

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Option : Electrochimie des Matériaux

Par

BENIDIR Sofiane

THÈME

Synthèse, caractérisation d'un alliage à base de zinc et étude des propriétés physico-chimiques. Application en électrochimie et électronique.

Soutenue le 12/07/2022 devant le Jury :

FITAS Rachid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
MADANI Ahmed	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
FERKHI Mosbah	Professeur	Univ. M. S. Ben Yahia Jijel	Examineur
HAFFAR Djahida	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examinatrice
KHELLADI M. Redha	Professeur	Univ. M. E. B. El Ibrahimi B. B. A	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM), dirigé par N. MAOUCHE, Professeur à l'Université de Sétif 1, en collaboration avec le Laboratoire de Chimie et Electrochimie de Surface (CES), dirigé par Madame Z. MEKHALIF, Professeur à l'Université de Namur, à qui j'exprime mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli au sein de ses laboratoires.

Mes remerciements les plus sincères vont bien à Monsieur Pr. A. MADANI qui a dirigé mes travaux, ma profonde reconnaissance pour son encadrement durant ma thèse, pour son appui, ses conseils, le temps qu'il m'a consacré et également pour m'avoir inculqué la patience et la rigueur nécessaires pour mener un travail scientifique à son terme.

Je souhaite également remercier Monsieur le Pr. R. FITAS qui m'a fait l'honneur d'être le président du jury de cette Thèse.

Mes remerciements s'adressent aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : Monsieur M. FERKHI, Professeur à l'université de Jijel, Madame D. HAFFAR, Professeur à l'université Sétif 1, Monsieur M. R. KHELLADI, Professeur à l'université de Bordj Bou Arreridj.

Que tous les enseignants chercheurs du laboratoire LEM du département de Génie des procédés veuillent recevoir mes sincères remerciements. J'adresse également mes salutations à tous les doctorants et les masters de laboratoire (DAÏRA, ROUMILI, KIROUR et BOUCEKINE).

Je voudrais également exprimer toutes mes sincères reconnaissances aux ingénieurs et techniciens de laboratoire, pour le rôle fondamental qu'ils ont joué dans le déroulement du Thèse.

Je remercie bien évidemment Dr. O. Baka (Univ. Ouargla) et Pr. J. DELHALLE (Univ. Namur), ainsi que mes chères amies Amine, Abdennour, Samiya, Warda, Ahmed et Nour Elhouda pour leurs remarques et leurs conseils avisés m'ont été judicieux et constructifs.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont, d'une manière ou d'une autre, participé à la réalisation de ce travail et qui ont fait de ces années, une expérience unique et inoubliable. Je remercie également très chaleureusement tous mes amis qui par leurs conseils, soutien et encouragements m'ont permis de bien concrétiser ce travail.

Je pense à ma mère et à ma fiancée 'Meriem' qui m'a aidé, motivé et encouragé tout au long de mon parcours universitaire de post-graduation, Je ne cesserai jamais de le remercier d'avoir su m'entourer au cours de ces années d'une inestimable affection.

Merci enfin à mon père, mes frères et sœurs pour leur confiance et leur soutien tout au long de mes études.

Merci à vous tous !

A ma mère

A mon père

A ma fiancée 'Meriem'

A mes frères et mes sœurs

A la mémoire du fils de ma sœur 'Amer'

A la mémoire de mes grands-mères et pères

A ma famille

A mes amis

En témoignage d'affection et de reconnaissance

BENIDIR Sofiane

Table des Matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Abréviations	I
Introduction générale	1
Références Bibliographiques :	3
Chapitre I : Revue Bibliographique	
Introduction	4
I.1 Généralités sur les revêtements.....	5
I.1.1 Revêtements sacrificiels	5
I.1.2 Revêtements de cadmium et l'évolution des législations.....	5
I.1.3 Alternative des revêtements électrodéposés de zinc et ses alliages	7
I.1.4 Pourquoi améliorer la durabilité des revêtements sacrificiels : cas particulier du zinc	7
I.2 Electrodeposition : Théorie et cinétique	8
I.2.1 Potentiel de Nernst	9
I.2.2 Cinétique électrochimique.....	10
I.2.3 Mécanismes de l'électrodeposition	11
I.2.4 Aspects théoriques de l'électrocristallisation	12
I.2.4.1 Transfert de masse	12
I.2.4.2 Transfert de charge	13
I.2.4.3 Cristallisation.....	13
I.2.5 Electrodeposition des alliages	14
I.2.5.1 Systèmes normaux	15
I.2.5.2 Systèmes anormaux	16
I.3 Phénomènes de nucléation et de croissance cristalline.....	16
I.3.1 Théorie des transitoires du courant	17
I.3.2 Nucléation	17
I.3.3 Modèles pour la nucléation électrochimique	19
I.3.3.1 Nucléation instantanée.....	22
I.3.3.2 Nucléation progressive	22
I.4 Généralités sur le phénomène de corrosion	25
I.4.1 Corrosion des Métaux	25
I.4.2 Aspect thermodynamique de la corrosion	25
I.4.3 Diagrammes de Pourbaix pour Zn et Sn	27

I.4.3.1 Zinc (Zn).....	27
I.4.3.2 Étain (Sn).....	28
I.4.4 Aspect cinétique de la corrosion	29
I.4.5 Evaluation de la corrosion par étude électrochimique	31
I.4.5.1 Potentiel de corrosion (E_{corr}).....	31
I.4.5.2 Réalisations des courbes de polarisation	32
I.4.5.3 Tafel.....	34
I.4.5.4 Vitesse de Corrosion.....	35
I.5 Electrodéposition et comportement à la corrosion de dépôt d'alliage de Zn.....	35
I.5.1 Propriétés anticorrosives des dépôts d'alliages Zn-Sn.....	37
I.5.2 Effet des additifs sur l'électrodéposition des alliages Zn-Sn	37
I.5.2.1 Blocage de la surface	38
I.5.2.2 Adsorption réactive.....	38
I.5.3 Effet des citrates comme agent complexant	39
I.6 Conclusion	41
Références Bibliographiques :	42

Chapitre II : Dispositifs et Méthodes utilisées

Introduction	45
II.1 Dispositifs expérimentaux	45
II.1.1 Cellule électrochimique	45
II.1.2 Electrodes.....	45
II.1.3 Solutions d'électrolyte	47
II.1.4 Mode opératoire	48
II.2 Méthodes de caractérisation électrochimique.....	50
II.2.1 Voltampérométrie cyclique (VC)	50
II.2.2 Chronoampérométrie (CA)	55
II.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	56
II.3 Méthodes d'analyse de surface (<i>ex-situ</i>)	61
II.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	61
II.3.2 Analyseur par les rayons X en dispersion d'énergie (EDX).....	61
II.3.2.1 Principe.....	62
II.3.2.2 Détection	62
II.3.2.3 Applications de la microanalyse X.....	63

II.3.3 Diffraction des rayons X (DRX).....	63
II.4 Conclusion	64
Références Bibliographiques :	65

Chapitre III : Electrodeposition, caractérisation et tenue à la corrosion de l'alliage Zn-Sn

Introduction	66
III.1 Stabilité du substrat	66
III.2 Electrodeposition des alliages Zn-Sn (VC).....	67
III.2.1 Effet de la vitesse de balayage.....	69
III.2.2 Effet de la concentration d'étain.....	72
III.2.3 Effet de la borne cathodique	74
III.2.4 Rendement en courant des dépôts	76
III.3 Chronoampérométrie (CA)	78
III.3.1 Courbes courant-temps	78
III.3.2 Etude de nucléation et croissance	82
III.4 Caractérisation physico-chimique des codépôts (<i>ex-situ</i>)	86
III.4.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	86
III.4.2 Analyse élémentaire par énergie dispersive de rayons X (EDX)	87
III.4.3 analyse structurale par les rayons X (DRX)	89
III.4.4 Dissolution anodique (ALSV)	92
III.5 Etude de la résistance à la corrosion des alliages Zn-Sn.....	93
III.5.1 Evolution du potentiel de corrosion en circuit ouvert en fonction du temps (OCP)	93
III.5.2 Courbe de polarisation (Tafel).....	94
III.5.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	97
III.6 Conclusion.....	99
Références Bibliographiques :	100

Chapitre IV : Effet de l'additif sur l'électrodeposition et la tenue à la corrosion des alliages Zn-Sn

Introduction	102
IV.1 Etude par voie électrochimique du dépôt Zn-Sn.....	102
IV.1.1 Stabilité du bain.....	102
IV.1.2 Voltampérométrie cyclique (VC).....	102

IV.1.3 Chronoampérométrie (CA).....	106
IV.1.3.1 Courbes courant-temps du Zn^{+2} et Sn^{+2}	106
IV.1.3.2 Courbes courant-temps du Zn-Sn- Na_3 -cit	109
IV.1.3.3 Etude de nucléation et croissance	110
IV.2 Etude physico-chimique du dépôt Zn-Sn (<i>ex-situ</i>)	112
IV.2.1 Morphologie et composition de la surface des dépôts SEM-EDX.....	112
IV.2.2 Structure cristalline des dépôts (DRX).....	115
IV.2.3 Dissolution anodique (ALSV).....	117
IV.3 Études de corrosion	118
IV.3.1 Mesure du potentiel de circuit ouvert.....	118
IV.3.2 Analyse de polarisation potentiodynamique (Tafel)	119
IV.3.3 Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	121
IV.4 Morphologie des dépôts après l'immersion	122
IV.5 Conclusion	124
Références Bibliographiques :	125
Conclusion générale	127

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1 : Gamme de potentiel de corrosion de différents métaux et alliages en milieu salin par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé [3].	5
Figure I.2 : Revêtements et matériaux constituant des alternatives aux revêtements de cadmium [3].	6
Figure I.3 : Schéma du montage d'une cellule d'électrolyse.	8
Figure I.4 : Schéma des régimes surtension et sous-tension.	10
Figure I.5 : 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.	10
Figure I.6 : Différentes étapes pouvant intervenir au cours d'une réaction électrochimique [15].	11
Figure I.7 : Processus de dépôt cathodique d'un métal (électrocristallisation) [16].	12
Figure I.8 : Schémas des étapes de germination et croissance cristalline [18].	13
Figure I.9 : Courbes de polarisation lors du dépôt d'alliage composé de constituants M_1 et M_2 .	14
Figure I.10 : Exemples typiques des courbes courant-temps.	17
Figure I.11 : L'énergie libre de formation d'un cluster en fonction de la taille de N (un cluster d'atomes N) ; N_c , la taille critique du cluster (noyau ou nucleus).	18
Figure I.12 : Courbe théorique potentiostatique transitoire (courant-temps), pendant un processus de déposition [24,25].	19
Figure I.13 : Courbes théorique de $i/i_{max} = f(t/t_{max})$ pour une nucléation instantanée et progressive (2D).	21
Figure I.14 : Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation instantanée [26].	22
Figure I.15 : Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation progressive [26].	22
Figure I.16 : Courbes adimensionnées $(i/i_{max})^2 = f(t/t_{max})$ obtenues pour une nucléation instantanée et nucléation progressive (3D).	23
Figure I.17 : Diagramme d'équilibre E-pH du système zinc-eau, à 25°C [31].	27
Figure I.18 : Diagramme d'équilibre E-pH du système étain-eau, à 25 °C [31].	28
Figure I.19 : Evolution de potentiel libre en fonction du temps [38].	30
Figure I.20 : Courbe de polarisation typique d'un acier inoxydable.	31
Figure I.21 : Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu aqueux, (a) réaction partielle cathodique, (b) réaction partielle anodique.	32
Figure I.22 : Droites de Tafel.	33
Figure I.23 : Principe d'action d'additifs.	37
Figure I.24 : Principe d'adsorption réactive.	37

Figure I.25 : Diagrammes de la prédominance des espèces Zn (II) (a) et Sn (II) (b).	39
--	----

Chapitre II

Figure II.1 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.	46
--	----

Figure II.2 : Diffractomètre de type STOE STADi mp, (Université de Namur).	47
---	----

Figure II.3 : Microscopie électronique à balayage MEB couplé avec analyseur EDX (Université de Namur).	48
---	----

Figure II.4 : Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs Caractéristiques.	50
--	----

Figure II.5 : Voltampérogramme $i = f(E)$ converti en $i = f(t)$	52
---	----

Figure II.6 : Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation. ..	53
--	----

Figure II.7 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).	54
--	----

Figure II.8 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	55
---	----

Figure II.9 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.	56
--	----

Figure II.10 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et CEE.	57
---	----

Figure II.11 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et (CEE). ..	58
---	----

Figure II.12 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et CEE.	58
---	----

Figure II.13 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et CEE.	59
--	----

Figure II.14 : Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon solide [21].	60
---	----

Figure II.15 : Exemple d'un spectre EDX.	61
--	----

Figure II.16 : Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l d'un cristal (Illustration de la Loi de Bragg).	62
---	----

Chapitre III

Figure III.1 : Voltampérogramme cyclique de l'acier dans une solution contenant Na_2SO_4 (1 M) et H_3BO_3 (0.4 M), $v_b = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ et $\text{pH} = 3.5$	65
--	----

Figure III.2 : Voltampérogrammes cycliques d'électrode en acier dans un électrolyte contenant Na_2SO_4 (1M) et H_3BO_3 (0.4M) avec : a) ZnCl_2 (0.05M), b) SnCl_2 (0.01 M) et c) ZnCl_2 (0.05 M) + SnCl_2 (0.01 M) avec $v_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ et à $\text{pH} = 3.5$	67
---	----

Figure III.3 : Courbes de voltampérométrie cyclique lors de l'électrodéposition du Zn(a), Sn (b) et d'alliage Zn-Sn (c) pour différentes vitesses de balayage (10 à 200 mV.s^{-1}).	68
--	----

