


Figure IV. 5: Variations de la densité de courant limite i_L en fonction de $\omega^{1/2}$ obtenus à des potentiels de -1.3 V/ECS pour la réduction du Zn (Fig. IV.5a) et -1V/ECS pour la réduction du Co (Fig. IV.5b).

On note que ces droites ne passent pas par l'origine, indiquant qu'un contrôle mixte (diffusion, transfert de charge) pourrait avoir lieu [10]. Les coefficients de diffusion, D , des espèces au cours du processus de réduction, calculées à partir de la pente de ces droites en fonction de la concentration d'additif Na_3cit , sont rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau IV. 1: Valeurs des coefficients de diffusion D des espèces Zn^{2+} et Co^{2+} dans les bains B0, B1 et B2 à $\text{pH} = 5,6$.

Bain	$D_{\text{Zn}^{2+}} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{\text{Zn}^{2+}} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ [11]	$D_{\text{Co}^{2+}} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{\text{Co}^{2+}} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ [12]
B0	$1.48 \cdot 10^{-7}$	$7.5 \cdot 10^{-6}$	$1.13 \cdot 10^{-7}$	$1.62 \cdot 10^{-6}$
B1	$1.30 \cdot 10^{-7}$		$1.6 \cdot 10^{-9}$	
B2	$1 \cdot 10^{-7}$		$0.34 \cdot 10^{-9}$	

Les valeurs de $D_{\text{Zn}^{2+}}$ et $D_{\text{Co}^{2+}}$ obtenues dans la solution exempte d'additif sont en bon accord avec les valeurs rapportées récemment dans la littérature [11, 12] pour ces espèces. En comparaison avec les valeurs des coefficients $D_{\text{Zn}^{2+}}$ et $D_{\text{Co}^{2+}}$ obtenus à partir de la solution sans additif, celles obtenues à partir des solutions contenant l'additif sont plus petites.

c - Courbes courant-temps

Le processus de nucléation du dépôt Zn-Co sur l'électrode de l'acier a été analysé par l'exploitation des courbes courant-temps. Tous les dépôts Zn-Co élaborés en absence ou en présence de l'additif, ont été obtenus sur un substrat en acier inoxydable en mode potentiostatique à -1.35 V/ECS pendant 15 minutes. Dans le but de montrer les caractéristiques du processus d'électrodéposition durant les premiers instants, la figure IV.6 montre les transitoires $i(t)$ obtenus au cours des 60 premières secondes. Ces courbes montrent des allures similaires. Chacune des courbes débute par un courant capacitif provenant de la charge de la double couche et également de la formation des premiers germes sur des sites de nucléation, puis les transitoires résultants sont caractérisés par une augmentation rapide de la densité de courant en des temps très courts c'est à dire le courant croit du fait de l'augmentation du nombre des germes et la croissance individuelle de chaque germe

(formation d'une nouvelle phase), suivie d'une diminution du courant, dû à la diffusion planaire sur l'électrode. L'allure de ces courbes est une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de nucléation-croissance sous contrôle diffusionnel [13]. Ce qui démontre que le transport des espèces électroactives Zn^{2+} et Co^{2+} vers les sites actifs est cinétiquement contrôlé par le transport de masse d'ions métalliques à la surface de l'électrode [14]. On note que les courbes tracées en présence de l'additif organique présentent des densités de courant plus petites que celle de la courbe sans additif. Ce résultat est en bon accord avec celui de la dissolution anodique des dépôts (Fig. IV. 3). Cet effet montre clairement l'influence de cette espèce sur la cinétique de déposition de l'alliage Zn-Co qui se manifeste par la diminution de la vitesse de déposition des films. Ceci est une conséquence des phénomènes de complexation par les citrates lors de leur ajout dans les bains de déposition.

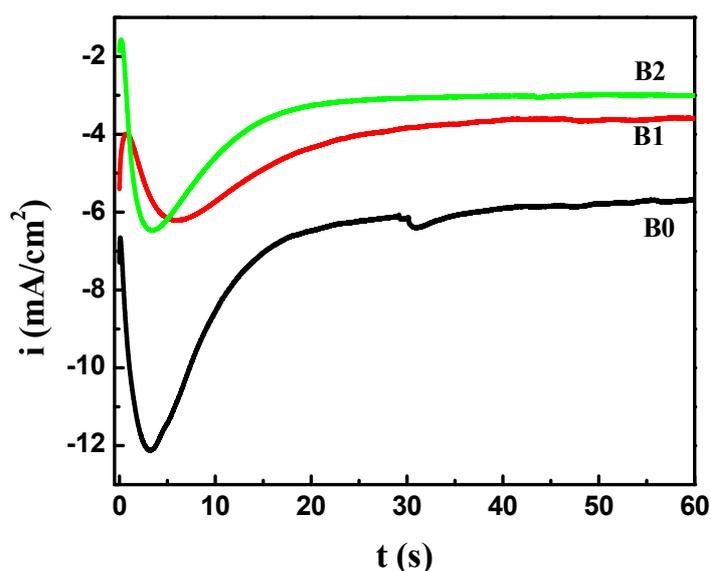


Figure IV. 6: Courbes transitoires (i-t) obtenues à -1,35 V pour les dépôts Zn-Co obtenus à partir des bains B0, B1 et B2.

Afin d'avoir une idée sur les épaisseurs e de nos dépôts obtenus pendant 15 minutes, une estimation a été faite en appliquant la relation de Faraday et en considérant que le film obtenu à partir du bain B1 est compact et se compose de zinc uniquement (la teneur en Co est négligeable)

$$e = (A.i.t) / n.F. \rho$$

Où e est l'épaisseur du film, A et ρ sont respectivement, la masse atomique du zinc (65.38 g/mol) et sa masse volumique (7.14 g/cm³), i est la densité de courant mesurée pour le dépôt obtenu pendant $t=15$ min (-4 mA), n et F sont, respectivement le nombre d'électrons échangés et le nombre de Faraday (96485 C/mol).

Le calcul fournit une valeur de l'épaisseur e de l'ordre de 7 μm , qui est très proche de celle obtenue pour le même alliage ($e = 10 \mu\text{m}$) par Swathirajan et al. [15].

IV. 3 Caractérisations des dépôts de Zn-Co

a - Caractérisation structurale

Les échantillons B0, B1 et B2 ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX). au laboratoire de Physique de l'université de Sétif. Les expériences ont été réalisées sur un diffractomètre Brucker D8 Siemens sur un goniomètre $\theta / 2\theta$. Le rayonnement est produit par une anticathode de cuivre $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$).

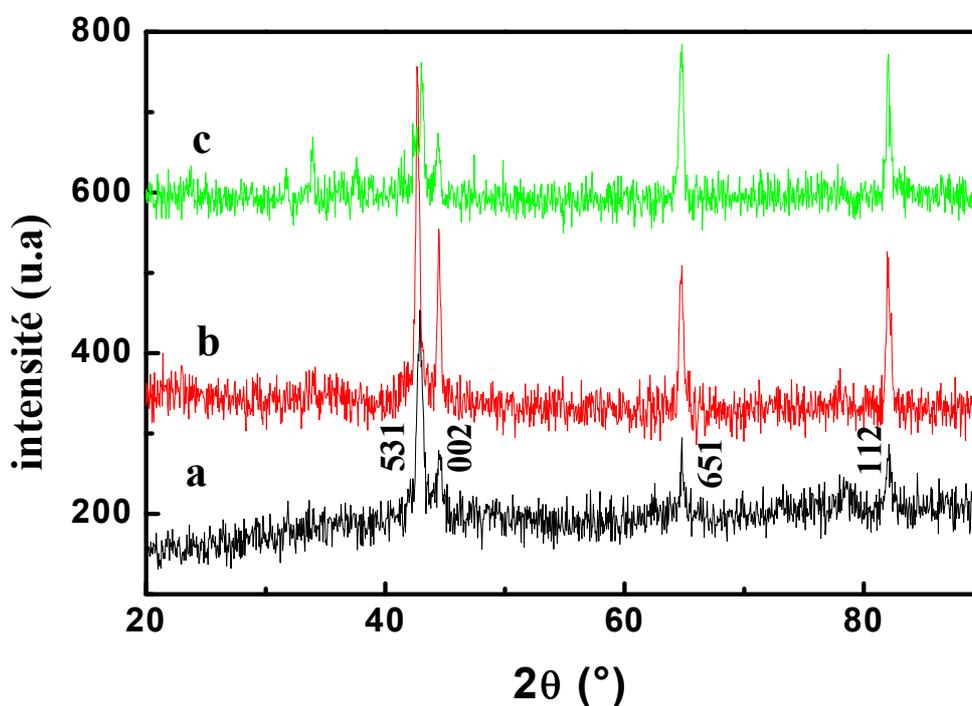


Figure IV. 7: Spectres de diffraction des rayons X des dépôts d'alliage Zn-Co obtenus à différentes concentrations d'additif: (a) $C_{\text{Na}_3\text{cit}} = 0 \text{ M}$, (b) $C_{\text{Na}_3\text{cit}} = 0,1 \text{ M}$, (c) $C_{\text{Na}_3\text{cit}} = 0,2 \text{ M}$ pH = 5,6.