Figure III.4 : Variation de l'intensité du pic cathodique (i_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) et de potentiel du pic cathodique (E_{pc}) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage $\log(v)$ pour l'électrodéposition de Zn (a et b) et de Sn (c et d).	69
Figure III.5 : Voltampérogrammes cycliques effectués dans des bains contenant 0.05 M de Zn^{2+} et différentes concentrations en $[Sn^{2+}]$: 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 et 0.05 M, $v_b = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	70
Figure III.6 : Charges Q_c et Q_a de la déposition et de la dissolution de Sn et de Zn lors de l'électrodéposition des alliages Zn-Sn.	71
Figure III.7 : Voltampérogrammes cycliques obtenus à différents potentiels cathodiques limites, de l'acier immergé dans une solution des chlorures de Zn (0.05 M), Sn (0.01 M) et Zn-Sn, $v_b = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ à $\text{pH} = 3.5$	73
Figure III.8 : Variation du rendement en courant R_c en fonction du potentiel limite de déposition de Zn, Sn et Zn-Sn sur l'acier.	75
Figure III.9 : Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de : a) Zn, b) Sn et c) alliage Zn-Sn sur la surface de l'acier à différents potentiels appliqués à $\text{pH} = 3.5$	78
Figure III.10 : Transitoires du courant normalisés i/i_{max} en fonction de t/t_{max} (nucléation 2D) lors de l'électrodéposition de : a) Zn, b) Sn et c) Zn-Sn sur l'acier à différents potentiels appliqués.	81
Figure III.11 : Transitoires du courant normalisés $(i/i_{max})^2 = f(t/t_{max})$ (nucléation 3D) lors de l'électrodéposition de : a) Zn, b) Sn et c) Zn-Sn sur l'acier à différents potentiels appliqués.	83
Figure III.12 : Images MEB de la surface d'alliage Zn-Sn électrodéposés à partir des différents potentiels de déposition, a) -1.1 V, b) -1.2 V et c) -1.3 V.	85
Figure III.13 : Spectres d'analyse EDX pour les échantillons a) -1.1 V, b) -1.2 V et c) -1.3 V et image montre localisation des éléments Zn, Sn et l'oxygène dans le dépôt, pour le potentiel de déposition de -1.3 V/ECS.	86
Figure III.14 : Pourcentages massiques de zinc et d'étain, en fonction du potentiel appliqué dans les dépôts analysés.	87
Figure III.15 : Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de l'alliage Zn-Sn électrodéposé sur des substrats d'acier à différents potentiels de réduction (0.05 M de Zn et 0.01 M de Sn). ...	88
Figure III.16 : Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de l'alliage Zn-Sn électrodéposé sur des substrats d'acier de différents concentration de Sn (0.01, 0.03 et 0.05 M) pour -1.3 V. ...	89
Figure III.17 : Courbes de dissolution anodiques des dépôts Zn-Sn obtenus à différents potentiels de déposition, dans une solution de Na_2SO_4 (1 M) et H_3BO_3 (0.4 M), $v_b = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	90
Figure III.18 : Evolution du potentiel E_{OCP} des dépôts Zn-Sn en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3.5 %, pour différents potentiels de déposition (-1.1 à -1.3 V/ECS).	91
Figure III.19 : Courbes de Tafel pour les dépôts obtenus à partir des dépôts Zn et Zn-Sn, dans un milieu NaCl 3.5 % après une heure d'immersion, pour différents potentiels de déposition (-1.3 à -1.1 V/ECS).	92
Figure III.20 : Diagrammes de Nyquist des différents dépôts tracés à E_{corr} , pour les dépôts obtenus à partir des différents potentiels de déposition après 1 heure d'immersion dans une solution NaCl 3.5 %.	95

Figure III.21 : Circuit équivalent pour modéliser les spectres d'impédance pour les dépôts Zn-Sn obtenus à partir des différents potentiels de dépôt. 96

Chapitre IV

Figure IV.1 : Voltampérogrammes cycliques i-E sur l'acier dans un bain contenant : A/ (Zn^{+2} et $ZnHcit^-$) et B/ (Sn^{+2} et $Sncit^-$), $v_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, à température ambiante. 101

Figure IV.2 : Voltampérogrammes cycliques i-E sur l'acier en A/ ($Zn^{+2} + Sn^{+2}$) sans additif (SA) et avec de citrate (0,05 M), et B/ ($Zn^{+2} + Sn^{+2}$) à différentes concentrations d'additif à température ambiante et v_b de 20 mV.s^{-1} 103

Figure IV.3 : Courbes courant-temps des dépôts A/ Zn^{+2} et B/ Sn^{+2} obtenus pour différents potentiels de dépôt en présence de l'additif (0.1 M de $Na_3\text{-cit}$). 105

Figure IV.4 : Courbes transitoires (i-t) obtenues à -1.3 V pour les dépôts Zn-Sn obtenus à partir des différentes concentrations des citrates (0.05, 0.1 et 0.2 M). 107

Figure IV.5 : Transitoires du courant normalisé ($i/i_{max} = f(t/t_{max})$) lors de l'électrodéposition de Zn-Sn sur l'acier sans et avec l'additif à -1.3 V/ECS. 108

Figure IV.6 : Transitoires du courant normalisés (i/i_{max}^2) en fonction de t/t_{max} lors de l'élaboration de l'alliage Zn-Sn sans et avec l'additif sur l'acier à différents potentiels appliqués. 109

Figure IV.7 : Images MEB des surfaces des dépôts Zn-Sn en absence et en présence de l'additif, électrodéposés à un potentiel de dépôt de -1.3 V, a) SA, b) 0.05 M, c) 0.1 M et d) 0.2 M. 111

Figure IV.8 : Analyse élémentaire (EDX) des dépôts Zn-Sn en absence et en présence de l'additif, électrodéposés à un potentiel de -1.3 V : a) SA, b) 0.1 M $Na_3\text{-cit}$ 111

Figure IV.9 : Cartographie des images élémentaires de Zn et Sn. 112

Figure IV.10 : Diffractogrammes de rayons X pour les alliages Zn-Sn électrodéposés SA et avec différentes concentrations d'additif de citrate pour potentiel de dépôt à -1.3 V. 113

Figure IV.11 : Courbes de dissolution anodique (ALSV) du Zn-Sn électrodéposés dans différents bains à un potentiel de dépôt de -1.3 V/ECS, à une vitesse de balayage de 5 mV.s^{-1} 115

Figure IV.12 : Courbes $E_{OCP}\text{-t}$ des revêtements Zn-Sn obtenus pour un potentiel de dépôt de -1.3 V, à différentes concentrations de citrate sur l'acier, à température ambiante dans une solution de NaCl à 3.5 % en poids. 116

Figure IV.13 : Courbes de Tafel de différents dépôts Zn-Sn obtenus à partir des bains sans et avec l'additif, immerger dans le milieu NaCl 3.5%. 117

Figure IV.14 : Diagrammes Nyquist obtenus pour différents revêtements déposés à différents bains, sur substrat d'acier à température ambiante, immergés en solution de NaCl 3.5 % en poids. 119

Figure IV.15 : Images MEB des alliages Zn-Sn après trois heures d'immersion dans une solution de NaCl 3.5% pour : a) sans additif b) 0.05 M $Na_3\text{-cit}$ c) 0.1 M $Na_3\text{-cit}$ (a', b' et c' des images agrandir 10 fois). 120

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Les expressions de différents paramètres cinétiques pour une nucléation instantanée et une nucléation progressive. 24

Tableau I.2 : Classification des métaux selon le potentiel de dissolution en solution NaCl 3%. 31

Chapitre II

Tableau II.1 : Composition en pourcentage massique de l'acier utilisé. 44

Tableau II.2 : Compositions chimiques des bains électrolytiques utilisées et formulations des dépôts obtenus. 46

Chapitre III

Tableau III.1 : Potentiels d'oxydo-réduction des revêtements de Zn, Sn et l'alliage Zn-Sn. 66

Tableau III.2 : Valeurs des potentiels imposés, des courants i_{max} et des temps t_{max} pour Zn, Sn et Zn-Sn. 79

Tableau III.3 : Paramètres dérivés et composition de diffractogrammes de RX des dépôts Zn-Sn obtenues à partir de différents potentiels de déposition (-1.1 à -1.3 V/ECS). 89

Tableau III.4 : Valeurs des paramètres : E_{corr} , i_{corr} et R_p de l'acier, au zinc et aux dépôts Zn-Sn. 93

Tableau III.5 : Valeurs de la résistance de polarisation R_p , de la capacité Q (C_{dl}) du double couche et R_s obtenues à partir des diagrammes d'impédance des différents dépôts. 96

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Potentiels de pics d'oxydoréduction des revêtements de Zn, Sn et Zn-Sn sans et avec additif. 104

Tableau IV.2 : Valeurs de t_{max} et i_{max} pour les dépôts Zn-Sn en absence et en présence de l'additif. 106

Tableau IV.3 : Composition chimique obtenus par EDX des dépôts Zn-Sn (en pourcentage massique %). 112

Tableau IV.4 : Evolution de la taille des cristallites obtenues à différentes concentrations de l'additif Na₃-cit à -1.3 V. 114

Tableau IV.5 : Composition, granulométrie moyenne, E_{corr} , i_{corr} , vitesse de corrosion, R_p et comportement d'impédance sur les revêtements Zn-Sn déposés dans différents bains. 118

Abréviations

Abréviations

Générale :

ET : Electrode de travail.

ER : Electrode de référence.

CE : Contre électrode.

ECS : Electrode au calomel saturé.

HF : Haute fréquence.

BF : Basse fréquence.

ENH : Electrode à normale d'hydrogène.

HER : Réaction de dégagement d'hydrogène.

IUPAC : L'union internationale de chimie pure et appliquée.

PYREX : Verre transparent modifié et conçu spécialement pour présenter une grande résistance face à la chaleur.

M | S : L'interface entre l'électrode et la solution.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

EDX : Energie dispersive de rayons x (analyse élémentaire).

DRX : Diffraction des rayons X.

PTAPC de Bejaïa : Plateau technique d'analyse physico-chimique.

CRAPC : Centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimique.

pH : Potentiel à l'hydrogène.

pKa : Constante d'équilibre.

OCP : Potentiel à circuit ouvert.

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

Tafel : Courbe de polarisation potentiodynamique.

VC : Voltampérométrie cyclique.

ALSV : Voltampérométrie linéaire (Anodic linear stripping voltammetry).

CA : Chronoampérométrie.

ZSimpWin : Logiciel de calcul et de régression (fitting).

OPD : Dépôt en surtension.

UPD : Dépôt en sous tension.

2D : Croissance bidimensionnelle.

3D : Croissance tridimensionnelle.

JCPDS : Fiches ASTM DRX (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

FWHM : Full Width at Half Maximum (largeur à mi-hauteur du pic de Bragg).

hc : hexagonal compact.

tc : Tétragonal compact.

CEE : Circuit électrique équivalent.

SA : Sans additif (citrate de sodium)

Na₃-cit : Citrate de sodium.

$E_{\text{Red}(\text{ZnSn1})}$: Potentiel de réduction de la réduction des ions de Sn^{2+} (V.ECS⁻¹).

$E_{\text{Red}(\text{ZnSn2})}$: Potentiel de réduction de la réduction des ions de Zn^{2+} (V.ECS⁻¹).

$E_{\text{Ox}(\text{ZnSn1})}$: Potentiel de réduction de la réduction des ions de Zn^{2+} (V.ECS⁻¹).

$E_{\text{Ox}(\text{ZnSn2})}$: Potentiel de réduction de la réduction des ions de Sn^{2+} (V.ECS⁻¹).

Symboles :

A : Constante de vitesse de nucléation (s⁻¹).

AN_{∞} : Vitesse de nucléation (cm⁻².s⁻¹).

$a_{M^{Z+}}$: L'activité de l'ion M^{Z+} .

A : Surface d'électrode (cm²).

A_i : Substances électroactives.

c : La concentration molaire (mol.l⁻¹).

C_{PE} (ou Q) : Capacité de la double couche (m ou μ) F.cm⁻².

D : Taille moyenne des cristallites (nm).

D : Coefficient de diffusion (cm².s⁻¹).

d_{hkl} : Distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin.

E_{ox} : Potentiel correspond au pic d'oxydation (V/ECS).

E_{red} : Potentiel correspond au pic de réduction (V/ECS).

E_{eq} : Potentiel d'équilibre du métal (thermodynamique en V).

E^0 : Potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode normale à hydrogène (V/ENH).

E_{pa} et E_{pc} : Potentiel des pics anodique (oxydation) et cathodique (réduction) (V.ECS⁻¹).

E_I : l'électrode est polarisée de manière à engendrer une réaction.

E_d : Potentiel de dépôt d'alliage (V).

E_{crit} : Potentiel critique (V).

E_{corr} : Potentiel de corrosion (V).

e : L'épaisseur du revêtement (μm).

e^- : La charge élémentaire d'électron ($-1.6 \cdot 10^{-19}$ C).

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

f : Fréquence (Hz).

I_c : Courant capacitif (A).

- I_f : Courant faradique (A).
- I : Intensité de courant (A).
- i : Densité de courant ($A.cm^{-2}$).
- i_t : Densité du courant total ($A.cm^{-2}$).
- i_{eq} : Densité de courant d'échange au potentiel d'équilibre ($\eta = 0$).
- i^0 : Densité de courant d'échange ($A.cm^{-2}$).
- i_{max} : Densité de courant maximum ($A.cm^{-2}$).
- i_{corr} : Densité de courant de corrosion ($A.cm^{-2}$).
- i_p : Densité de courant correspond au pic (anodique i_{pa} ou cathodique i_{pc}) ($A.cm^{-2}$).
- K_s : Constante de vitesse (s^{-1})
- k_1, k_2 : les constantes de vitesse des espèces Ox et Red.
- M : La masse molaire des ions métalliques ($g.mol^{-1}$).
- N_{Ai} : Nombre de moles de substances électroactives.
- N_c : Nombre d'atomes critique.
- (N) : L'énergie de surface.
- N : Nombre d'atomes transférés.
- N_0 : Densité du noyau de nucléation
- N_∞ : Nombre des sites actifs (cm^{-2}).
- n : Nombre entier qui est l'ordre de diffraction.
- Q : Charge électrique totale transférée (charge de déposition) ($C.cm^{-2}$).
- Q_{anod} : Quantité d'électricité anodique (dissolution) en coulomb (C).
- Q_{cath} : Quantité d'électricité cathodique (déposition) en coulomb (C).
- R : Constante des gaz parfaits ($8.31 J.mol^{-1}.K^{-1}$).
- R_c : Rendement en courant (%).
- R_{ct} : Résistance de transfert de charge ($ohm.cm^2$).
- R_p : Résistance de polarisation ($ohm.cm^2$).
- R_s (ou R_e): Résistance de l'électrolyte ($ohm.cm^2$).
- T : Température ($^{\circ}C$).
- T : Température absolue (K).
- t_{max} : Temps maximum (s).
- v_{corr} : Vitesse de corrosion ($\mu m/an$).
- V : Vitesse du processus électrochimique.
- V_m le volume molaire ($l.mol^{-1}$).
- v_b : Vitesse de balayage ($mV.s^{-1}$).
- $v^{1/2}$: Racine carré de la vitesse de balayage.

Abréviations

W : L'impédance de Warburg.

Z : Impédance.

z : Nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction (échangés).

Z_{im} : Impédance imaginaire.

Z_{re} : Impédance réelle.

ΔE : Différence de potentiel (V).

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

$\Delta G(N)$: L'enthalpie libre (Joule).

ΔI : Courant sinusoïdale.

η : Surtension d'électrode (V).

η_a et η_c : Surtension anodique et cathodique (V).

α : Coefficient de transfert.

α_a et α_c : Coefficients de charge à l'anode et à la cathode.

π : Pi (3.141593).

β_a et β_c : Coefficients de Tafel anodique et cathodique ($V.dec^{-1}$).

ρ : Masse volumique des ions métalliques ($g.cm^{-3}$).

β : Largeur à mi-hauteur du pic de Bragg (FWHM en radian).

λ : Longueur d'onde des rayons X (\AA ou nm).

θ : Angle de faisceau incident par rapport au plan réticulaire (position du pic en deg ($^\circ$)).

ω : Pulsation.

φ : Phase.

Introduction

Introduction générale

L'électrodéposition de Zn est considérée comme une approche majeure pour la protection contre la corrosion des substrats en acier dans des environnements agressifs. De nos jours, cette procédure est bien établie et largement utilisée dans de nombreuses applications industrielles [1]. Ceci est dû au fait que l'électrodéposition est une technique simple et peu coûteuse en comparaison avec d'autres méthodes telles que l'alliage mécanique (élaboré mécaniquement) [2]. Le processus d'électrodéposition est simple, facile et économique à faire évoluer du laboratoire à l'échelle commerciale et en même temps, il peut être appliqué à une grande variété d'alliages [3]. De plus, l'épaisseur et la morphologie de l'alliage sont facilement contrôlées en ajustant les paramètres d'électrodéposition tels que le potentiel, le temps et la température de l'électrolyte pendant cette procédure.

L'utilisation de revêtements de Zn est courante et largement développée pour la protection contre la corrosion des substrats en acier [4], cependant les revêtements de Zn se dissolvent rapidement dans des milieux corrosifs [5]. Le problème de cette dissolution a été résolu dans une certaine mesure en l'alliant avec des métaux nobles pour rendre le potentiel standard de l'électrode de l'alliage plus élevé que celui du Zn. Il a été démontré que le Zn, lorsqu'il est allié à des métaux comme le Sn, Fe, Ni et Co, confère une meilleure résistance à la corrosion des substrats en acier [6,7]. Le développement d'alliages de zinc présente un intérêt considérable car ces alliages donnent une meilleure protection à la corrosion que les films de zinc pur et ils possèdent de meilleures propriétés mécaniques. Afin de fournir une bonne résistance à la corrosion de l'acier avec un faible coût et une épaisseur de revêtement inférieure, des alliages de zinc galvanisés ont toujours été utilisés. Ils se corrodent préférentiellement à l'acier en milieu corrosif, mais à un taux beaucoup plus faible que celui du zinc et sans produire de produits de corrosion volumineux par rapport aux revêtements de zinc purs.

L'électrodéposition des alliages Zn-Sn est classée par Brenner [1] comme une codéposition normale dans laquelle le zinc, qui est un métal moins noble. Le potentiel de réduction du Zn est loin de celui du Sn, de sorte que la codéposition de ces métaux nécessite l'application de surtensions élevées [8,9]. L'alternative pour réduire l'écart de potentiel de réduction entre ces deux métaux est d'utiliser des additifs appropriés ou de réduire la concentration du métal noble (Sn), ils ont été utilisés pour l'électrodéposition de revêtements binaires Zn-Sn ont des taux de dissolution plus faibles [10]. La composition et la structure des alliages sont directement liées au potentiel de dépôt.

Dans ce contexte, il apparaît nécessaire d'étudier en détail les paramètres influencés l'électrodéposition de l'alliage Zn-Sn, afin de rapproché les potentiels de réduction des deux métaux.

L'objectif du travail de thèse s'articule autour de deux axes de recherche : l'étude de l'influence de potentiels de dépôt sur la teneur en ions Sn^{2+} dans le revêtement, la composition, la morphologie et la structure afin d'identifier le potentiel de dépôt qui offre une meilleure protection des aciers contre la corrosion.

Ensuite, l'ajout des additifs appropriés tels que le citrate trisodique ($\text{Na}_3\text{-cit}$) dans la solution de synthèse comme agents complexant. Les deux méthodes sont utilisées pour l'électrodéposition des revêtements binaires Zn-Sn afin de conduire à une faible vitesse de dissolution [11]. En raison de leur simplicité et de leur efficacité, de nombreux agents complexant ont récemment été utilisés dans la synthèse des alliages Zn-Sn, à savoir : tartrates [12], citrates [13,14] et gluconates [15]. Ces molécules ont un impact significatif sur l'apparence et les caractéristiques de corrosion des électrodéposés. Les citrates comptent parmi les additifs les plus souvent utilisés dans les dépôts électrolytiques [16], car ils sont des agents de liaison métalliques polyvalents et efficaces pour une vaste gamme de métaux, y compris le zinc, le nickel, l'étain, le cuivre et le fer [17-19]. Il a été démontré que le citrate électroactif avec de l'étain et le citrate avec du zinc peuvent être produits dans la gamme de pH acide d'environ 4.5 à 5. En raison de la faible corrosivité de l'environnement, ce domaine de pH est particulièrement intéressant [20].

Ce manuscrit s'articulera autour de quatre chapitres. Dans le premier, nous présenterons une étude bibliographique relative à l'électrodéposition de Zn et ses alliages, l'effet des paramètres expérimentaux sur la déposition, la nucléation et le phénomène de corrosion.

Le second chapitre est consacré à la présentation des différentes techniques mises en œuvre lors de cette étude, ainsi que les conditions expérimentales utilisées.

Les deux chapitres suivants seront dédiés à la présentation des résultats. Le chapitre trois s'attachera plus particulièrement à l'étude de l'électrodéposition, la nucléation ainsi que l'influence de la teneur en étain et enfin à l'effet du potentiel de déposition sur la structure et la morphologie de revêtements sur la résistance à la corrosion de l'alliage Zn-Sn.

Dans le quatrième chapitre seront présentées les données concernant l'effet de l'ajout de citrate ($\text{Na}_3\text{-cit}$), dans le bain d'électrodéposition, comme agent complexant sur les propriétés de Zn^{+2} , Sn^{+2} et l'alliage Zn-Sn.

Enfin, cette thèse se termine par une conclusion générale.

Références Bibliographiques :

- [1] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*, second Ed. *Academic Press*, New York, (1963) 194.
- [2] R. L. Antón, M. L. Fdez-Gubieda, A. Garcia-Arribas, J. Herreros and M. Insausti, *Mater. Sci. Eng. A*. 335 (2002) 94-100.
- [3] C. N. Panagopoulos, V. D. Papachristos and L. W. Christoffersen, *Thin Solid Films*. 366 (2000) 155-163.
- [4] A. Conde, M. A. Arenas and J. J. De Damborenea, *Corr. Sci.* 53 (2011) 1489-1497.
- [5] D. Knotková and K. Bartoň, *Atmos. Environ. A. Gen. Top.* 26 (1992) 3169-3177.
- [6] R. Fratesi, G. Roventi, G. Giuliani and C. R. Tomachuk, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1088-1094.
- [7] I. H. Karahan and H. S. Güder, *Trans. IMF.* 87 (2009) 155-158.
- [8] S. Fashu, R. Khan and S. Zulfiqar, *Trans. IMF.* 95 (2017) 217-225.
- [9] S. Fashu and R. Khan, *Trans. IMF.* 94 (2017) 237-245.
- [10] M. Schlesinger and M. Paunovic, *Modern Electroplating*, *John Wiley & Sons. Inc.*, New Jersey, 5th Ed, (2010).
- [11] S. Fashu, C. D. Gu, J.L. Zhang, W.Q. Bai, X.L. Wang and J.P. Tu, *Surf. Interface. Anal.* 47 (2015) 403-412.
- [12] E. Guausand and J. Torrent-Burgue's, *J. Electroanal. Chem.* 575 (2005) 301-309.
- [13] H. Kazimierczak and P. Ozga, *Surf. Sci.* 607 (2013) 33-38.
- [14] H. Kazimierczak, P. Ozga, A. Jałowicand and R. Kowalik, *Surf. Coat. Technol.* 240 (2014) 311-319.
- [15] W. X. Zhang, Z.H. Jiang, G.Y. Li, Q. Jiang and J. S. Lian, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2570-2576.
- [16] J. Winiarski, W. Tylus, K. Winarski and B. Szczygiel, *Corros. Sci.* 91 (2015) 330-340.
- [17] F.M. Takata and P.T.A. Sumodjo, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 6089-6096.
- [18] N. Tsyntsar, H. Cesiulis, M. Donten, J. Sort, E. Pellicer and E.J. Podlaha Murphy, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 48 (2012) 491-520.
- [19] I. Tabakovic, S. Riemer, M. Sun, V.A. Vas'ko and M. T. Kief, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) 851-860.
- [20] Y. Salhi, S. Cherrouf, M. Cherkaoui and K. Abdelouahdi, *Appl. Surf. Sci.* 367 (2016) 64-69.

Chapitre 9

Revue bibliographique

Chapitre I : Revue bibliographique

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons principalement intéresser aux phénomènes de l'électrocristallisation et de la codéposition des métaux Zn, Sn et leurs alliages Zn-Sn.

Dans la première partie de ce chapitre, une étude détaillée de l'électrodéposition, phénomène de nucléation et de croissance cristalline en milieu liquide est présentée. Cette étude est suivie de quelques notions théoriques sur la corrosion des alliages, et en particulier l'effet des conditions d'électrodéposition (le potentiel imposé, la composition du bain, le pH et l'effet de la présence des additifs dans le bain) sur la résistance à la corrosion des alliages Zn-Sn.

Pour faire face à la corrosion des structures en acier, responsable de surcoûts importants, il a été depuis longtemps développé des moyens de protection afin d'assurer une meilleure durabilité [1]. Le mode de protection le plus évident consiste à modifier la surface exposée par une surface d'une autre nature par l'application d'un revêtement.

On compte généralement trois grandes familles de revêtements protecteurs pour les aciers [2] :

- Les revêtements dits «**barrières**» qui séparent le substrat métallique de son environnement. Ces revêtements sont généralement non-métalliques et non conducteurs (ex. : revêtements PVC, peintures, etc.).
- Les revêtements «**nobles**» constitués majoritairement d'un élément plus noble que le substrat. Le revêtement doit être exempt de porosité ouverte ou de défauts pour assurer une bonne protection. Ces défauts constituent des chemins privilégiés d'infiltration de l'électrolyte vers le substrat (ex : revêtements de chrome ou de nickel sur acier). Ce dernier se trouve en position d'anode avec un rapport de surface très défavorable induisant une dégradation rapide du substrat à travers les imperfections du revêtement.
- Enfin les revêtements **sacrificiels** que nous décrirons de manière plus détaillée dans ce chapitre, sont constitués majoritairement d'un matériau moins noble que le substrat (§ Figure I.1). Ces derniers se dégradent en protégeant le substrat contre la corrosion, comme par exemple les revêtements d'aluminium et/ou de zinc sur substrats aciers. L'état métallurgique (morphologie, microstructure, texture, etc...) conditionne la réactivité du revêtement et par conséquent la durée de protection.

Le dépôt d'électrozingage confère une protection de type sacrificiel par rapport à l'acier, et de nombreuses études ont été menées ces dernières années pour améliorer la résistance à la corrosion de ces dépôts électrolytiques. Nous allons décrire de manière plus détaillée les différentes alternatives qui ont été développées pour améliorer les propriétés de ces revêtements.

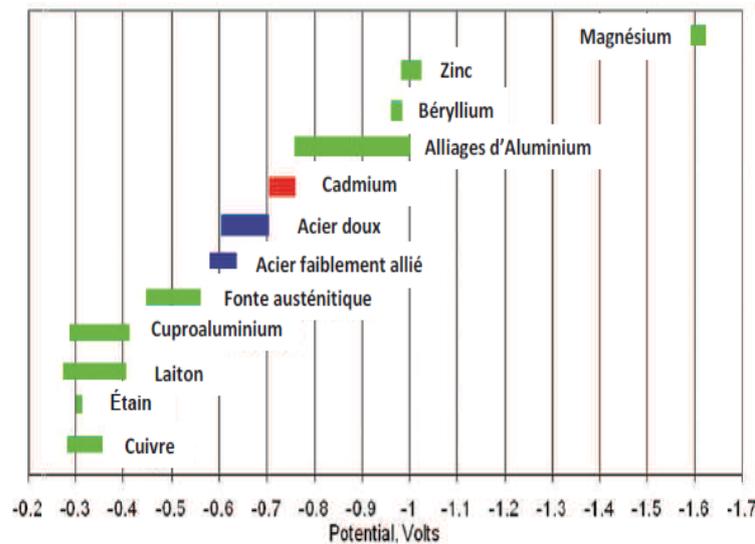


Figure I.1 : Gamme de potentiel de corrosion de différents métaux et alliages en milieu salin par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé [3].

I.1 Généralités sur les revêtements

I.1.1 Revêtements sacrificiels

Les revêtements sacrificiels sont utilisés depuis le XIX^{ème} siècle afin de ralentir la cinétique de corrosion des structures en acier. L'élaboration de ces revêtements fait appel à des techniques nombreuses et variées qui permettent d'obtenir un large panel de revêtements, ayant chacun des qualités et des caractéristiques bien spécifiques.

L'électrodéposition est l'une des techniques les plus répandues dans l'industrie en raison de son faible coût, de sa facilité de mise en œuvre, et de la capacité de traiter des pièces de grande dimension avec des géométries complexes. Les secteurs d'activité tels que l'automobile, l'aéronautique, la construction, sont les principaux domaines d'activité ayant fait appel et/ou développe les différents procédés industriels économiquement viables permettant d'obtenir ce type de couches. On peut classer de façon très schématique les revêtements sacrificiels en trois grandes catégories : le cadmiage, le zingage et les autres.

I.1.2 Revêtements de cadmium et l'évolution des législations

Parmi les revêtements sacrificiels, les revêtements électrolytiques de cadmium ont longtemps été utilisés pour la protection des structures en acier et en alliages légers. Les revêtements de cadmium ont été la solution la plus rencontrée dans de nombreux domaines industriels comme l'automobile, l'aéronautique dès les années 1920 et jusqu'au milieu des années 1990 en raison de propriétés exceptionnelles de ce type de revêtement, notamment en ce qui concerne leur tenue à la corrosion et leurs propriétés mécaniques et tribologiques.

Cependant les réglementations deviennent plus strictes, et la réglementation REACH prévoit des réévaluations fréquentes des dispositions en vigueur afin, à terme, de supprimer toute utilisation du cadmium. La recherche de solutions de remplacement est encore de nos jours une nécessité. La figure I.2 résume les différentes alternatives qui ont été étudiées ces dernières années et qui sont toujours en cours de développement et d'optimisation [3].

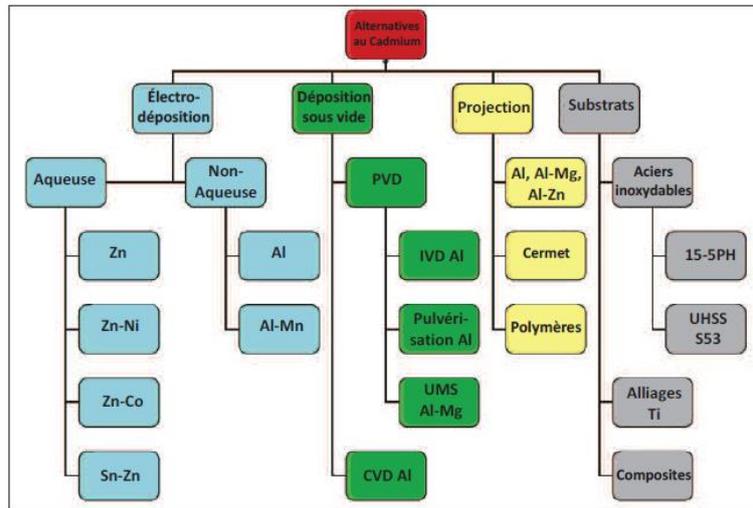


Figure I.2 : Revêtements et matériaux constituant des alternatives aux revêtements de cadmium [3].