La figure IV.7 représente les diffractogrammes correspondant aux échantillons d'alliages de Zn-Co avec et sans additif. L'ensemble des spectres indique la présence de quatre pics qui sont liés aux réflexions des alliages Zn-Co riches en zinc de différentes structures, au zinc et au cobalt. Ces pics situés à $2\theta = 42.85, 44.54, 64.78$ et à 82.07° correspondent respectivement aux réflexions (531) de la phase monoclinique CoZn_{13} (fichier PDF N°00-004-083), (002) de cobalt hexagonal seul (fichier PDF N°00-001-1254), (651) de la phase cubique $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$ et la réflexion (112) de zinc hexagonal seul [16]. Notre indexation est en parfait accord avec celle de Rashwan et al. [17] qui ont élaboré un dépôt de Zn-Co à partir d'une solution équimolaire en sulfate de Zn et de Co contenant l'acide aminé $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (glycine) comme additif. Il est intéressant de noter que le pic (531) est le plus intense, ce qui indique que la phase CoZn_{13} est majoritaire dans le dépôt Zn-Co. De même on observe que l'ajout des citrates à 0.1M entraîne une augmentation de l'intensité des pics et par suite de la teneur de toutes les phases présentes dans le dépôt.

Les paramètres de diffraction des rayons X relatifs aux dépôts Zn-Co obtenus à partir des bains B0, B1 et B2 sont représentés dans le tableau IV. 2.

Tableau IV. 2: Paramètres dérivés et composition de diffractogrammes de RX des dépôts obtenues à partir des bains B0, B1 et B2.

2θ	d (Å)	Relative intensité	β	h k l	phase	structure	a (Å)	b (Å)	c (Å)
42.85	2.11009	100	0.3963	(531)	CoZn_{13}	monoclinique	13.30	7.535	4.992
44.54	2.03415	35.30	0.2952	(002)	Co	hexagonale	2.506	2.506	4.069
64.78	1.43907	13.34	0.3936	(651)	$\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$	cubique	11.27	11.27	11.27
82.07	1.17321	27.72	0.3600	(112)	Zn	hexagonale	2.665	2.665	4.950

b - Morphologie des dépôts

Les images MEB des dépôts Zn –Co sur l'acier inoxydable sont présentées sur la figure IV.8. Ces images ont été réalisées par un microscope électronique à balayage de type Jéol 7001, Field Emission Scanning Electron Microscope, à l'Université de Sétif. En l'absence des citrates (bain B0), la surface du dépôt présente une structure inhomogène avec des grains sphériques de différentes tailles, la surface parait moins dense et inégale. La présence des trous peuvent résulter de la réaction de dégagement d'hydrogène qui accompagne souvent le processus d'électrodéposition dans les solutions aqueuses [18]

Le dépôt obtenu en présence de l'additif à une concentration $C= 0,1$ M, à savoir le bain B1, présente une structure granulaire régulière continue, uniforme, assez dense et recouvre presque la totalité de la surface du substrat. Cette qualité de dépôt confirme le rôle de citrate comme agent de mise à niveau pour la codéposition de Zn-Co. Cette molécule organique de haut poids moléculaire est adsorbé préférentiellement sur les sites actifs précisément ceux de zinc. Il égalise la vitesse de croissance dans les cristaux et contribue à un alliage plus fin et également une structure plus régulière. A une concentration élevée $C= 0,2$ M (bain B2), la morphologie de dépôt a un aspect pelucheux due probablement à une plus grande adsorption des citrates conduisant à un blocage des sites actifs sur la surface du substrat [19, 20].

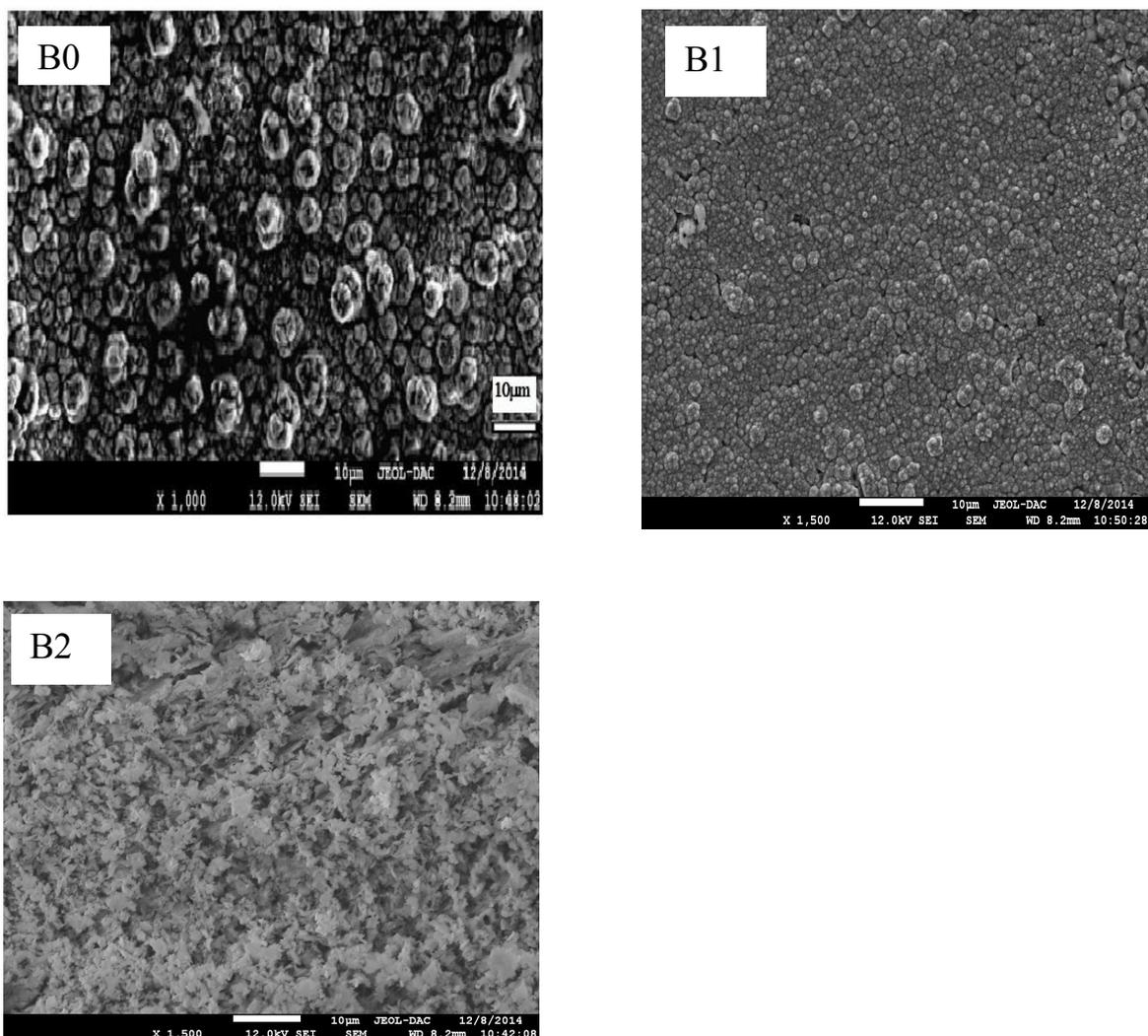


Figure IV. 8: Images MEB obtenus à partir des bains B0(C= 0.M), B1(C= 0.1M), et B2 (C= 0.2M) à un pH = 5,6.

IV.4 Effet du pH en présence de l'additif sur le processus d'électrodéposition

a - Etude par voltampérométrie linéaire

La figure IV.9 montre une série des courbes de polarisation cathodique tracée à une vitesse de balayage v_b de 5 mV/s dans un domaine de potentiel allant de -0.4 à -1.5 V/ECS pour différentes valeurs de pH (1.5, 3.1, 4 et 5.6), dans le bain B2.

L'ajout des citrates Na_3Cit provoque des modifications importantes dans les voltammogrammes. On observe une diminution de la densité de courant cathodique liée aux réactions de réduction du zinc et du cobalt et des protons H^+ quand le pH augmente. Egalement un pic à -1.05 V/ECS attribué à la réduction de Zn se déplace vers les potentiels

plus cathodiques. Ces modifications sont liées à la complexation et l'adsorption des espèces complexées de Zn^{2+} et de Co^{2+} sur la surface d'électrode, créant ainsi des surtensions dans le processus de dépôt d'alliage [21]. L'effet bloquant ou inhibiteur des citrates sur les dépôts de Zn et de Co est mis en évidence à un pH plus élevé de 5.6. Le complexe dominant $[Zn(cit)_2]^{4-}$ qui porte une charge négative élevée est connu par son inactivité électrochimique[22]. La densité de courant d'hydrogène, qui diminue lorsque le pH augmente, est influencée par des protons dans le cas des faibles valeurs de pH et en ions hydroxyde dans le cas des valeurs de pH plus élevées [23].