L'une des solutions envisagées depuis deux décennies pour substituer les revêtements à base de cadmium est tournée vers les revêtements de zinc ou alliages à base de zinc. De nombreuses recherches ont été menées sur ces revêtements depuis les années 90 afin d'améliorer les propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion dans l'objectif de se rapprocher de celles des revêtements de cadmium haut rendement. En effet, les procédés de zingage électrolytiques classiques ne se sont pas révélés complètement satisfaisants, que ce soit au niveau des propriétés mécaniques ou bien du comportement vis-à-vis de la corrosion avec, entre autre, des cinétiques de dissolution trop élevées notamment en milieu salin. Concernant les alliages base zinc couramment employés, on distingue le Zinc-Nickel, le Zinc-Cobalt et le Zinc-Fer [4-6]. Des travaux récents mettent en avant les propriétés remarquables des revêtements Zn-Ni qui pourraient constituer une alternative prometteuse aux revêtements électrolytiques de cadmium [7].

D'autres travaux ont été réalisés sur des revêtements base Zinc-Manganèse. La particularité de ces nuances est d'associer un élément dont le potentiel standard est plus négatif encore que celui du couple Zn^{2+}/Zn . Les alliages Zn-Mn permettent ainsi d'améliorer le comportement à la corrosion des revêtements de zinc en réduisant significativement leur vitesse de dissolution tout en conservant un caractère sacrificiel [8-10].

I.1.3 Alternative des revêtements électrodéposés de zinc et ses alliages

Le zinc a depuis très longtemps été utilisé comme revêtement anticorrosion pour des produits de différentes formes : tôles, feuillards, tubes, visserie, câbles... La qualité d'un revêtement protecteur réside dans sa faculté à protéger et donc à allonger la durée de vie du métal qu'il recouvre. L'uniformité, l'épaisseur du revêtement ainsi que sa vitesse de dissolution conditionnent son efficacité à protéger le substrat. Certains alliages à base de zinc présentent un meilleur comportement à la corrosion qu'un dépôt de zinc pur d'épaisseur similaire. Cette meilleure résistance à la corrosion a été reportée dans les travaux de Gabe et Wilcox [2].

Concernant les alliages de Zinc associés aux éléments Fe, Ni et Co, la cinétique de corrosion du revêtement est diminuée par la présence d'un métal plus «noble». Le potentiel d'abandon de ces alliages est alors décalé vers des valeurs moins négatives. L'anoblissement du potentiel d'abandon dépend de la teneur en élément d'alliage. Ceci permet de réduire l'augmentation de la dissolution du revêtement lors de couplage galvanique avec le substrat contrairement au cas des revêtements de zinc purs [2]. De plus, l'incorporation d'éléments d'alliage comme le nickel, le fer ou le cobalt tend à améliorer la dureté du revêtement en comparaison du zinc pur.

I.1.4 Pourquoi améliorer la durabilité des revêtements sacrificiels : cas particulier du zinc

Le zinc est considéré comme faisant partie des éléments de transition avec une masse atomique de 65.4 g.mol^{-1} et une densité de 7.13 g.cm^{-3} . On trouve abondamment cet élément dans la croûte terrestre (24^{ème} élément en termes d'abondance avec 75 ppm).

C'est aussi un élément très présent dans les organismes vivants (deuxième après le fer), l'organisme humain par exemple en contient de 2 à 3 g. C'est un oligoélément qui intervient dans plus de 200 enzymes où il joue un rôle structural, régulateur ou catalytique.

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 ZnCl₂, le sulfure ZnS (blende), et le sulfate ZnSO₄.

Le zinc résiste à la corrosion atmosphérique, par formation d'une couche imperméable de carbonate basique $3\text{Zn(OH)}_2 \cdot 2\text{ZnCO}_3$. 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.

I.2 Electrodeposition : Théorie et cinétique

L'amélioration de la durabilité et des propriétés des revêtements électrodéposés par l'incorporation de différents types de renforts a fait l'objet depuis longtemps de nombreuses études. Les principaux effets observés par la plupart des auteurs sont une augmentation de la dureté ainsi que l'amélioration relative de la résistance à la corrosion. Du fait de la diversité des métaux pouvant être électrodéposés (nickel, cobalt, étain, cuivre, argent, fer, zinc, etc...) ainsi que de la large gamme de renforts pouvant être ajoutés à la solution d'électrodeposition (particules de différentes tailles, formes, natures), une combinaison de systèmes matrice/renfort très vaste a été étudiée ces dernières décennies.

L'électrodeposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique ou d'un potentiel entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité du courant, régime continu, régime pulsé, ...), il est possible d'obtenir des taille de grains nanométriques. Durant ces dernières années, cette technique de synthèse a été souvent utilisée pour l'élaboration des nanostructures. Cette large utilisation de la voie électrochimique est due aux faibles coûts, facilité et rapidité de mise en œuvre de cette dernière technique.

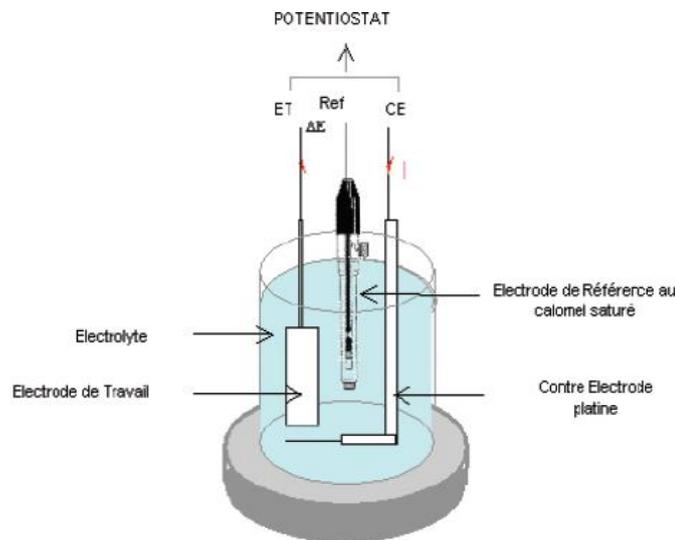


Figure I.3 : Schéma du montage d'une cellule d'électrolyse.

L'électrodeposition permet d'obtenir des structures de très bonne qualité cristalline, comparable aux techniques sophistiquées travaillant sous ultravide. Il est aussi possible d'obtenir des revêtements présentant une texture plus ou moins marquée. Cette technique d'élaboration peut présenter l'inconvénient d'incorporer dans le revêtement des impuretés présentes dans la solution électrolytique. Ces impuretés sont alors susceptibles d'influencer fortement le comportement physico-chimique du dépôt [11].

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.



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^{z+} est neutralisé par les électrons e^{-} fournis par la cathode, qui se dépose sur celle-ci sous forme de métal M. Cette réaction traduit un équilibre électrochimique. La relation de Nernst [12], détermine le potentiel d'équilibre E_{eq} du métal dans l'électrolyte :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (I.2)$$

Avec :

E^0 : le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode normale à hydrogène (V/ENH).

$a_{M^{z+}}$: L'activité de l'ion M^{z+} .

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 :

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

Le potentiel d'équilibre peut être déterminé expérimentalement en mesurant la différence de potentiel ΔE entre cette électrode et une électrode de référence, c'est-à-dire une électrode dont le potentiel est constant et indépendant du milieu dans lequel elle est plongée. L'équation de Nernst citée précédemment, nous permet de distinguer deux domaines de potentiel (§ Figure I.4) en supposant qu'il n'y a, ni formation d'alliage, ni interdiffusion :

- Lorsque le potentiel appliqué (E) à une électrode, est inférieur à E_{eq} , il est dit cathodique et nous parlerons de dépôt en surtension ou Over Potential Deposition (OPD).

- Lorsque le potentiel appliqué (E) est supérieur à Eeq, il est dit anodique et nous parlerons de dépôt en sous-tension ou Under Potential Deposition (UPD).

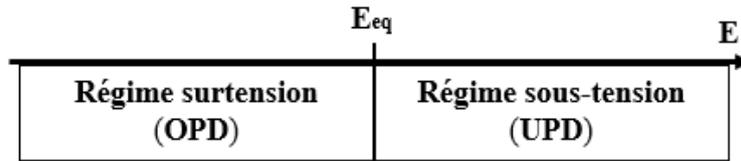


Figure I.4 : Schéma des régimes surtension et sous-tension.

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 n_{A_i} de substances électroactives A_i transformées à une électrode est exprimé par la loi de Faraday :

$$n_{A_i} = \frac{Q}{zF} \quad (I.4)$$

Avec : Q la charge électrique totale transférée pour cette transformation, z le nombre d'électrons par mole de produit formé.

Le courant électrique I qui traverse l'interface électrochimique traduit, à chacune des deux électrodes, la vitesse du processus électrochimique V. En effet, la dérivation de la loi de Faraday par rapport au temps t (§ Equation I.4) nous donne :

$$V = \frac{dn_{ox}}{dt} = -\frac{dn_{red}}{dt} = \frac{I}{zF} \quad (I.5)$$

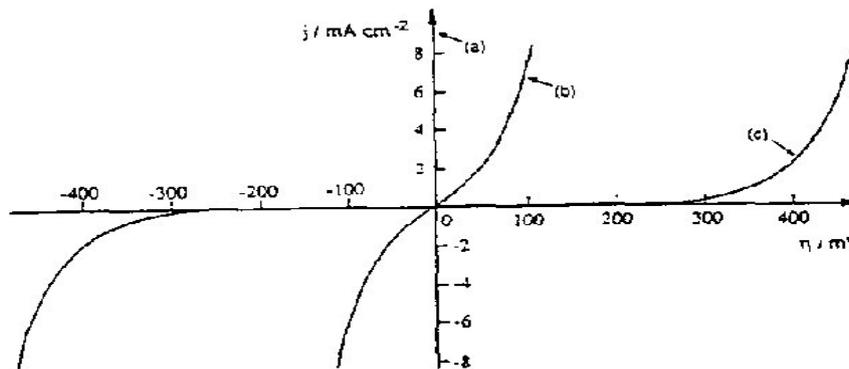


Figure I.5 : Variation de la vitesse de réaction électrochimique (transfert simple) avec la surtension d'électrode : Cas d'un système (a) et (b) rapide réversible, (c) lent quasi-irréversible.

L'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 (§ Figure I.5).

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 ($\eta = 0$).

$$i = i_{eq} \left[\frac{[\text{Red}]}{[\text{Red}]_0} \exp\left(\frac{\alpha_a zF}{RT} \eta\right) - \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Ox}]_0} \exp\left(-\frac{\alpha_c zF}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{I.6})$$

Avec α_a et α_c sont les coefficients de charge à l'anode et à la cathode, respectivement [13].

I.2.3 Mécanismes de l'électrodéposition

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés sur la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci-dessous [14,15].

- Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode.
- Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.
- Transfert de charge avec la formation d'adatome (ou adions) à la surface de la cathode.
- Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des adatoms à la surface de l'électrode.
- Coalescence de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables.

Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont schématisés sur la figure I.6.

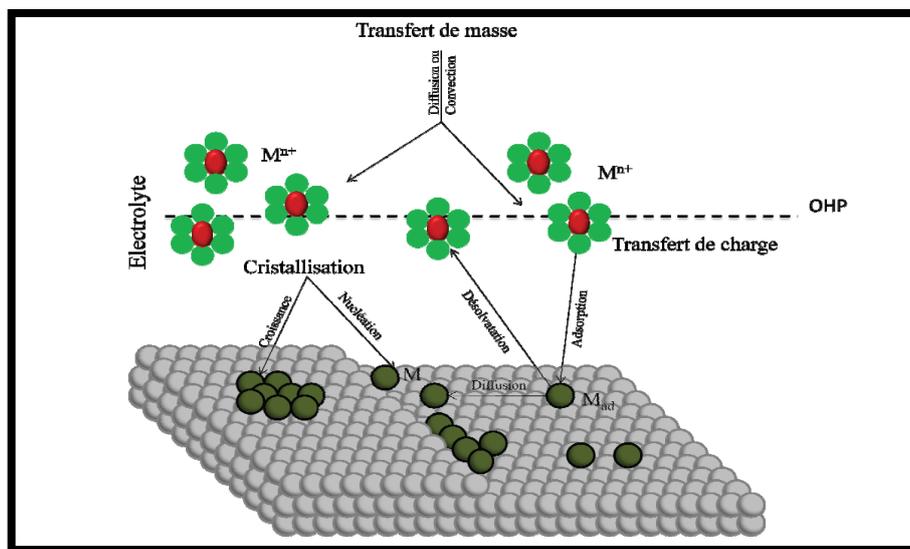


Figure I.6 : Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrode étrangère.

I.2.4 Aspects théoriques de l'électrocristallisation

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

En ce qui concerne la croissance cristalline, il est généralement admis qu'elle s'effectue, par incorporation de nouveaux ions (déchargés) dans les angles ou dans les bordures de couches monocristallines à la surface (croissance bidimensionnelle), plutôt que par superposition de nouvelles couches (croissance tridimensionnelle). Le processus de l'électrocristallisation se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation.

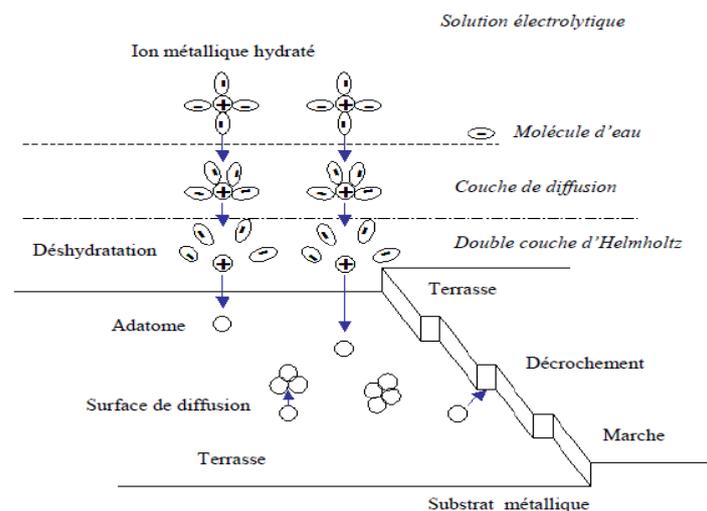


Figure I.7 : Processus de dépôt cathodique d'un métal (électrocristallisation) [16].

I.2.4.1 Transfert de masse

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

- **Migration** : les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.
- **Diffusion** : les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactives, à la cathode.

- **Convection** : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique...

I.2.4.2 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 Der Waals conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode- électrolyte sont alors adsorbés. On parle alors d'adions.

Une polémique demeure cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris [17]. Cette théorie explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se dissolvent et se déchargent, ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin.

I.2.4.3 Cristallisation

L'étape de cristallisation se décompose en deux grands phénomènes (Figure I.8) :

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

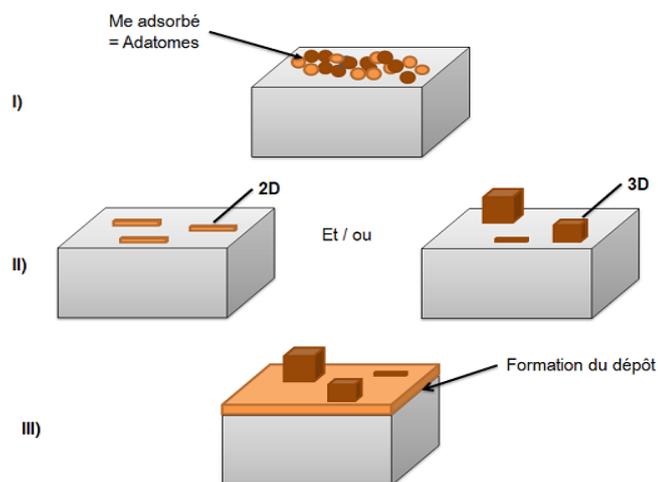


Figure I.8 : Schémas des étapes de germination et croissance cristalline [18].

I.2.5 Electrodeposition des alliages

Pour que deux ou plusieurs éléments soient réduits simultanément à l'interface de l'électrode, il est nécessaire qu'ils se trouvent sous formes ioniques telles qu'ils aient un même potentiel de déposition. Ainsi, ce potentiel dépend du potentiel d'oxydoréduction des éléments chimiques. Pour rapprocher les potentiel d'oxydoréduction, diverses solutions peuvent être envisagées, telles que l'utilisation d'agents complexants (inorganiques alcalins et organiques) ou d'additifs (organiques et minérales).

Le dépôt d'alliage crée de nouvelles caractéristiques de surface, qui améliore la performance et permet de nouvelles utilisations différentes pour les métaux déposés. Les dépôts d'alliage sont plus denses, plus durs, plus résistant à la corrosion, plus de protection pour le métal de base. Au cours d'une réaction d'électrodeposition, le potentiel s'écarte du potentiel d'équilibre et on observe un courant I pour un potentiel, dit "potentiel de dépôt" E_d , inférieur au potentiel d'équilibre, l'équation (I.1) et (I.2) :

$$E_d(i) = E_{eq} + \eta \quad (I.7)$$

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

Considérons un électrolyte composé de deux espèces métalliques sous forme ionique, notées M_1 et M_2 . Supposons que M_1 est plus noble que M_2 , soit $E_{eqM1} \geq E_{eqM2}$ (notre cas c'est Sn et Zn respectivement). La codéposition apparaît lorsque le potentiel de dépôt E est inférieur au potentiel d'équilibre du constituant le moins noble E_{eqM2} . Si le potentiel E est supérieur à E_{eqM2} , seule l'espèce M_1 se réduit E_{eqM1} . Trois réactions peuvent prendre place à la cathode lors de l'électrodeposition d'un alliage binaire : la réduction simultanée des deux espèces électroactives et la réaction de dégagement d'hydrogène.

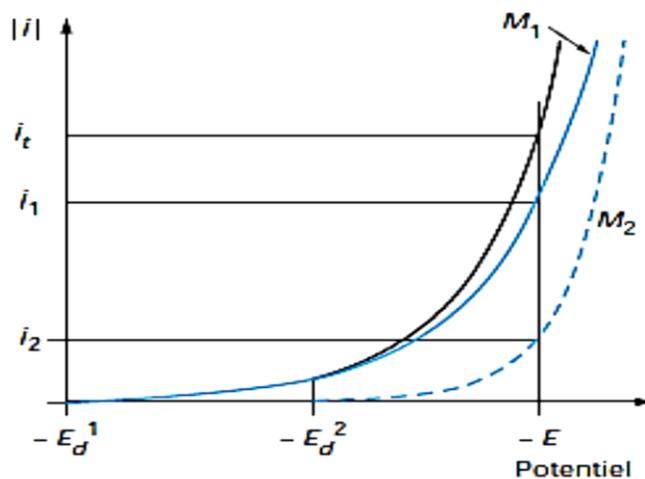


Figure I.9 : Courbes de polarisation lors du dépôt d'alliage composé de constituants M_1 et M_2 .

Dans la zone de potentiels entre E_{d1} ($i = 0$) et E_{d2} ($i = 0$), seul le métal M_1 se dépose. La formation du codépôt apparaît lorsque le potentiel est inférieur à E_{d2} ($i = 0$), potentiel de décharge du constituant le moins noble. Au potentiel E , il passe un courant total $i_t = i_1 + i_2$. Les vitesses de décharge individuelles correspondent aux courants i_1 et i_2 .

La fraction du courant $i_1 / (i_1 + i_2)$ sert à déposer l'élément 1 et la fraction du courant $i_2 / (i_1 + i_2)$ sert à déposer l'élément 2. Les vitesses des réductions individuelles des éléments sont généralement assez éloignées, c'est pourquoi la codéposition n'est possible que si l'on rapproche les potentiels cathodiques des métaux :

- ❖ En rapprochant les potentiels d'équilibre des métaux : pour se faire, il faut diminuer la concentration de l'espèce métallique la plus noble dans l'électrolyte (espèce M_1), ce qui permet d'abaisser son potentiel thermodynamique.
- ❖ En augmentant la surtension du métal le plus électropositif (en modifiant la cinétique de dépôt du métal par ajout d'additifs complexant, par exemple).
- ❖ En diminuant la surtension du métal ayant le potentiel le plus négatif (métal moins noble) Selon les potentiels normaux d'oxydoréduction, des métaux dont les potentiels d'équilibre sont proches, sont codéposés plus facilement que d'autres métaux présentant des potentiels éloignés : on peut citer, par exemple, la codéposition de Pb-Sn, Ni-Sn et Zn-Sn (notre cas).

Selon la classification de Brenner [19], qui classé la déposition des alliages en cinq groupes. Sa classification est basée sur les valeurs de potentiel thermodynamiques des éléments participant à la codéposition : Systèmes normaux et Systèmes anormaux.

I.2.5.1 Systèmes normaux

Il s'agit de tous les systèmes pour lesquels le métal le plus noble se dépose préférentiellement. Les proportions des métaux dans l'alliage déposé sont en accord avec ceux attendus compte tenu des potentiels d'équilibre des métaux. Brenner [19] distingue trois catégories :

- **Codéposition régulière** : Ce processus est caractérisé par un contrôle diffusionnel de la réduction du métal le plus noble, qui a lieu généralement lorsque les potentiels thermodynamiques des composants de l'alliage sont éloignés les uns des autres et où les métaux ne forment pas de solution solide.
- **Codéposition irrégulière** : Elle s'identifie surtout pour les systèmes où les potentiels de réduction des éléments de l'alliage sont très rapprochés, et où les métaux forment des

composés intermétalliques. Les facteurs cinétiques et thermodynamiques jouent un rôle dans la composition de l'alliage. Cette codéposition est sous contrôle d'activation.

- **Codéposition à l'équilibre :** Ici, le rapport des concentrations des espèces dans le dépôt est identique à celui présent dans la solution. Ceci n'est possible que lorsque de faibles courants sont appliqués afin que le système reste proche de son état d'équilibre et rend ce système inutilisable pour une application technique.

I.2.5.2 Systèmes anormaux

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

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

I.3 Phénomènes de nucléation et de croissance cristalline

L'élaboration de l'édifice cristallin fait intervenir des phénomènes de nucléation et de croissance cristalline. Ces deux étapes, en compétition l'une par rapport à l'autre, peuvent avoir une influence importante sur la cinétique de formation du dépôt et vont également déterminer la structure et les propriétés du dépôt [20]. La nucléation et la croissance est le stade le plus important dans le processus de l'électrodéposition des métaux et des alliages. Il est bien admis que la compétition entre la croissance et la nucléation détermine la granulométrie du métal déposé [21].

L'apparence générale et la structure du dépôt est déterminée par la forme de croissance du cristal [20]. Le premier stade de la formation d'une nouvelle phase sur un substrat différent est admis généralement par le processus de nucléation et croissance bidimensionnelle (2D), tridimensionnelle (3D) et aussi par les réactions d'adsorption et la formation des systèmes à faible dimensionnalité : localisée préférentiellement à des surfaces inhomogènes des substrats.

I.3.1 Théorie des transitoires du courant

L'électrodéposition peut être exécutée en utilisant plusieurs techniques, les méthodes les plus généralement employées sont l'électrodéposition galvanostatique et l'électrodéposition potentiostatique. L'électrodéposition galvanostatique implique l'application d'un courant constant à l'électrode de travail, le potentiel est contrôlé pour garder le courant constant.

Quand la déposition est sous mode potentiostatique, un potentiel constant est appliqué à l'électrode de travail et le courant est mesuré comme une fonction du temps. Le mode potentiostatique a été utilisé pendant cette étude parce qu'il tient compte d'une meilleure mesure et contrôle de la cinétique du processus d'électrodéposition. La figure I.10 montre un transitoire-courant de déposition potentiostatique typique dont la vitesse de la réaction à l'électrode de travail peut être limitée par la diffusion ou par la cinétique.

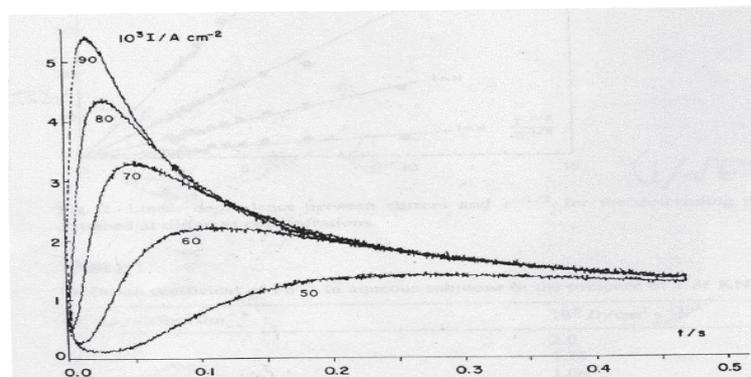


Figure I.10 : Exemples typiques des courbes courant-temps.

I.3.2 Nucléation

La nucléation est un processus important de l'électrodéposition. La première étape du dépôt est la formation des germes. Les adions (ou adatoms) adsorbés sur la surface ne sont pas des entités stables. Ils peuvent accroître leur stabilité en formant des clusters, après un processus de diffusion à la surface de l'électrode [22]. La forme des germes est déterminée par l'agencement énergétiquement le plus favorable. L'énergie de formation du cristal est déterminée par deux paramètres : le premier fait appel au transfert des atomes à la surface et le second fait intervenir l'énergie nécessaire à la création de la surface du germe.

Nous avons vu précédemment qu'un dépôt se produisait pour une surtension $\eta = E_T - E_{eq} < 0$. Le passage de l'ion de l'état hydrate à l'état d'adatome est accompagné d'une diminution de l'enthalpie libre, $\Delta G(N) = -Nze|\eta|$; (transfert de N atomes de la phase liquide à la phase solide). La formation de nouveaux clusters fait intervenir une énergie de surface (N). Nous pouvons alors définir une enthalpie libre totale suivant la relation [23] :

$$\Delta G(N) = -Nze|\eta| + \phi(N) \quad (I.8)$$

Où : $\Delta G(N)$ est l'enthalpie libre, η est la surtension, (N) est l'énergie de surface, z est le nombre d'électron échangé, e^- est la charge élémentaire et N est le nombre d'atomes transférés.

Dans certains cas, par exemple pour le dépôt d'un métal (Zn et Sn dans notre cas) sur un substrat il forme des liaisons très stables et en l'absence de sites de croissance sur le substrat, les germes ont une épaisseur monoatomique (nucléation 2D). La figure I.11 représente dans le cas d'une nucléation 2D, l'évolution de l'enthalpie de formation du cluster en fonction du nombre d'atomes qui le constitue. Pour des clusters de petites tailles, l'énergie de surface $\phi(N)$ est une fonction croissante de N . Or lorsque N augmente, le premier terme augmente plus rapidement que le deuxième terme, l'enthalpie libre passe par un maximum avant de diminuer.

Le maximum de l'enthalpie libre correspond à une taille de clusters critique, contenant un nombre d'atomes critique N_c . La taille critique d'un cluster est obtenue lorsque sa probabilité de croître est égale à sa probabilité de se dissoudre. ΔG_{crit} , N_{crit} et la vitesse de germination peuvent être calculés en fonction du système considéré et de la forme des clusters [23]. Plus $|\eta|$ augmente, plus la nucléation est aisée (ΔG_{crit} faible) et plus N_{crit} est faible, ce qui est illustré sur la figure I.11. En conséquence, plus la surtension est grande et plus la vitesse de germination sera importante.

Les germes les plus probables sont ceux qui ont une configuration et une orientation correspondant à une énergie minimale. Dans d'autres cas, et en particulier lorsque l'interaction entre les atomes du film et du substrat est faible, les clusters formés sont plus épais que la monocouche (nucléation 3D). Les expressions de ΔG_{crit} , N_{crit} et de la vitesse de germination sont modifiées, mais les considérations décrites précédemment s'appliquent. En particulier lorsque $|\eta|$ augmente, la vitesse de germination augmente.

La formation du dépôt, résulte d'une compétition entre la croissance de germes déjà formés et la formation de nouveaux germes. Lorsque la surface de la cathode présente des défauts (marche, cran, coin), la germination va se produire principalement au niveau de ces derniers (qui agissent comme des sites privilégiés), jusqu'à obtenir l'élimination de ce défaut et à se retrouver dans le cas d'une surface idéale. Les différents défauts de surface permettant la croissance d'un cristal sont déjà schématisés dans la figure I.6.

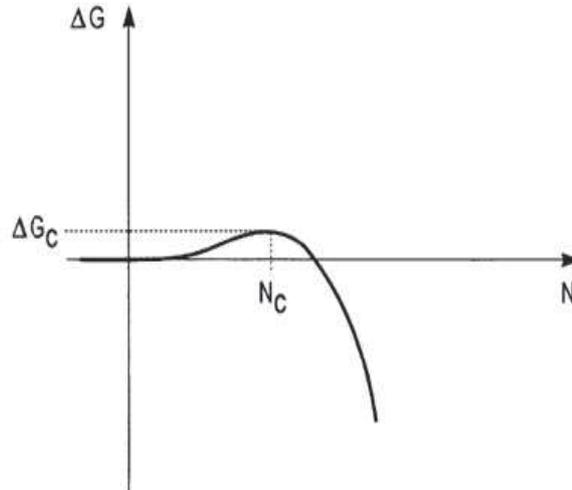


Figure I.11 : L'énergie libre de formation d'un cluster en fonction de la taille de N (un cluster d'atomes N) ; N_c , la taille critique du cluster (noyau ou nucleus).

I.3.3 Modèles pour la nucléation électrochimique

Les premiers stades de la croissance sont dominés par des phénomènes de nucléation tridimensionnelle dépendant de la surtension appliquée. La plupart des modèles cherchent donc à trouver une relation liant la surtension aux paramètres cinétiques de la nucléation (densité de nucléons, taux de nucléation, constante de diffusion, ...). Du point de vue expérimental, par contre, nous n'avons accès qu'au courant traversant l'électrode au cours du temps, lorsque nous lui appliquons le potentiel E .