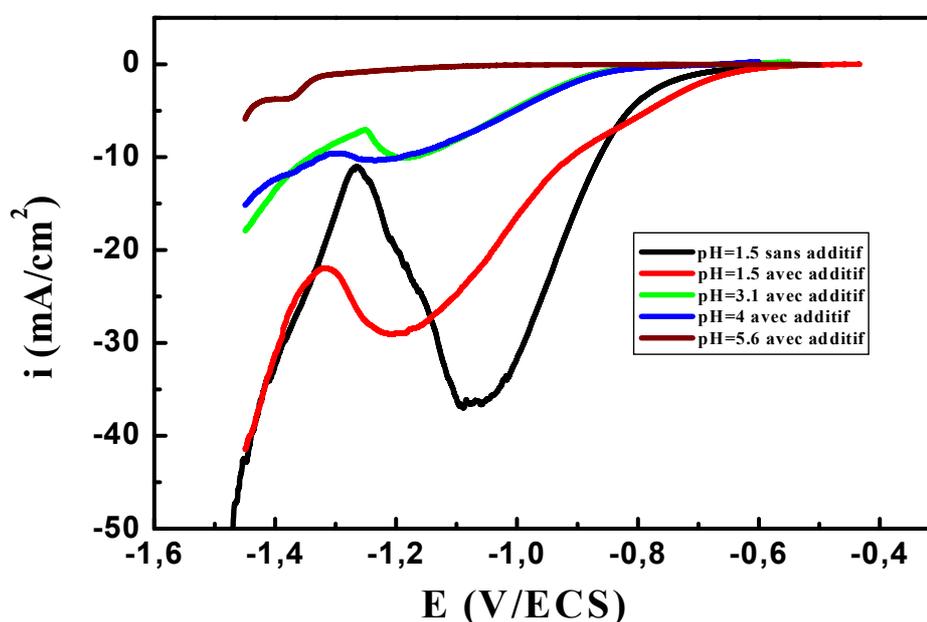


Figure IV. 9: Courbes de polarisation cathodique des dépôts Zn-Co obtenus à partir du bain B2 sur un substrat d'acier inoxydable à différents pH et à $v_b = 5 \text{ mV/s}$.

IV.5 Tenue à la corrosion des dépôts Zn-Co obtenus en présence des citrates

Pour évaluer la résistance à la corrosion des dépôts Zn-Co en présence des citrates dans un milieu corrosif NaCl 3.5 %, nous avons réalisé des mesures électrochimiques telles que le potentiel en circuit ouvert (E_{PCO}) ou potentiel de corrosion, la polarisation potentiodynamique, les courbes de Tafel et l'impédance électrochimique.

a - Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps

La résistance à la corrosion des dépôts Zn-Co obtenus à partir des différentes concentrations en citrates est évaluée dans une solution de NaCl 3,5% (Fig. IV.10). Le potentiel en circuit ouvert E_{PCO} de l'acier inoxydable qui est de -0,48 V/ECS est plus positif que ceux des alliages Zn-Co obtenus soit en absence ou en présence des citrates, ce qui indique que les revêtements Zn-Co sont suggérés d'être des dépôts sacrificiels, pour fournir une protection cathodique du substrat d'acier [24]. Le potentiel de corrosion du dépôt Zn-Co en présence des citrates (B1) est plus noble que ceux des dépôts Zn-Co en présence d'un excès (B2) et en absence (B0) des citrates. Le potentiel E_{PCO} de Zn-Co déposé à partir de bain B1 prend une valeur plus noble que celle du dépôt obtenu à partir du bain B2 contenant un excès de citrate (0,2 M), ce qui signifie que le dépôt obtenu en présence de 0,1 M Na_3Cit offre une bonne protection au substrat d'acier inoxydable.

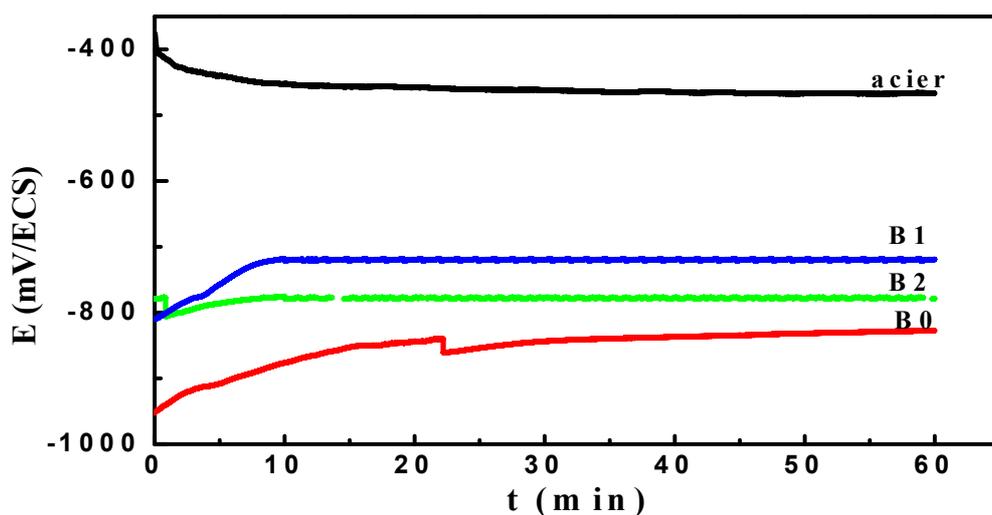


Figure IV. 10: Courbes E_{PCO} - t des dépôts obtenus à partir des bains B0, B1 et B2, dans une solution de NaCl 3,5 %.

b - Evolution des potentiels de piques et de repassivation

La figure IV.11 représente les courbes de voltammétrie cyclique tracés à une vitesse de 10 mV/s des dépôts Zn-Co obtenus à partir des bains B0, B1 et B2 et traités dans une solution de NaCl 3,5%. La courbe de l'acier est considérée comme une référence. Les courbes montrent un comportement passif-transpassive peut être clairement observé pour tous les échantillons. La courbe relative au revêtement Zn-Co obtenu à partir du bain B1 montre une large zone de

passivation. Alors que, cette zone devient plus étroite dans le cas des revêtements issus des bains B0 et B2, indiquant que la résistance à la corrosion par piqûres de l'échantillon de bain B1 est meilleure que celles obtenues à partir de bains B0 et B2. Après la passivité, la corrosion par piqûres se produit. Le potentiel à partir duquel la densité de courant augmente fortement (début de l'hystérésis) est connu comme un potentiel de piqûration E_{pp} et le potentiel auquel cette boucle se termine au cours du balayage inverse est le potentiel de repassivation E_{rp} . Pour $E_{rp} = E_{pp}$, il y a une petite tendance à l'apparition des piqûres.

Dans notre cas, puisque le potentiel de repassivation E_{rp} est plus négatif que le potentiel de piqûration E_{pp} , la tendance pour une corrosion par piqûres est plus grande. Le processus de corrosion des dépôts B0, B1 et B2 dans ce cas, est caractérisé par les paramètres cinétiques tels que les densités de courant critique i_{crit} , passive i_{pass} , les potentiels de piqûration E_{pp} et de repassivation E_{rp} . Ces paramètres obtenus à partir de la figure ci-dessous, sont rassemblés dans le tableau IV. 3.

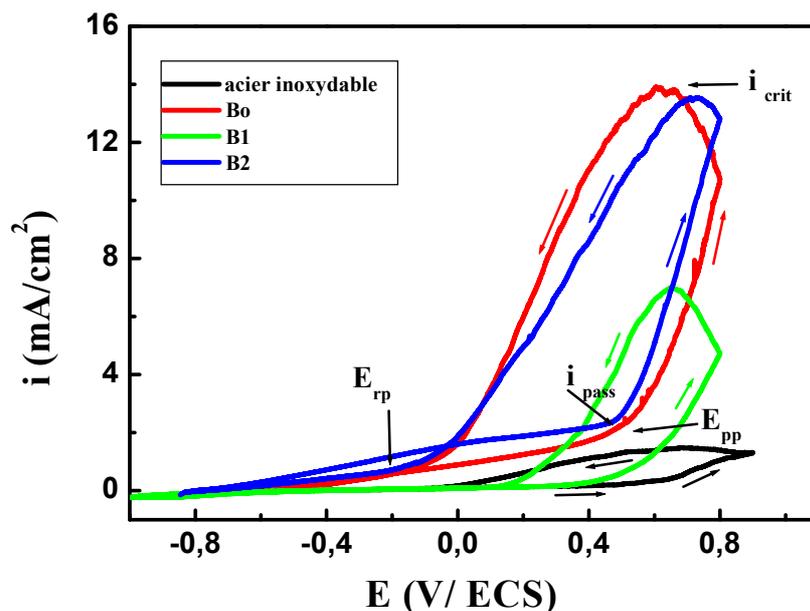


Figure IV. 11: Courbes potentiodynamiques des revêtements Zn-Co dans une solution de NaCl 3,5 %.