C'est pourquoi, les modèles doivent, avant tout, simuler ce courant en fonction du processus de nucléation choisie pour permettre d'identifier le processus en jeu. Une fois le processus de nucléation identifié, on développe dans le cadre du même modèle une relation entre le potentiel et les paramètres de nucléation, lorsque cela se justifie (cas par exemple de la nucléation progressive). Tous les modèles qui vont suivre supposent que l'étape de transfert de charge est très rapide (§ Figure I.12). Le taux de germination des nucléons est alors contrôlé par la diffusion des ions susceptibles de se déposer sur la surface. Ce sont donc des modèles de nucléation contrôlée par la diffusion.

Dans notre travail on a opté pour le modèle de Scharifker-Hills, parce qu'il est largement utilisé dans la littérature pour comparer les données expérimentales obtenues pour les différents systèmes. Scharifker et Hills [24] simplifient le problème de nucléation à un problème bidimensionnel (2D) en considérant les germes hémisphériques distribués sur une surface plane qui croissent sous contrôle diffusionnel.

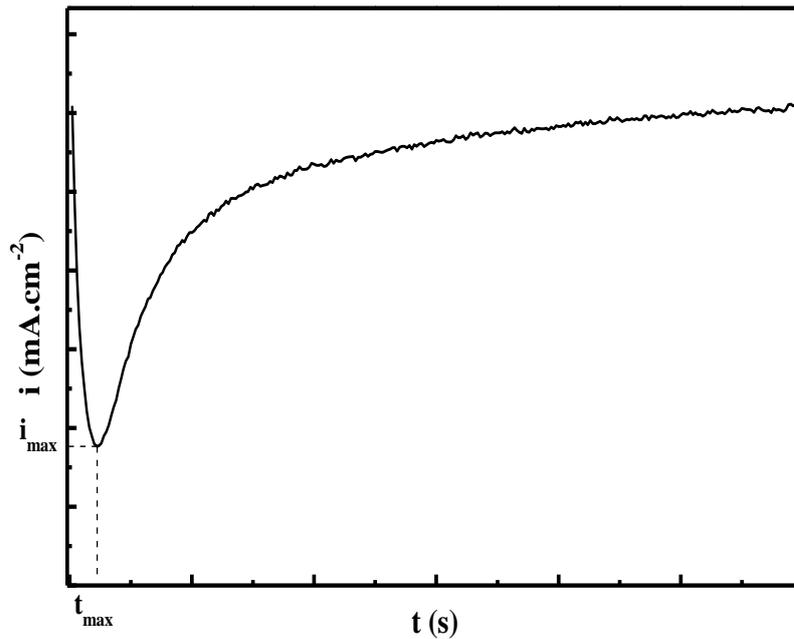


Figure I.12 : Courbe théorique potentiostatique transitoire (courant-temps), pendant un processus de déposition [24,25].

Cette courbe (§ Figure I.12) peut être divisée en deux intervalles de temps. Une augmentation du courant est observée, probablement due à la nucléation et la croissance des germes suivie d'une diminution du courant atteint une stabilisation associée à une croissance limitée par diffusion. Expérimentalement, le mécanisme de nucléation et sa vitesse sont généralement déterminés à l'aide des techniques potentiostatiques transitoires (courant-temps). Au cours de l'application d'un potentiel de déposition, la formation des germes stables et leur croissance peuvent être observées directement par le contrôle du courant transitoire. La forme des courbes transitoires nous donne des informations sur la vitesse de nucléation, la densité des germes et le mécanisme de croissance [25,26]. La figure $i = f(t)$ montre une courbe théorique potentiostatique transitoire (courant-temps).

Selon le model Scharifker et Hills (§ Figure I.13 et 16), la nucléation est classée en deux types distinctes, la nucléation instantanée et la nucléation progressive [24]. Dans le type de nucléation instantanée, tous les sites réactionnels de la surface sont activés simultanément et le nombre de noyaux croissant sur la surface est saturé au stade de dépôt initial. D'autre part, dans la nucléation progressive le nombre de noyaux est inférieure à la valeur de saturation maximale et de nouveaux noyaux commence à croître, progressivement. Pour ces deux types, les densités du courant peuvent être exprimées par les équations :

$$i_{\text{ins}}(t) = \frac{zFcD^{1/2}}{\sqrt{\pi t}} \left\{ 1 - \exp \left[-N_0 D (8\pi^3 c V_m)^{1/2} t \right] \right\} \quad (\text{I.9})$$

$$i_{\text{prg}}(t) = \frac{zFcD^{1/2}}{\sqrt{\pi t}} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{2}{3} AN_\infty N_0 D (8\pi^3 c V_m)^{1/2} t^2 \right] \right\} \quad (\text{I.10})$$

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

En général, la nucléation des métaux est censée avoir lieu dans les sites actifs sur les surfaces des substrats telles que les marches et les défauts de ces surfaces. Bewick et al, ont montré qu'il est possible de déterminer le type de nucléation intervenant dans le processus de l'électrodéposition grâce aux courbes chronoampérométriques, dans le cas d'un modèle de nucléation bidimensionnelle et tridimensionnelle [27].

L'allure des courbes théoriques de nucléation 2D et 3D sont présentées dans la figure I.13 et figure I.16 respectivement.

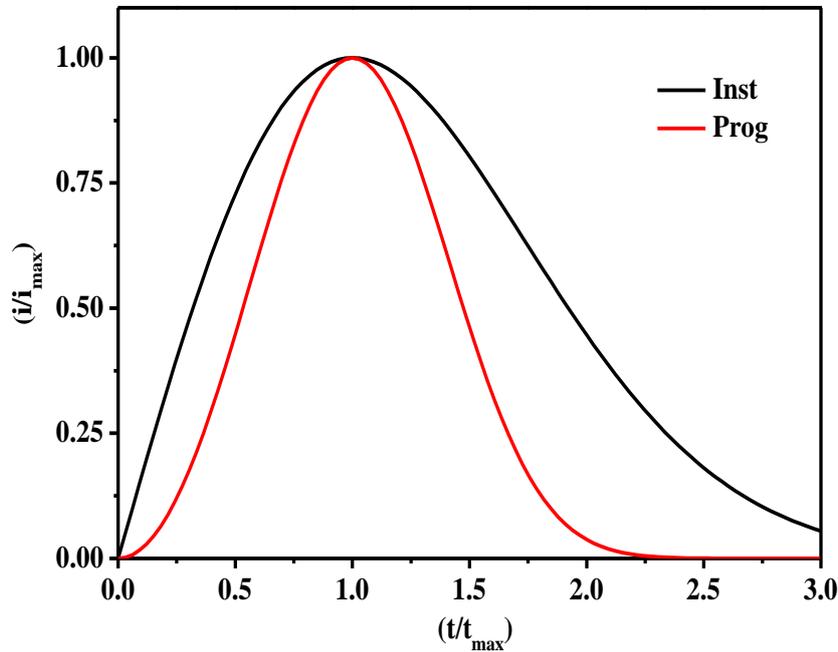


Figure I.13 : Courbes théorique de $i/i_{\text{max}} = f(t/t_{\text{max}})$ pour une nucléation instantanée et progressive (2D).

La relation entre le courant et le temps est donnée par les équations suivantes (2D) :

- Pour une nucléation instantanée :

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

- Pour une nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right) = \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2 \exp\left[-\frac{2}{3}\left(\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^3 - 1\right)\right] \quad (\text{I.12})$$

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 et le mécanisme de nucléation est généralement décrit par deux types [26] :

I.3.3.1 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 (§ Figure I.14).

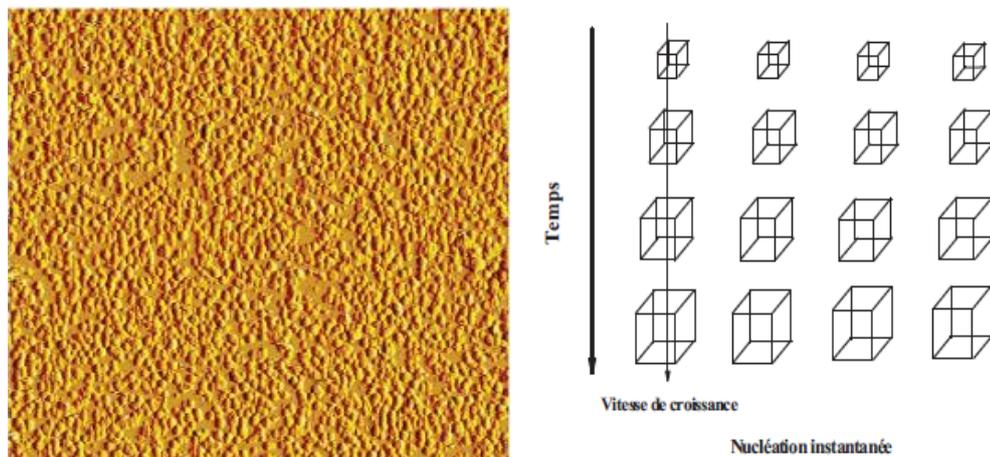


Figure I.14 : Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation instantanée [26].

I.3.3.2 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 (§ Figure I.15). L'analyse électrochimique de la nucléation des métaux peut être déterminée expérimentalement par chronoampérométrie (analyse des densités des courants) [28].

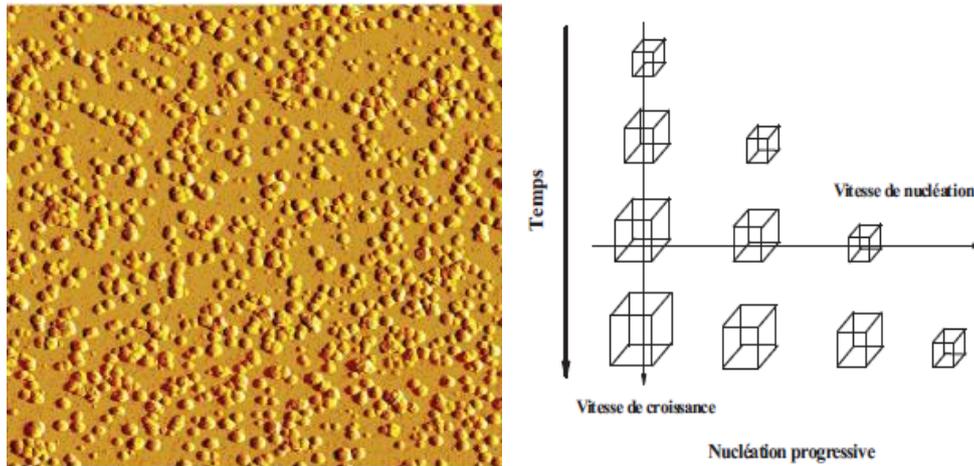


Figure I.15 : Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation progressive [26].

- Pour une nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t_{\max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_{\max}}\right)\right]^2 \quad (\text{I.13})$$

- Pour une nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t_{\max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{\max}^2}\right)\right]^2 \quad (\text{I.14})$$

La représentation graphique des courbes théoriques est illustrée dans la figure I.16.

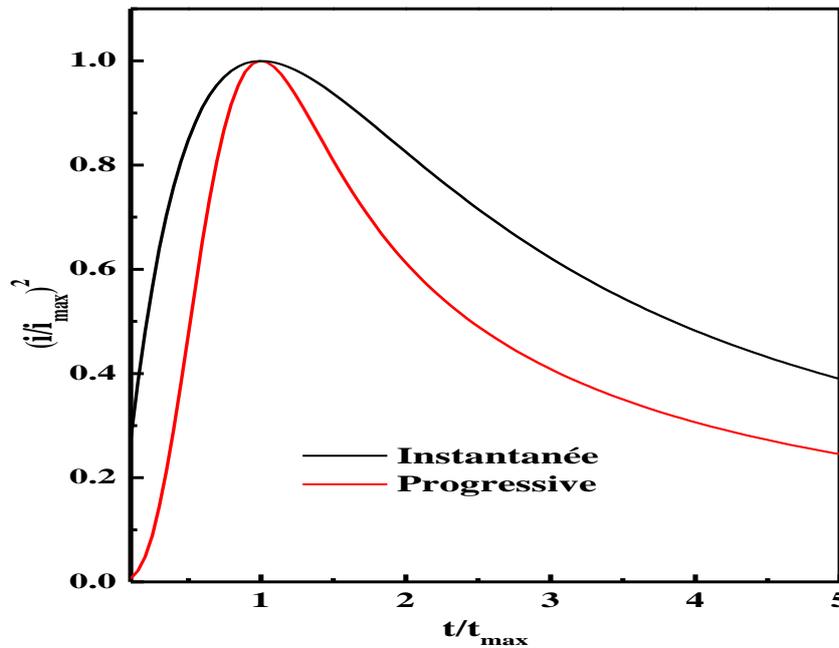


Figure I.16 : Courbes adimensionnées $(i/i_{\max})^2 = f(t/t_{\max})$ obtenues pour une nucléation instantanée et nucléation progressive (3D).

Cependant, le coefficient de diffusion d'ion métallique D , peut être obtenu par le produit $i_{\max}^2 t_{\max}$ [28].

- Pour une nucléation progressive :

$$D_{prg} = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.2598(zFc)^2} \quad (I.15)$$

- Pour une nucléation instantanée :

$$D_{ins} = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.1629(zFc)^2} \quad (I.16)$$

A des temps suffisamment long, la diffusion linéaire à la surface de l'électrode domine la vitesse de déposition et le courant est décrit par l'équation de Cottrell [27,29] :

$$\sqrt{D} = \frac{\sqrt{\pi}}{zFc} \frac{di}{dt^{-1/2}} \quad (I.17)$$

Pour une nucléation instantanée, le nombre de densité des sites actifs peut être déterminé directement à partir du courant transitoire :

$$N_{\infty} = 0.065 \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{zFc}{i_{\max} t_{\max}} \right)^2 \quad (I.18)$$

Pour une nucléation progressive, la vitesse de nucléation peut être obtenue au maximum dans des courants transitoires :

$$AN_{\infty} = 0.2898 \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{zFc}{i_{\max}^2 t_{\max}^3} \right)^2 \quad (I.19)$$

Où : c est la concentration, ρ est la masse volumique des ions métalliques, F est la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹), M est la masse molaire des ions métalliques, N_{∞} est le nombre de densité des sites actifs et A est constante de vitesse de nucléation par site.

Tableau I.1 rassemble les équations qui déterminent la densité de sites de nucléation N_{∞} , la vitesse de nucléation AN_{∞} et le coefficient de diffusion D des ions en solution pour une nucléation instantanée et pour une nucléation progressive.

Tableau I.1 : Les expressions de différents paramètres cinétiques pour une nucléation instantanée et une nucléation progressive.

Nucléation Instantanée	Nucléation Progressive
$i_{ins}(t) = \frac{zFcD^{1/2}}{\sqrt{\pi t}} \left\{ 1 - \exp \left[-N_0 D (8\pi^3 c V_m)^{1/2} t \right] \right\}$	$i_{prg}(t) = \frac{zFcD^{1/2}}{\sqrt{\pi t}} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{2}{3} AN_\infty N_0 D (8\pi^3 c V_m)^{1/2} t^2 \right] \right\}$
$\left(\frac{i}{i_{max}} \right) = \frac{t}{t_{max}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\left(\frac{t}{t_{max}} \right)^2 - 1 \right) \right]$	$\left(\frac{i}{i_{max}} \right) = \left(\frac{t}{t_{max}} \right)^2 \exp \left[-\frac{2}{3} \left(\left(\frac{t}{t_{max}} \right)^3 - 1 \right) \right]$
$\left(\frac{i}{i_{max}} \right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t_{max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-1.2564 \frac{t}{t_{max}} \right) \right]^2$	$\left(\frac{i}{i_{max}} \right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t_{max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{max}^2} \right) \right]^2$
$D_{ins} = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629 (zFc)^2}$	$D_{prg} = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.2598 (zFc)^2}$
$N_\infty = 0.065 \left(\frac{8\pi c M}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{zFc}{i_{max} t_{max}} \right)^2$	$AN_\infty = 0.2898 \left(\frac{8\pi c M}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{zFc}{i_{max}^2 t_{max}^3} \right)^2$

I.4 Généralités sur le phénomène de corrosion

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer. En effet, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés (physicochimiques, mécaniques, etc.) par interaction chimique avec le milieu environnant.

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

Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable, étant donnée l'utilisation de plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne [30]. L'étude de la corrosion se situe à croisée de divers domaines : Electrochimie, physique du solide, métallurgie, chimie, physique, thermodynamique... outre son intérêt scientifique interdisciplinaire, elle répond à un enjeu industriel important.

I.4.1 Corrosion des Métaux

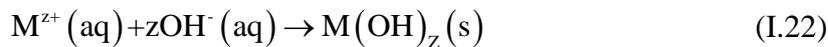
La corrosion des métaux correspond, en réalité, à deux demi-réactions : une oxydation et une réduction. Les électrons produits lors de l'oxydation du métal sont consommés dans une

réaction antagoniste de réduction, l'oxydation ou dissolution anodique du métal est associée à la réaction (§ I.1) dans le sens inverse (potentiel de Nernst).

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

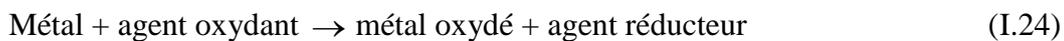


Par la suite, les cations M^{z+} sont oxydés et précipitent sous forme d'hydroxydes et d'oxydes très peu solubles et créent éventuellement une couche barrière au niveau de la surface (passivation) selon les réactions :



I.4.2 Aspect thermodynamique de la corrosion

La corrosion électrochimique (humide) est le mode de corrosion le plus fréquent. Elle est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant.



- **Oxydants (Ox) :**

Réactif capable de provoquer une oxydation. C'est donc une espèce (atome, ion ou molécule) capable de fixer des e^- . En corrosion humide, les deux principaux oxydants rencontrés en pratique sont :

- ✓ Les protons solvates.
- ✓ L'oxygène dissous.

D'autres oxydants peuvent aussi corroder les métaux, tels que :

- ✓ Les cations métalliques oxydants : Cu^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+} , etc.
- ✓ Les anions oxydants: NO_2^- , NO_3^- , CrO_4^{2-} , OCl^- , etc.
- ✓ Les gaz dissous oxydants : O_3 , Cl_2 , SO_3 , etc.

- **Réducteurs (Red) :**

Réactif capable de provoquer une réduction. C'est donc une espèce capable de céder des e^- . Sur la base des définitions précédentes, une réaction entre un agent oxydant et un agent réducteur consiste en un échange d' e^- cédés par le réducteur à l'oxydant.

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



La mesure du potentiel de l'électrode (§ Equation I.2) ainsi que la concentration des espèces Ox et Red est régie par la loi de Nernst qui s'écrit :

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \log \frac{(\text{Ox})}{(\text{Red})} \quad (\text{I.26})$$

Où :

E^0 est le potentiel standard (V/ESH), R est la constante des gaz parfaits ($8.31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T est la température absolue (en K), z est le nombre d'électron mis en jeu dans la réaction, F est la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}), et Ox et Red sont les activités des espèces Ox et Red, respectivement.

I.4.3 Diagrammes de Pourbaix pour Zn et Sn

Les réactions correspondantes au processus de corrosion sont généralement dépendantes du pH du milieu électrolytique. Ainsi, les diagrammes de Pourbaix (§ Figure I.17 et I.18) nous permettent de déterminer les domaines d'existence des espèces et de prévoir ainsi le comportement du métal en milieu aqueux en fonction du pH et du potentiel pris par l'électrode métallique.

I.4.3.1 Zinc (Zn)

D'après le diagramme de Pourbaix de zinc à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ représenté sur la figure I.17, le domaine de stabilité du zinc métallique ne comporte aucune zone commune avec celui de l'eau. Ce métal est ainsi non noble, le zinc peut être oxydé en solution acide, le diagramme prévoit la dissolution du zinc avec la formation d'ions zinciques Zn^{2+} avec formation d'oxyde de zinc ZnO , ou d'hydroxyde $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Tandis qu'en solutions alcalines, le zinc est sous forme d'ions zincates HZnO^- , ou bizincates $[\text{ZnO}_2]^{-2}$.

Du point de vue thermodynamique, l'absence de domaine de stabilité du zinc commun avec celui de l'eau fait ressortir le caractère peu noble du métal qui se dissout spontanément dans des solutions acides, neutres ou basiques. Le diagramme préconise que cette réaction est associée à la réaction de réduction des protons H^+ avec dégagement d'hydrogène. Cependant cette réaction est souvent extrêmement lente en raison de la forte surtension d'hydrogène sur le zinc, elle ne représente pas la réaction cathodique prédominante [31]. Par ailleurs, dans la zone des pH

neutres ou faiblement basiques, la dissolution du zinc est accompagnée de la formation d'oxyde ou de hydroxyde qui en se développant à la surface du métal ralentit le processus de corrosion.

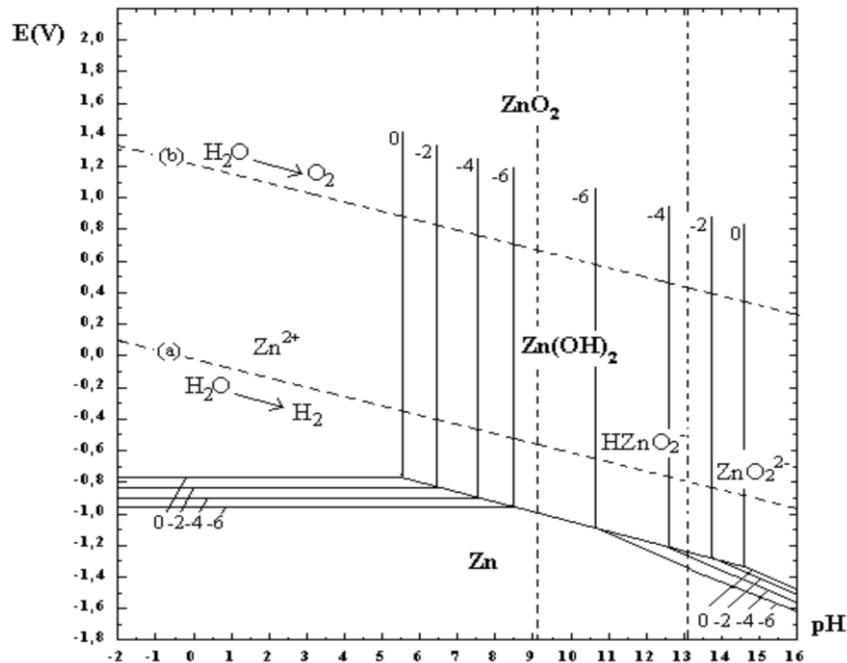
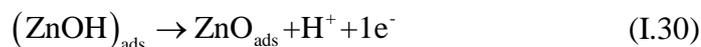
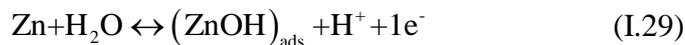


Figure I.17 : Diagramme d'équilibre E-pH du système zinc-eau, à 25°C [31].

En ce qui concerne la dissolution du zinc, le mécanisme suivant semble communément admis en milieu acide non complexant, la deuxième étape étant cinétiquement déterminante [32] :



- En milieu neutre, les mécanismes proposés impliquant la formation d'une espèce oxyde adsorbée ZnO_{ads} . Le mécanisme en milieu neutre en présence de différents anions [33] est le suivant :



- En milieu alcalin, des schémas mécanistiques multi-étapes sont avancés impliquant la dissolution du zinc sous forme de complexes hydroxydes pouvant aller jusqu'à quatre ligands $\text{Zn}(\text{OH})_4$ [32].

I.4.3.2 Étain (Sn)

La chimie de l'étain est très développée, elle trouve une grande application pour de nombreux procédés industriels, comme revêtement protecteur pour les récipients de cuivre, pour différents métaux employés comme étamage des boîtes de conserve de nourriture et de boisson

du fait de sa bonne résistance à la corrosion et de son non toxicité [33]. Cet élément est important dans la production d'alliages communs de bronze (étain et cuivre), de brasure (étain et plomb), et de matériaux pour caractères d'imprimerie (étain, plomb et antimoine). L'étain est utilisé sous forme d'alliage avec le titane dans l'industrie aérospatiale et comme ingrédient dans certains insecticides.

D'après le diagramme de Pourbaix de l'étain à 25°C représenté en figure I.18, le domaine de stabilité de l'étain métallique ne comporte aucune zone commune avec celui de l'eau. Ce métal est ainsi non noble. L'étain peut être oxydé avec formation d'oxyde stannique SnO_2 , qui existe à l'état naturel et constitue le principal minéral d'étain, la cassitérite, ou avec formation de dérivés solubles, tels les ions Sn^{2+} , HSnO_2^- et SnO_3^{2-} aux conditions extrêmes de pH.

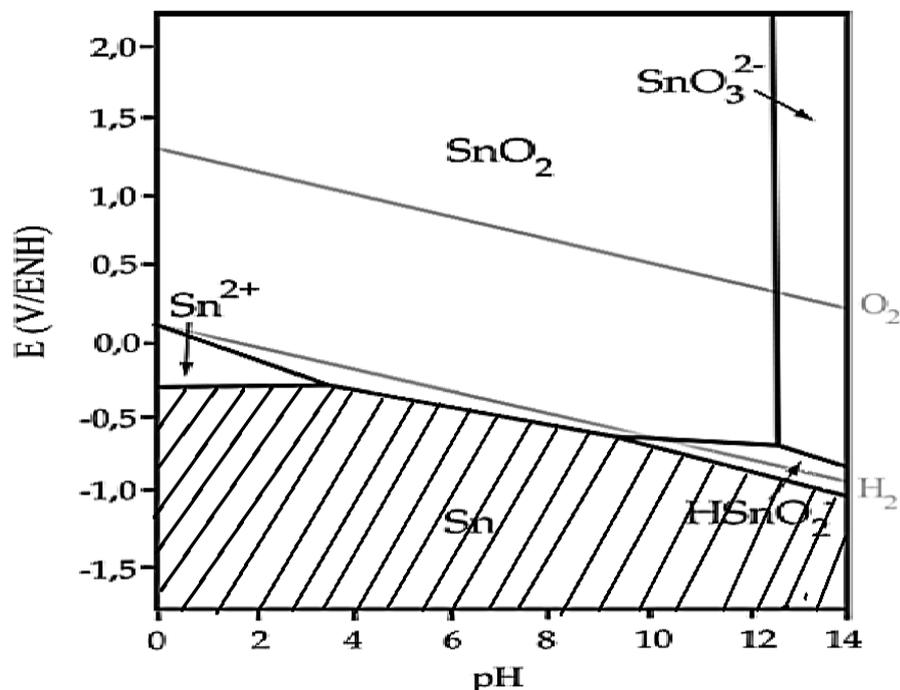


Figure I.18 : Diagramme d'équilibre E-pH du système étain-eau, à 25 °C [31].

I.4.4 Aspect cinétique de la corrosion

La thermodynamique n'explique pas à elle seule le processus de corrosion électrochimique, est une réaction d'oxydo-réduction avec deux processus cinétiques complémentaires comme le transfert de charge et le transfert de matière. Une réaction électrochimique est presque toujours constituée d'une succession d'étapes élémentaires qui sont associées pour former une réaction en chaîne. Chaque étape élémentaire à sa vitesse propre. La régulation de la réaction en chaîne est assurée par l'étape élémentaire qui a la vitesse la plus faible. Les étapes plus rapides ont lieu à une vitesse inférieure à leur vitesse maximale propre. La

loi de Nernst nous a permis de relier l'évolution du système à la différence du potentiel entre les deux couples et de définir le potentiel d'équilibre de l'électrode.

Lorsqu'un courant circule dans la cellule galvanique, le système est nécessairement hors équilibre. La vitesse des réactions électrochimiques est reliée au courant i et une réaction ne peut se produire que dans un domaine de potentiel. On peut donc relier le courant (paramètre cinétique) et le potentiel (paramètre thermodynamique). D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau (métallique/solution).

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

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

$$i=i^0 \left(\exp \left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF}{RT} \eta \right] \right) \quad (I.32)$$

Hors équilibre, il existe une différence entre le potentiel E (lorsqu'un courant circule) et le potentiel de repos E^0 appelée surtension η .

$$\eta = E - E^0 \quad (I.33)$$

Lorsque la différence entre le potentiel E et E^0 appelée surtension η est suffisamment élevée, la réaction anodique ou la réaction cathodique devient négligeable devant l'autre.

- Pour une surtension anodique η_a , on a :

$$i=i_a=i^0 \exp \left(\frac{\alpha zF}{RT} \eta_a \right) \quad (I.34)$$

- Pour une surtension cathodique η_c , on a :

$$i=i_c=i^0 \exp \left(- \frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta_c \right) \quad (I.35)$$

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

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha zF} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \quad (I.36)$$

I.4.5 Evaluation de la corrosion par étude électrochimique

I.4.5.1 Potentiel de corrosion (E_{corr})

Appelé encore potentiel de dissolution ou d'abondant, il correspond au potentiel que prend une électrode (métal) par rapport à une solution quelconque. Cette grandeur n'est pas caractéristique au métal mais elle dépend des conditions expérimentales, à savoir : la concentration, la température, l'état de surface, etc.

C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié [34]. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée. Le suivi du potentiel libre en fonction du temps (§ Figure I.19) est une information parfois utile pour mieux comprendre le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide [35]. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation [36,37].