Tableau IV. 3: Paramètres cinétiques de corrosion dans une solution de NaCl 3,5 % pour les dépôts Zn-Co obtenus à partir des bains B0, B1 et B2.

Bain	i_{crit} (mA/cm ²)	i_{pass} (mA/cm ²)	E_{pp} (V/ECS)	E_{rp} (V/ECS)	$E_{pp}-E_{rp}$ (V/ECS)
Acier inox.	1.15	0	-0.50	0.02	0.52
B0	12.80	1.5	0.42	-0.17	0.59
B1	6.80	0	0.32	0.13	0.19
B2	12.5	2	0.48	-0.03	0.51

En comparaison de la valeur de $(E_{pp} - E_{rp})$ relative au revêtement déposé dans le bain B1 avec celles des revêtements déposés dans les bains B0 et B2, il apparaît que le B1 présente une valeur nettement plus petite que celles de B0 et B2, et donc une résistance relativement élevée à la corrosion par piqûration.

c - Courbes de Tafel et impédance électrochimique

La figure IV. 12 montre les courbes de Tafel correspondant à l'influence de l'additif sur la tenue à la corrosion en milieu chloruré des dépôts Zn-Co. L'ensemble des paramètres i_{corr} , E_{corr} , l'épaisseur corrodée e et la résistance de polarisation R_p est rassemblé dans le tableau IV. 4.

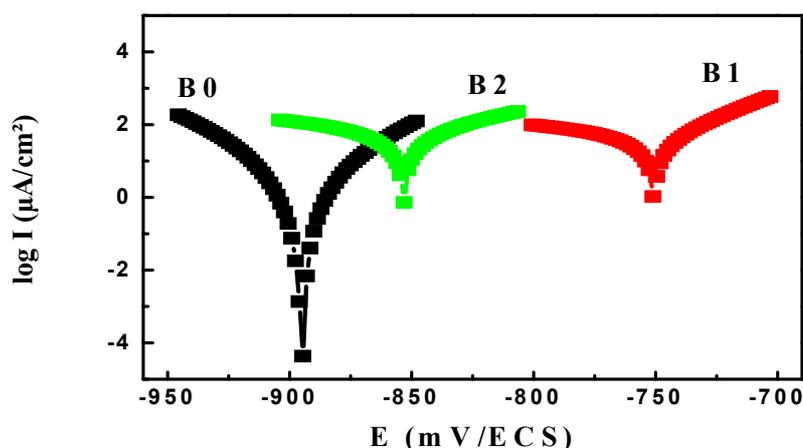


Figure IV. 12: Tracé des courbes de Tafel dans une solution de NaCl 3,5% pour les revêtements obtenus à partir des bains B0, B1 et B2.

Tableau IV. 4: Paramètres E_{corr} , i_{corr} , taux de corrosion et R_p des revêtements Zn-Co obtenus à partir des bains B0, B1 et B2 et testés dans une solution de NaCl 3,5.%.

Bain	E_{corr} (V/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	taux ($\mu\text{m/an}$)	R_{ct} ($\text{k } \Omega.\text{cm}^2$)
B0	-0.89	988	9.93	$11.55 \cdot 10^3$	1.04
B1	-0.750	30.62	338.64	358.1	2.8
B2	-0.853	53.24	309.71	622	2.5

L'examen des valeurs du tableau montre que l'échantillon obtenu à partir du bain B1 présente un potentiel E_{corr} plus noble et une densité de courant i_{corr} plus faible que ceux des échantillons des bains B0 et B2. Ceci montre que cet échantillon possède une meilleure résistance à la corrosion généralisée en milieu chloruré. Cette résistance est probablement liée à une diminution de la taille des grains du dépôt.

L'étude par spectroscopie d'impédance a été effectuée dans une solution de NaCl 3.5% sur les dépôts Zn-Co élaborés à partir des bains B0, B1 et B2. La figure IV. 13 représente les diagrammes de Nyquist tracés aux potentiels à circuit ouvert dans une solution de NaCl 3.5%. L'examen de la figure montre que le diamètre de la boucle capacitive qui caractérise la résistance de transfert de charge (R_{ct}) de l'échantillon B1 est plus grande (voir le tableau IV.4) que ceux des échantillons B0 et B2, ce qui est en bon accord avec les valeurs de i_{corr} et R_p obtenues à partir des droites de Tafel.

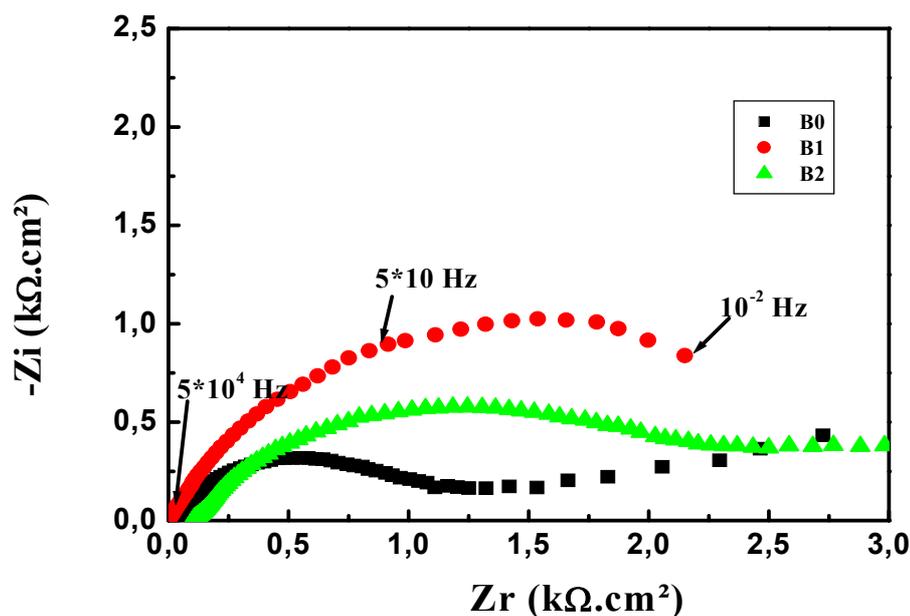


Figure IV. 13: Diagrammes de Nyquist obtenus dans une solution de NaCl 3,5 % pour les dépôts des bains B0, B1 et B2

Conclusion

Le dépôt électrolytique à partir d'une solution contenant des citrates de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) a été réalisé. L'effet de la concentration de l'additif ainsi que le pH de la solution sur le processus d'électrodéposition, les propriétés des dépôts Zn-Co et leur résistance à la corrosion a été examiné. Basé sur les résultats de l'UV-vis, la concentration des complexes de Zn et de Co augmente avec l'augmentation de la concentration des citrates et le pH dans l'électrolyte. Dans une solution contenant un excès de citrate (0,2 M) à pH élevé de 5,6, les espèces prédominantes $[\text{Co}(\text{cit})^-]$ et $[\text{Zn}(\text{cit})_2]^{4-}$ sont électrochimiquement inactives et réduites à des potentiels beaucoup plus négatifs. La densité de courant de réduction des différentes espèces varie linéairement avec la vitesse de rotation de l'électrode, ce qui indique que le processus de dépôt des ions Zn^{2+} et Co^{2+} a lieu sous contrôle diffusionnel. De l'étude chronoampérométrique, les résultats montrent que la concentration de l'additif dans le bain d'électrolyte influence de manière significative la morphologie des dépôts de Zn-Co. Un dépôt dense, homogène possédant une granulométrie fine a été obtenu à partir du bain contenant une faible concentration ($C_{\text{Na}_3\text{cit}} = 0.1\text{M}$). La protection par les revêtements Zn-Co contre la corrosion de l'acier inoxydable est considérée comme une protection par anode

sacrificielle. Ce résultat est conclu à partir des valeurs de E_{cor} plus négatives que celle de l'acier inoxydable dans NaCl 3.5%. Le revêtement Zn-Co élaboré dans un bain contenant 0,1 M de citrates présente une meilleure résistance à la corrosion par rapport à celles obtenues à la fois en absence et en présence de l'additif à 0,2 M.

References

- [1] F.I. Lizama-Tzec, L.Canché-Canul, G. Oskam, *Electrochim. Acta.* **56** (2011) 9391–9396.
- [2] X. Ou, X. Quan, S. Chen, F. Zhang, Y. Zhao, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* **197** (2008) 382–388.
- [3] A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, *Electrochim. Acta.* **46** (2000) 571-577.
- [4] B .Szczygiel, A. Laszczynska and W. Tylus, *Surf. Coat. Technol.* **204** (2010) 9-10.
- [5] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, pp. 560– 571. Pergamon Press, Oxford. (1966).
- [6] M. Slupska and P. Ozga, *Electrochim. Acta.* **141** (2014) 149-160
- [7] G. R. Trejo, Ortega, Y. Meas, E. Chainet, *J. Appl. Electrochem.* **33** (2003) 373-379.
- [8] E. Gomez, X. Alcobe, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* **505** (2001) 54-61
- [9] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* **138** (1982) 225–239.
- [10] P.K. Leung, C. Leon, C.T.J. Low, F.C. Walsh, *Electrochim. Acta.* **56** (2011) 6536– 6546.
- [11] E. J. Pessine, S. M. L. Agostinho, H. C. Chagas, *Can.J. Chem.* **64** (1986) 524-527.
- [12] S. Ouedraogo, M. Bayo-Bangoura, B. Ouemega, B. Guel, *J. Soc. Chim.* **37** (2014) 1-9.
- [13] L. Mentar, M.R. Khelladi, A. Azizi, A. Kahoul, *Trans. IMF.* **90** (2012) 98–104.
- [14] M.R. Khelladi, L. Mentar , M. Boubatra, A. Azizi, and A. Kahoul, *Mater. Chem. Phys.* **122** (2010) 449-453.
- [15] S. Swathirajan, *J. Electroanal. Chem.* **221** (1987) 211-228.
- [16] M. Mouanga, L. Ricq, P. Bercot, *Surf. Coat. Technol.* **202** (2008) 1645–1651.
- [17] S.M. Rashwan, A.E. Mohamed, S.M. Abdel-Wahaab, M.M. Kamel, *J. Appl. Electrochem.* **33** (2003) 1035–1042.
- [18] A. Subramaniaa, A.R. Sathiya Priya, V.S. Muralidharan, *Inter. J. Hydrogen Energ.* **32** (2007) 2843.
- [19] D Mockute, G. Bernotiene, *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 691
- [20] S. S. Abd El-Rehim, S. M. Abd El-Wahab, S . M. Rashwan, Z. M. Anwar, *J. Chem.Technol. Biotechnol.* **75** (2000) 237-244.

[21] D. Mockute, G. Bernotiene, *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 691-694.

[22] O. Berkh, L. Burstein, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi, *J. Electrochem. Soc.* **158** (2011) F85–F91.

[23] M. Slupska, P. Ozga, *Electrochim. Acta.* **141** (2014) 149-160.

[24] J. Winiarski, W. Tylus, K. Winiarska, B. Szczygieł, *Corros. Sci.* **91** (2015) 330-340.

Conclusion

générale

Conclusion général

L'objectif principal de ce travail est l'élaboration par électrodéposition sur un acier inoxydable des alliages Zn-Co à partir d'un bain contenant une concentration 0,1 M de ZnSO_4 et différentes concentrations en CoSO_4 . L'étude du comportement électrochimique des codépôts élaborés à partir des bains A, B, C et D ainsi que l'étude de leur comportement en corrosion dans une solution agressive NaCl 3,5% ont permis de dégager les conclusions suivantes:

- L'étude de la cinétique d'électrodéposition de Zn, Co et Zn-Co a permis d'étudier l'effet de certains paramètres sur le mécanisme et le rendement de la réaction électrochimique (concentration des ions, gamme de potentiel, vitesse de balayage). Les résultats montrent en particulier, que l'électrodéposition de l'alliage Zn-Co est contrôlée par la diffusion des ions Zn^{2+} et Co^{2+} .
- Le rendement maximal est obtenu pour le dépôt du bain B et le processus de nucléation est instantané et suivi d'une croissance tridimensionnelle (3D) sous contrôle diffusionnel.
- La caractérisation morphologique menée par MEB indique une différence notable dans la forme et la taille des grains des dépôts élaborés, indiquant que la concentration de Co^{2+} dans le bain d'électrolyte influe de façon significative sur la morphologie des alliages Zn-Co.
- Le dépôt Zn-Co obtenu à partir du bain B a montré une meilleure résistance vis-à-vis de la corrosion en milieu NaCl 3.5%. En effet, cet échantillon présente un potentiel E_{corr} plus noble, une densité i_{corr} plus faible, un potentiel E_{piq} plus élevé et une résistance de polarisation R_p plus grande que ceux des échantillons A, C et D. Les propriétés de ce dépôt sont liées à son homogénéité et sa compacité.
- L'ajout de l'additif dans les bains a causé des changements remarquables sur le processus d'électrodéposition de l'alliage Zn-Co. En effet, l'électrodéposition des films de Zn-Co est caractérisée par une diminution des densités du courant sur les courbes voltammétriques et chronoampérométriques. Cet effet indique que l'ajout des additifs a réduit la cinétique de déposition des films par les phénomènes d'adsorption et de complexation par les citrates.

Conclusion général

- L'examen de la morphologie montre que l'ajout des citrates à une concentration de 0.1M a permis d'obtenir un dépôt d'une surface dense et dont la taille des grains est très petite.
- La résistance à la corrosion des dépôts de Zn-Co préparés en présence d'additif a été caractérisée à l'aide des courbes de polarisation et par spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces méthodes ont révélé que l'ajout des citrates à une concentration de 0.1M (bain B1) a amélioré remarquablement les propriétés "anticorrosion" du dépôt, ceci est traduit par une diminution de la vitesse de corrosion, un anoblissement du potentiel de corrosion et une augmentation de sa résistance de polarisation.

Electrodeposition and corrosion behaviour of Zn–Co coating produced from a sulphate bath

F. Azizi and A. Kahoul*

The present work investigates the electrodeposition of Zn and Zn–Co alloys from a sulphate bath on stainless steel substrate using cyclic voltammetry and transient current methods. Corrosion behaviour of Zn and Zn–Co alloy coatings in 3.5 wt-% NaCl solution was studied using potentiodynamic polarisation, open circuit potential, Tafel plots and electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that the corrosion resistance of the deposits was highly influenced by the composition and morphology of the coatings. This resistance increases with the increase of the $[Co^{2+}]/[Zn^{2+}]$ ratio in the solution.

Keywords: Electrodeposition; Zinc–cobalt alloy; Coated stainless steel; Corrosion resistance

Introduction

Corrosion properties of stainless steels (SSs) have been studied by many authors. They are known for their good corrosion resistance in many corrosive environments, but in the presence of chloride ions, they are susceptible to localised corrosion.¹ Equipment used in these environments, such as in the desalination industry and cooling systems using seawater as coolant suffer severely from corrosion owing to the presence of the highly aggressive chloride ions. These ions have the ability of destroying oxide films which may protect metals and alloys. For that reason, SSs are often additionally coated when used in chloride environment.

Coatings of Zn alloys with other metals (Ni, Co and Fe) have recently been attracting interest because of their high corrosion resistance compared to pure zinc coatings.² Furthermore, other properties such as ductility, weldability, hardness, and paintability are also improved. Recently, the zinc electroplating process has been improved by addition of other metallic ions to the zinc bath. The steel plated from the new baths has better corrosion resistance than plated steel obtained from pure zinc baths. Furthermore, a higher amount of Co in a Zn–Co alloy could provide a barrier type of protection. Due to their properties, Zn–Co alloys are extensively used for replacement of zinc on fasteners, appliance and bicycle parts, some hand tools, as well as furniture, plumbing, and window hardware.³ Due to environmental and health considerations, sulphate electrolytes containing Zn and Co have been proposed as potential candidates to replace highly toxic, carcinogenic and high-cost cadmium electrolytes.⁴ The electrodeposition of Zn–Co alloys from aqueous plating baths is a co-deposition of the anomalous type as characterised by Brenner⁵ where the less noble component, zinc, deposits preferably with respect to the more noble cobalt. Because of this fact,

the cobalt content in the zinc–cobalt alloys produced from aqueous plating baths is usually low. The electrodeposition of Zn–Co alloys with a controlled morphology and composition has been investigated with regard to their observed improved corrosion resistance.⁶ Although there are numerous publications regarding Zn–Co alloy with low Co content,^{7–9} there has not been much work reported on Zn–Co alloys with higher Co content (Co > 10 wt-%) that could offer a better corrosion protection. In the industrial plating process, the Co content of usually less than 1 wt-% is associated with the presence of commercial additives as complexing agents in the plating baths. On the other hand, Zn–Co deposits with a Co content higher than 1 wt-% have been obtained from laboratory plating electrolytes free of additives and their decorative appearance and corrosion resistance were different from those of the Zn–1Co coating obtained from a bath containing additives.¹⁰ Neto *et al.*¹¹ have studied the corrosion behaviour in 0.1 M NaCl of Zn–1Co coating obtained on steel from a plating bath containing Starzinc[®] as additive and Zn–7Co, Zn–10Co and Zn–18Co coatings obtained from the same plating bath without additive. They found that the Zn–18Co coating exhibited the best corrosion resistance due to the higher Co content leading to an ennoblement of the deposit. The plating baths used in the present study were free of additives since the aim of the work was to investigate only the influence of different cobalt to zinc ratios in the bath.

The present work focuses on Zn–Co co-deposition on SS from two plating baths having low as well as high concentrations of cobalt ions, and tries to determine how a change in Co^{2+} ion concentration affects the phase structure and the morphology of alloy deposits, and to identify the one with the best corrosion properties.

Experimental procedure

Zn–Co alloys were deposited potentiostatically at -1.35 V vs. SCE for 10 minutes on a SS substrate with an exposed area of 0.5 cm². The SS plates were cut

Laboratory of Energetics and Electrochemistry of Solids, Department of Engineering Process, University F. Abbas Sétif-1, Sétif, Algeria

*Corresponding author, email kahoulabdelkrim@yahoo.fr

Table 1 Co^{2+} and Zn^{2+} ion concentrations used in the plating bath

Bath	A	B	C
$[\text{Zn}^{2+}]/\text{mol L}^{-1}$	0.1	0.1	0.1
$[\text{Co}^{2+}]/\text{mol L}^{-1}$	0	0.01	0.1
$[\text{Co}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$	0	0.1	1

from a sheet of type AISI 304L with a chemical composition (in wt-%) of Cr-18, Ni-10, Mn-2, P-0.045, S-0.01, N-0.05 (Fe = balance). Prior to the deposition, the substrate was thoroughly polished with 600 and 1200 grade emery paper and then degreased in an alkaline solution containing NaOH and Na_2CO_3 followed by rinsing with distilled water.¹² The electrodeposition bath consisted of 1 M Na_2SO_4 as the supporting electrolyte, 0.4 M H_3BO_3 , 0.1 M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. When $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was absent, the solution was designated bath A. If the solution contained $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ at 0.01 and 0.1 M, it was identified as bath B and bath C, respectively (see Table 1). The pH of the baths was adjusted to 5 by adding H_2SO_4 and NaOH. All reagents were analytical grade supplied by Merck. The solution used was prepared using double distilled water deaerated with nitrogen.

The electrochemical measurements were performed at room temperature (25 °C) in a conventional three-electrode cell using a microcomputer controlled Voltalab 40 potentiostat/galvanostat. A Pt foil and a saturated calomel electrode (SCE) were used as counter and reference electrodes, respectively. All potentials are quoted with respect to SCE.

In order to establish an appropriate deposition potential for Zn, Co and Zn-Co deposits, cyclic voltammetry experiments were carried out in the potential range of +0.2 V to -1.4 V at 20 mV s^{-1} , for all baths.

The corrosion behaviour of Zn-Co alloy coatings was studied by using open circuit potential (OCP), potentiodynamic polarisation curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 3.5 wt-% NaCl solution. Anodic polarisation experiments were carried out by sweeping the potential at a scan rate of 2 mV s^{-1} from -0.8 to +1.5 V. The EIS measurements were obtained at OCP in a frequency range from 50 kHz to 10 mHz with an applied AC signal of 10 mV. All experiments were duplicated and the reproducibility for this type of measurements was found to be satisfactory. The deviation was lower than 5%. In the case it was larger than 10%, a third measurement was performed.

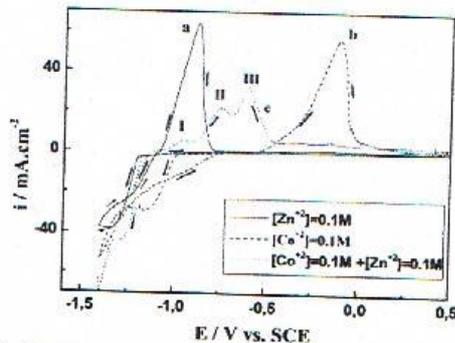
The chemical composition of the Zn-Co alloys deposited on SS electrodes was determined by atomic absorption in a PYE UNICAM spectrophotometer.

The surface morphology of the coatings was investigated using a scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-5500LV).

Results and discussion

Cyclic voltammetry

Figure 1 shows typical cyclic voltammograms of SS immersed at room temperature in the bath solutions containing pure Zn^{2+} (curve a), pure Co^{2+} (curve b) and $\text{Zn}^{2+} + \text{Co}^{2+}$ (curve c). As zinc is less noble than cobalt, it deposits at higher negative potentials than cobalt.



1 Cyclic voltammograms for stainless steel in 0.1 M ZnSO_4 a, 0.1 M CoSO_4 b, 0.1 M ZnSO_4 and 0.1 M CoSO_4 c, 1 M Na_2SO_4 and 0.4 M H_3BO_3 and scan rate 20 mV s^{-1} at 25 °C

Thus, the deposition of Zn starts at around -1.2 V, which is close to that of Zn-Co co-deposition (about -1.2 V). The Co deposition starts at about -1.0 V. It can be observed that the voltammetric curve corresponding to the alloy deposition lies between the curves of each metal.

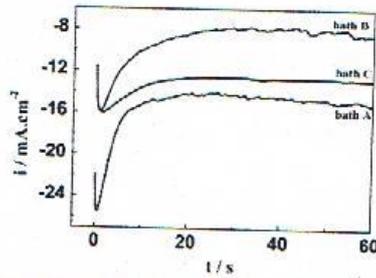
During the reverse scan, anodic peaks at -0.92 and -0.15 V correspond to dissolution of Zn and Co deposited from baths containing pure Zn^{2+} and Co^{2+} ions,¹³ respectively. Comparing the behaviour of the Zn-Co alloy dissolution (curve c) with that of Zn and Co individual metals, the broad peak (I) around -0.95 V suggests that the alloy consists of a mixture of Zn-Co phases.¹⁴ The (II) and (III) peaks recorded at -0.8 and -0.65 V are attributed to Zn and Co dissolution, respectively. A crossover has been observed between the anodic and cathodic scan. This crossover reveals the nucleation process.¹⁵

Anodic dissolution (not presented here) showed that the alloy deposited from the bath with higher $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ ratio has a more intense Co peak than that obtained from the bath with lower $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ ratio and thus has a greater Co content. That is why it is expected that a coating with higher Co content would have a higher corrosion resistance.

In order to obtain Zn-Co co-deposits, it is required to apply a negative higher potential. Hence, considering the cyclic voltammetry curves, -1.35 V was chosen for Zn and Zn-Co alloy deposition.

Potentiostatic deposition

Zn and Zn-Co alloys were electrodeposited potentiostatically for 10 minutes. The potential was stepped from the open potential open circuit to -1.35 V. In order to show the feature of deposition during the first period, Fig. 2 displays a set of the current density vs. time ($i-t$) transients during 60 seconds for deposition of Zn and Zn-Co alloys from plating baths A, B and C. The resulting transients were characterised by a rapid increase in current density after very short times, which indicates that the charge-transfer reaction controls the reduction reaction kinetics at the early stages of the electrodeposition process.¹⁶ This is followed by a decaying current density which tends to reach a steady state after long times.



2 $i-t$ transients obtained at -1.35 V for deposition of Zn and Zn-Co alloys from plating baths A, B and C

demonstrating that the Zn^{2+} and Co^{2+} reduction is kinetically controlled by the mass transport of metal ions to the electrode surface.^{17,18}

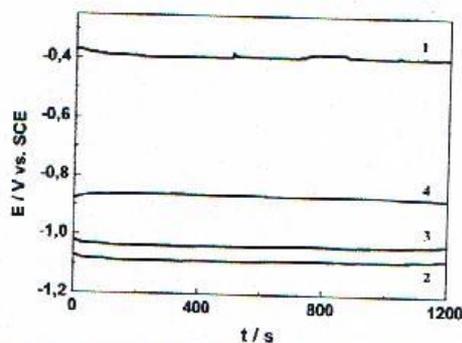
The cobalt content in Zn-Co alloys, depending on the $[Co^{2+}]/[Zn^{2+}]$ ratio in the plating bath, was evaluated by atomic absorption. The higher the Co content in the bath, the higher the Co content in the deposited alloy. The low (6 wt-%) Co content was obtained for $[Co^{2+}]/[Zn^{2+}] = 0.1$ (10% $[Co^{2+}]$ in the bath, i.e. bath B) and the high (15 wt-%) Co content was obtained for $[Co^{2+}]/[Zn^{2+}] = 1$ (50% $[Co^{2+}]$ in the bath, i.e. bath C). The lower Co content in the deposits in relation to its percentage in the electrolyte is due to the preferential deposition of Zn and the resulting co-deposition follows the anomalous type as explained by Brenner.⁵

Corrosion studies

Electrochemical characterisation techniques such as OCP, Tafel polarisation, potentiodynamic polarisation and impedance studies were carried out in order to evaluate the corrosion properties of the Zn-Co alloys in a corrosive medium, and the results are compared with unalloyed Zn deposit and SS substrate.

The coatings were studied by measuring variation of OCP considered as free corrosion potential E_{corr} of a sample. Variation of OCPs with time in 3.5 wt-% NaCl solution is shown in Fig. 3.

The corrosion potentials of all the samples are more negative than that of the SS substrate (-0.4 V) under



3 OCP- t curves of SS substrate (1), coating from bath A (2), coating from bath B (3), coating from bath C (4) in 3.5 wt-% NaCl solution

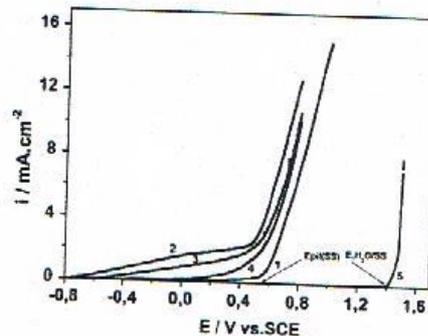
the same conditions. This implies that the electrodeposited pure zinc and Zn-Co alloys offer sacrificial cathodic protection to SS substrate. During corrosion, zinc dissolves preferentially, leaving a top layer enriched with cobalt. This layer acts as a barrier to further attacks. The E_{corr} difference between Zn-Co deposits is due to the difference in the chemical composition. The Zn-Co deposited from the bath with low $[Co^{2+}]/[Zn^{2+}]$ ratio (6 wt-%) is rich in Zn and, thus, its E_{corr} (-1.01 V) is close to that of Zn (-1.08 V). The Zn-Co deposit obtained from a plating bath with high $[Co^{2+}]/[Zn^{2+}]$ ratio has larger Co content (15 wt-%) and its E_{corr} (-0.87 V) is more positive and very close to that of Zn-18Co alloy as reported by Neto *et al.*,¹¹ which provides good protection to the SS substrate.

Potentiodynamic curves of Zn, Zn-Co coatings and SS substrate were plotted after OCP was recorded for 20 minutes in NaCl solution. As shown in Fig. 4, typical passive transpassive behaviour can be clearly observed for all the samples. The potentiodynamic curve for SS substrate in the Cl^- ion free solution shows a large passive zone followed by a sudden increase of the current density at 1.5 V, indicating water oxidation. On the other hand, in NaCl solution, this zone becomes narrow and the potential at which the current density increases sharply is defined as the pitting potential E_{pit} . As a result, the breakdown of the passive film leads to local dissolution on the surface.¹⁹ The more positive the E_{pit} , the more stable are the passive films.

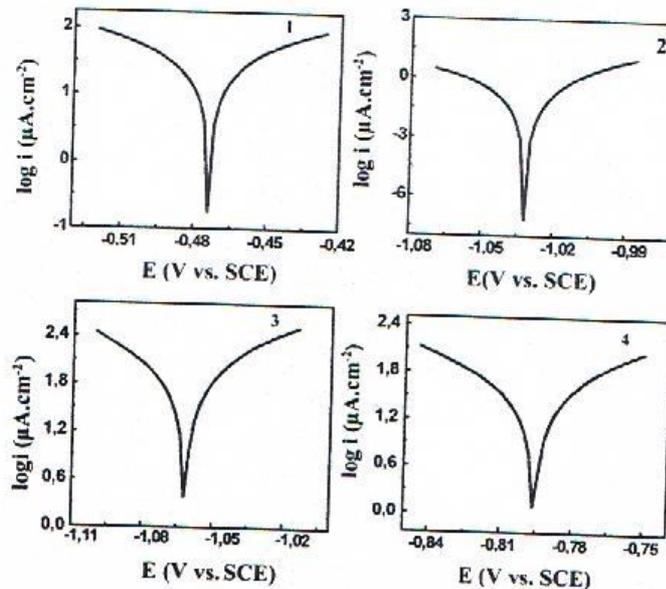
Based on the data of Fig. 4, it can be clearly seen that the E_{pit} of Zn-Co coating with higher $[Co^{2+}]/[Zn^{2+}]$ ratio is more positive than that of pure Zn and Zn-Co with low $[Co^{2+}]/[Zn^{2+}]$ ratio and more negative than that of SS substrate. This result showed that the Zn-Co coating with higher $[Co^{2+}]/[Zn^{2+}]$ ratio is more resistant than pure zinc and Zn-Co with low $[Co^{2+}]/[Zn^{2+}]$ ratio.

The corrosion resistance of Zn and Zn-Co coatings obtained from baths A, B and C was evaluated in 3.5 wt-% NaCl solution using Tafel plots and electrochemical impedance spectra. Figure 5 shows the Tafel plots of the SS substrate, pure Zn and Zn-Co coatings, tested around their respective stable OCP. The corrosion current density i_{corr} values were determined from the intersection of the anodic Tafel plot with the corrosion potential E_{corr} .

The i_{corr} , E_{corr} , corrosion rate and charge-transfer resistance R_{ct} (evaluated from EIS spectra) values for coatings are summarised in Table 2.



4 Potentiodynamic curves of SS substrate (1), coating from bath A (2), coating from bath B (3), coating from bath C (4) in 3.5 wt-% NaCl solution, SS substrate in Cl^- free solution (5)



5 Tafel plots of SS substrate (1), coating from bath A (2), coating from bath B (3), coating from bath C (4) in 3.5 wt-% NaCl solution

It is important to note that more Co content correlates with the more noble corrosion potentials and the lower corrosion currents (i_{corr}). The i_{corr} value of the sample with high Co content is more than 10 times lower and two times lower than that obtained for the samples without and with low Co content, respectively.

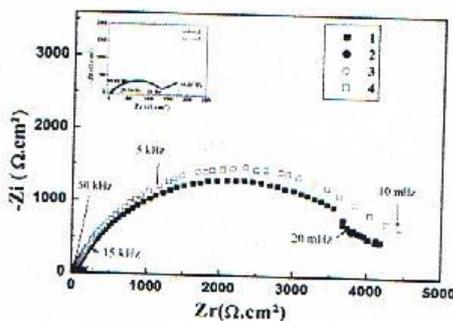
Figure 6 shows the Nyquist impedance spectra obtained in 3.5 wt-% NaCl solution at OCP values from the SS substrate, pure Zn and Zn-Co coatings. The spectra representing deposits obtained from A and B baths are also shown in the insert of Fig. 6.

The results of EIS measurements show a semicircle at high frequencies. The diameter of the semicircle corresponds to a charge-transfer resistance (R_{ct}). In addition, an ideal Warburg tail with an angle of 45° is observed

for pure Zn coating at low frequency range (see insert of Fig. 6) corresponding to the mass transport^{20,21} from the electrode surface to the NaCl solution. According to these results, the R_{ct} of the sample with high Co content (bath C) is dramatically higher than those of other coatings (see Table 2), which demonstrates its significantly higher corrosion resistance compared to other coatings. This result is in good agreement with the findings for Zn-18Co deposit reported also by Neto *et al.*,¹¹ who showed that a Zn-18Co coated sample exhibited the highest polarisation resistance R_p (i.e. the highest corrosion resistance), in comparison with Zn-1Co, Zn-7Co and Zn-10Co coatings. In general terms, it can be concluded that EIS results strongly support OCP measurements (Fig. 3), potentiodynamic polarisation (Fig. 4) and Tafel curves (Fig. 5).

Morphology of the coatings

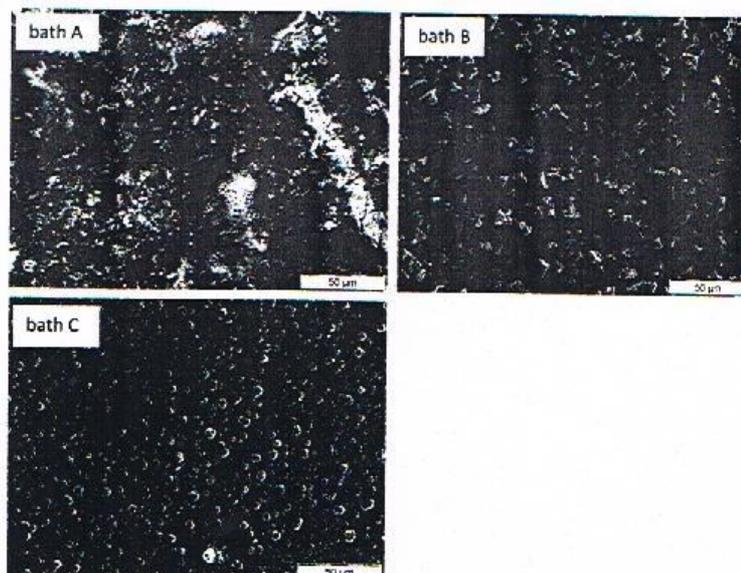
The surface morphologies of pure zinc and Zn-Co alloys deposited on SS substrate were examined by scanning electron microscopy after potentiodynamic polarisation experiments in 3.5 wt-% NaCl solution. Representative SEM micrographs are shown in Fig. 7.



6 Nyquist impedance obtained for SS substrate (1), coating from bath A (2), coating from bath B (3), coating from bath C (4) in 3.5 wt-% NaCl solution

Table 2 E_{corr} , i_{corr} , corrosion rate and R_{ct} of the coatings obtained from baths A, B and C tested in 3.5 wt-% NaCl solution

	SS	Bath A	Bath B	Bath C
E_{corr}/V	-0.47	-1.03	-1.06	-0.8
$i_{corr}/\mu A\ cm^{-2}$	24	270	50	27
Rate/ $\mu m\ year^{-1}$	280	670	574	320
$R_{ct}/\Omega\ cm^{-2}$	4500	140	175	5000



7 Surface morphology of coatings obtained from bath A, bath B and bath C in 3.5 wt-% NaCl solution

It appears that the surface of pure Zn coating is covered with white corrosion products, mainly zinc hydroxy chloride monohydrate $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$,^{11,22} and shows corrosion damage in the form of uneven pits and cracks. On the other hand, the surface of the Zn-Co alloy deposits is characterised by a granular shape structure. Compared with the coarse-grained and non-uniform and porous surface of the coating produced from the bath with low $[Co^{2+}]/[Zn^{2+}]$ ratio (bath B), the deposit surface obtained from the bath with high $[Co^{2+}]/[Zn^{2+}]$ ratio (bath C) became more compact and less porous with spherical smaller grains.²³ Chu *et al.*²⁴ have reported, using TEM observation on a Zn-Co deposit with high Co content (64 wt-%), that a dense homogenous and nanocrystallised Zn-Co alloy was obtained from the bath containing a higher concentration of Co^{2+} .

Based on the results presented, the deposit obtained from the bath with a high $[Co^{2+}]/[Zn^{2+}]$ ratio showing smaller grain size and a compact structure with a few small pits seemed to exhibit higher corrosion resistance than the coating deposited from the bath with low $[Co^{2+}]/[Zn^{2+}]$ ratio providing coarser grain size and porous structure. This is due to the formation of a stable and protective film which is more likely to ensure its best corrosion resistance.

Conclusions

Zn and Zn-Co alloy coatings were electrodeposited from sulphate bath containing Zn^{2+} and different concentrations of Co^{2+} . The work on the electrochemical behaviour, morphology and corrosion resistance allowed the following conclusions to be drawn:

- (i) The presence of cobalt in the deposit was evidenced by the appearance of several stripping peaks associated with different phases of Zn-15Co that depend on the cobalt bath concentration.

- (ii) The concentration of Co^{2+} in the plating bath significantly influenced the morphology of the Zn-Co alloys. A dense, homogenous and finer grained Zn-15Co deposit is obtained from the bath containing higher concentration of Co^{2+} .
- (iii) The main corrosion protection mechanism of Zn and Zn-Co coatings which can be suggested is sacrificial protection. This result is concluded from more negative E_{corr} values obtained from open circuit potential and Tafel plot measurements than those of stainless steel.
- (iv) The greater corrosion resistance of Zn-15Co deposit obtained from the plating bath with high $[Co^{2+}]/[Zn^{2+}]$ ratio, as compared to Zn and Zn-6Co deposits obtained from the plating baths with Zn^{2+} alone and low $[Co^{2+}]/[Zn^{2+}]$ ratio, is most likely due to the greater Co content in deposits obtained from this bath. The first coating showed the best corrosion resistance due to its finer grain size and compact structure yielding fewer pores.
- (v) The corrosion resistance was evaluated through electrochemical impedance spectroscopy measurements. The results were consistent with those of the open circuit potential measurements, the potentiodynamic curves and Tafel plots.

The work is being completed by further experiments using sodium citrate as a complexing additive in the bath with high $[Co^{2+}]/[Zn^{2+}]$ ratio to improve the compactness and corrosion resistance of the deposit.

References

1. Q. Hu, G. Zhang, Y. Qiu and X. Guo: 'The crevice corrosion behaviour of stainless steel in sodium chloride solution', *Corros. Sci.*, 2011, 53, 4065-4072.

Abstract

In this work, we are interested in the study of electrochemical, morphological, structural characteristics and corrosion resistance of the properties of Zn-Co deposits obtained by electrodeposition on a stainless steel substrate in a sulphate bath. The kinetic study allowed optimization of electrodeposition conditions of Zn-Co alloy layers. Analysis of the transient currents using Scharifker Hills model indicates that the nucleation mechanism of Zn-Co alloy follows instantaneous nucleation, and the three-dimensional growth (Volmer-Weber) limited by diffusion. Characterization of the samples was carried out by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and EDS analysis. The morphology of the films depended on cobalt concentration in the electrolytic bath. The effect of additive (citrate) on the electrochemical characteristics, morphological, structural and corrosion behavior of Zn-Co films, obtained by electrodeposition on a stainless steel substrate in a bath of sulphate was also investigated. The results showed that the corrosion resistance in the chloride medium of the deposits was highly influenced by the composition and morphology of the coatings. This resistance is higher with $[Co^{2+}] / [Zn^{2+}] = 1$ and obtained in presence of citrate in the plating bath.

Keywords: alloys Zn-Co, Electroplating, Additives, Nucleation, Growth, Morphology, Structure, Corrosion resistance.

Résumé

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude des caractéristiques électrochimiques, morphologiques, structurales et à la résistance à la corrosion des dépôts d'alliages Zn-Co obtenus par électrodéposition sur un substrat d'acier inoxydable dans un bain de sulfate. L'étude cinétique a permis l'optimisation des conditions d'électrodéposition des alliages Zn-Co. L'analyse des courants transitoires par l'utilisation de modèle théorique de Scharifker-Hills indique que la nucléation de l'alliage Zn-Co est instantané, suivie par une croissance tridimensionnelle (Volmer-Weber) et limitée par la diffusion. La caractérisation des échantillons a été déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX) et analyse élémentaire (EDS). La morphologie des films évolue avec la concentration de cobalt dans le bain d'électrolyte. L'effet de l'additif (citrate) sur les caractéristiques électrochimiques, morphologiques et structurales des films d'alliage Zn-Co électrodéposés sur un substrat d'acier inoxydable dans un bain de sulfate a été aussi étudié. Les résultats ont montré que la résistance à la corrosion en milieu chloruré des dépôts a été fortement influencée par la composition et la morphologie des revêtements. Cette résistance est élevée pour l'échantillon dont le rapport l'augmentation de rapport $[Co^{2+}] / [Zn^{2+}] = 1$ et par la présence des citrates dans le bain d'électrolyte.

Mots clés: Alliages Zn-Co, Electrodeposition, Additif, Nucléation-Croissance, Morphologie, Structure, résistance à la corrosion.

ملخص:

في هذا العمل، نهتم بدراسة الخصائص الكهروكيميائية، البنوية والهيكلية لسبائك من الزنك والكوبالت التي تحصلنا عليها بواسطة التوضع الكهروكيميائي للمزيج زنك-كوبالت على ركيزة الفولاذ المقاوم للصدأ في حمام يحتوي على أيونات الكبريت. الدراسة الحركية للتوضع الكهروكيميائي لهذا المزيج وتحسين شروط التوضع الكهربائي لمزيج الزنك الكوبالت. أشار تحليل التيار الإنتقالي بواسطة استعمال النموذج النظري لشريفكر هيلزر إلى أن آلية انشاء المزيج (Zn-Co) هي آلية لحظية متبوعة بنمو ثلاثي الأبعاد. باستخدام نموذج نظري (فولمر ويبر) محدود بالانتشار. لقد تم تحديد البنية للعينات عن طريق المجهر الإلكتروني (MEB)، التحليل العنصري (EDS). وتقنية انحراف الأشعة X (DRX) وأظهرت الخصائص المورفولوجية لسطح الفيلم يختلف مع تركيز الكوبالت في الحمام الكهروكيميائي. تأثير المواد المضافة على الخصائص الكهروكيميائية، الهيكلية، البنوية وخصائص التآكل لسبائك من الزنك والكوبالت التي تحصلنا عليها بواسطة التوضع الكهروكيميائي للمزيج زنك-كوبالت على ركيزة الفولاذ المقاوم للصدأ في حمام يحتوي على أيونات الكبريت قد درس. وأظهرت النتائج أن مقاومة التآكل في محلول كلور الصوديوم تأثر بشدة التركيبية و مورفولوجية السبائك. هذه المقاومة تزداد مع زيادة نسبة $[CO^{2+}] / [Zn^{2+}]$ في المحلول وبسبب وجود سترات في الحمام الكهروكيميائي.

الكلمات المفتاحية: سبائك Zn-Co، التوضع الكهروكيميائي، المواد المضافة، إنشاء-نمو، مورفولوجي، بنية، خصائص التآكل.