La réaction électrochimique dans ce cas n'est plus réversible, puisque la nature de l'interface $M | S$ change avec le temps, cependant le potentiel tend vers une valeur stationnaire. Les différentes allures de l'évolution du potentiel de corrosion avec le temps sont représentées par la figure suivante :

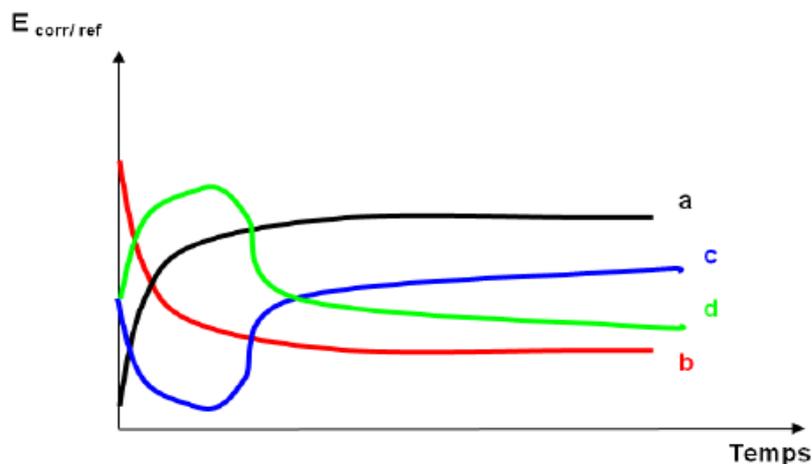


Figure I.19 : Evolution de potentiel libre en fonction du temps [38].

Plusieurs types de courbes se rencontrent habituellement (§ Figure I.19), où :

- a- Le potentiel de l'électrode est de plus en plus noble (cathodique) dans le temps, il y a une passivation de la surface.
- b- Le potentiel est de plus en plus anodique (moins noble) il y a une attaque (dissolution).
- c- La passivation du métal intervient après une attaque continue du métal.
- d- C'est le cas d'un film protecteur préexistant avant immersion qui disparaît.

Les métaux peuvent être aussi classés suivant leur potentiel de dissolution dans une solution. Cette classification permet de connaître la tendance d'un métal à passer en solution. Cette tendance est beaucoup plus grande que le potentiel de corrosion est moins négatif. Les métaux présentant des potentiels plus positifs sont dits « métaux nobles ». Le tableau I.2 suivant donne une classification type pour une solution de NaCl 3% à température ambiante.

Tableau I.2 : Classification des métaux selon le potentiel de dissolution en solution NaCl 3%.

Métal	Mg	Al	Fe	Sn	Zn	Ag	Cr
Potentiel Initial [V/ENH]	-1.45	-0.63	-0.34	-0.25	-0.83	+0.24	-0.20
Potentiel Initial [V/ENH]	-1.47	-0.63	-0.50	+0.25	-0.83	+0.20	-0.23

I.4.5.2 Réalisations des courbes de polarisation

Pour réaliser les courbes de polarisation, on utilise un générateur électrique appelée potentiostat $i = f(E)$, galvanostat $E = f(i)$.

La figure I.20 représente le courant de dissolution du métal ou alliage passivable en fonction du potentiel de corrosion. Dans le domaine actif du matériau métallique, celui-ci s'accroît lorsque le potentiel augmente, puis à partir d'un potentiel dit critique (noté E_{crit}), on observe une chute du courant de dissolution. Ce phénomène manifeste l'apparition du film passif, généralement causé par la formation d'un oxyde protecteur non poreux. Ce film ralentit le processus de corrosion, soit le transport de matière jusqu'à l'interface métallique, soit le transport d'électrons nécessaire à l'oxydation parce que le film est peu conducteur.

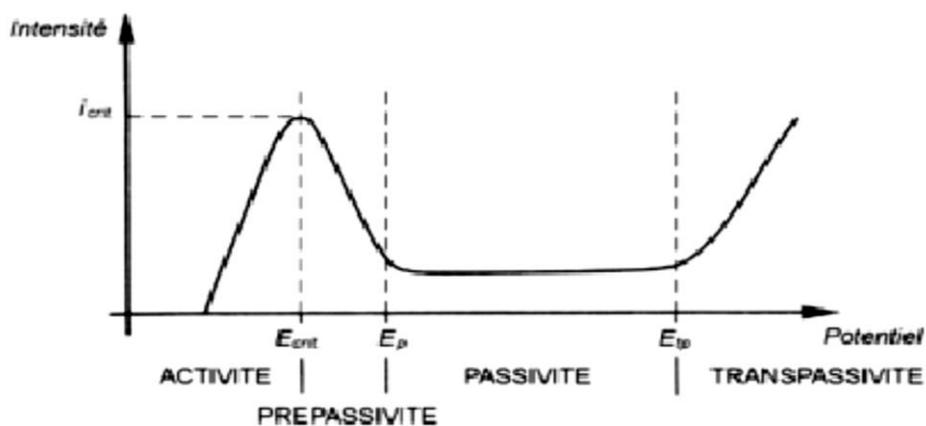


Figure I.20 : Courbe de polarisation typique d'un acier inoxydable.

À partir du potentiel de passivité (E_p), on observe le domaine de passivité, zone où le courant varie peu avec le potentiel. Ensuite, au-delà d'une certaine valeur appelée potentiel de transpassivité (E_{tp}), le courant augmente à nouveau rapidement. Le film passif, devenu instable à

ce potentiel, est dissout et sa protection disparaît. On atteint le domaine transpassif. La présence du film passif est aussi liée à un domaine de stabilité en pH.

Généralement, le film devient instable vers les milieux acides, au-delà d'un pH qui dépend du matériau, ainsi que vers les milieux très basiques. Les diagrammes thermodynamiques potentiel-pH du métal permettent de prévoir avec une approximation suffisante ces domaines de stabilité.

Les réactions de corrosion comportent au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique. Leur vitesse est limitée par la réaction partielle la plus lente. Lorsque la concentration des ions métalliques dépasse le seuil de saturation, il y a précipitation de nouveaux composés qui forment un film poreux ou passif dans certains cas. Les propriétés de ces films contrôlent alors la vitesse des réactions. Les étapes limitantes d'une réaction de corrosion électrochimique peuvent être résumées par le schéma suivant :

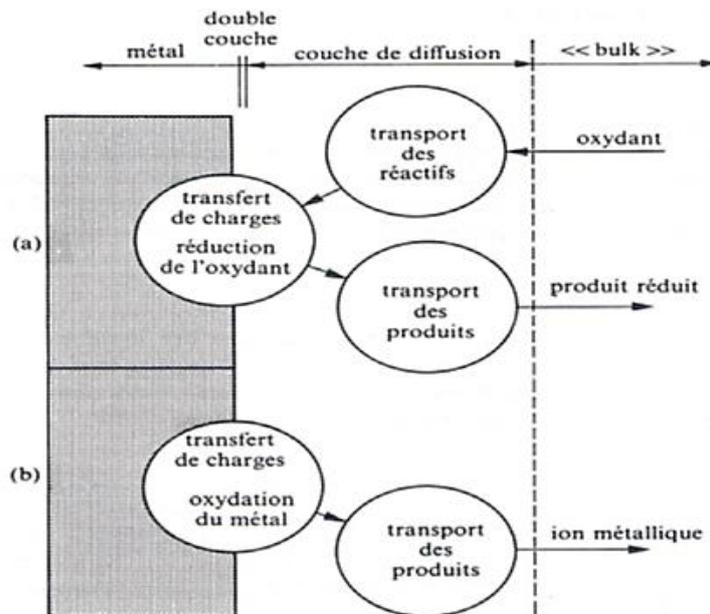


Figure I.21 : Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu aqueux, (a) réaction partielle cathodique, (b) réaction partielle anodique.

On distingue ainsi des réactions de corrosion sous contrôle anodique et des réactions sous contrôle cathodique. L'oxydant (l'agent de corrosion) présent dans l'électrolyte diffuse vers la surface, où il réagit en acceptant un ou plusieurs électrons. Des phénomènes de transport de masse ont donc généralement lieu avant, puis après les réactions de transfert de charges. Ils influencent la concentration des réactifs et des produits à l'interface M | S, c'est l'exemple de dégagement des bulles de gaz H_2 , O_2 , etc. Dans laquelle la concentration des produits ou des réactifs diffère de celle au sein de l'électrolyte. Son épaisseur varie de 1 à 100 μm , elle dépend

des conditions de convection. Les réactions anodiques impliquent un transfert de charges à l'interface M | S : un atome métallique perd un électron en passant en solution, sous forme d'ion solvaté ou complexé, il diffuse ensuite dans l'électrolyte.

D'un point de vue cinétique, on distingue trois catégories de réaction de corrosion suivant l'étape réactionnelle limitante :

1. Corrosion contrôlée par la cinétique de transfert de charges (cathodique ou anodique) à l'interface métal-électrolyte. La corrosion de l'acier dans un milieu acide est un exemple.
2. Corrosion contrôlée par la rapidité de transport de masse de l'oxydant ou de produit de la réaction de corrosion ; un cas bien connu est celui de la corrosion de l'acier en milieu neutre aéré.
3. Corrosion contrôlée par les propriétés des films passifs, la réaction est alors généralement sous contrôle anodique. Exemple du comportement des aciers inoxydables dans l'eau.

I.4.5.3 Tafel

Les domaines de potentiels pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines anodique et cathodique (§ Figure I.22). La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir de l'exploitation des courbes $I = f(E)$. Par construction anode et cathode peuvent être séparées et le courant de corrosion I_{corr} , intensité commune des composantes anodique et cathodique au point de courant nul ne peut être estimé directement. Au potentiel d'équilibre correspond le potentiel de corrosion et le courant de corrosion.

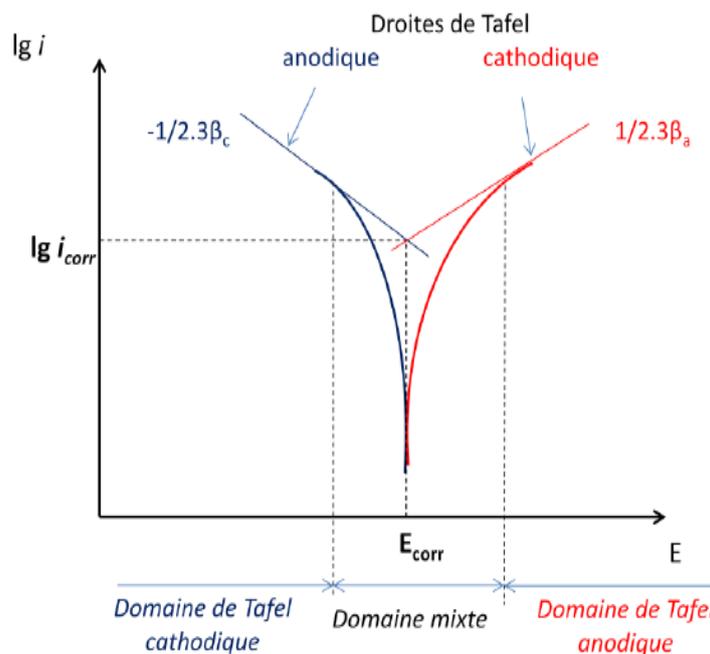


Figure I.22 : Droites de Tafel.

A partir de la loi de Tafel entre les composantes anodique et cathodique du courant et la tension E, traduisant le rôle déterminant du transfert de charge, peut aisément être établie la relation, dite de "Stern et Geary" [39] :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} i_{\text{corr}} \quad (\text{I.37})$$

Où : β_a et β_c sont les coefficients de Tafel anodique et cathodique, respectivement. Egalement, T est la température (K), R est la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K), F est la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹), z est la valence du métal, Si β_a et β_c sont connus, ou s'ils peuvent être estimés, les calculs de i_{corr} et donc de E_{corr} sont alors possibles.

I.4.5.4 Vitesse de Corrosion

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

$$v_{\text{corr}} = \frac{K(\Delta m)}{A \rho t} \quad (\text{I.38})$$

Où : Δm est la perte de masse après le temps d'exposée de l'échantillon ($m_i - m_f$), et K est une constante (K = 87.6).

La vitesse s'exprime en millimètres par an (mm/an), Δm en milligrammes (mg), ρ en grammes par centimètre cube (g.cm⁻³), A en centimètre carrés (cm²), t en heurs (h). Dans la plupart des applications, une vitesse de corrosion inférieure à environ 0.50 mm/an est acceptable. Dès lors qu'un courant électrique est associé à des réactions électrochimiques de corrosion, la vitesse de corrosion peut aussi s'exprimer en fonction de ce courant ou, plus précisément, de la densité de courant électrique (i, $i = I/A$), c'est-à-dire, le courant par unité de surface corrodée (A.cm⁻²). La vitesse de corrosion v_{corr} , ici en mol/dm².s, se calcule au moyen de l'équation suivante :

$$v_{\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}}}{zF} \quad (\text{I.39})$$

Où : z est le nombre d'électrons associés à l'ionisation de chaque atome de métal et F est la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹) [38].

I.5 Electrodeposition et comportement à la corrosion de dépôt d'alliage de Zn

L'électrodeposition est une approche intéressante pour les industriels car elle s'adapte bien aux applications à grande échelle et qui est bien établi dans l'industrie électronique et celle

du traitement des métaux pour mieux développer de hautes performances des revêtements électrolytiques sacrificielles.

Bien que les dépôts de zinc pur continuent à être largement utilisés pour la protection des métaux de base non ferreux, des efforts considérables sont faits pour améliorer leur résistance à la corrosion. Lorsqu'il est combiné avec le nickel, le fer, le cobalt ou l'étain, les revêtements peuvent atteindre des performances supérieures à celle du zinc seul. Jusqu'à la fin des années 1970, les alliages du zinc ont été proposées comme des anodes sacrificielles. À ce jour, Zn-Ni, Zn-Fe et Zn-Co ont reçu la plus grande attention et l'utilisation dans l'industrie. Les revêtements d'étain et de zinc ont plusieurs propriétés intéressantes : ils offrent une bonne protection à une matrice en acier, de bonnes propriétés de frottement et résistance à l'usure et une excellente soudabilité [40-42]. Ils sont aussi ductiles et ont une faible résistance électrique.

En raison de ces avantages, de nombreuses applications des dépôts d'alliages zinc-étain (Zn-Sn), ont été bien connus [42]. Des revêtements de zinc-étain ont été utilisés sur le châssis de l'appareil électrique et électronique dans l'industrie de la radio et de pièces de véhicules automobiles critiques tels que le carburant et les composants de frein. A l'époque, l'étain-zinc a été proposé comme substituant au cadmium dont les revêtements sont toxiques et cancérigènes [38,43]. Même si le brevet déposé par Marino en 1915 est probablement la publication significative d'abord connue sur les revêtements d'étain-zinc [44], les premières études approfondies ont été menées dans les années 1930 [45]. Mais c'est seulement au cours des étapes ultérieures de la seconde guerre mondiale que le dépôt est devenu un processus possible avec le développement du stannate/cyanure électrolyte de placage étain-zinc en polarisant les anodes avec des alliages étain-zinc.

Cependant, depuis 1960, l'utilisation de l'étain et de zinc avait considérablement diminué. Ce fut probablement en raison de la toxicité des bains de cyanure et de la difficulté pour les faire fonctionner [46]. Une autre raison probable était le désavantage de coût, car avant 1985 l'étain était un métal relativement coûteux et codé comme un bain précieux.

La "réapparition" de revêtements d'étain et de zinc dans la dernière décennie peut être attribuée à l'effort par plusieurs chercheurs à développer des systèmes de placage non-cyanure capables de produire des dépôts brillants et le problème urgent de remplacer les revêtements de cadmium [47-50]. Plusieurs systèmes de bain, avec divers agents complexant et additifs, ont été étudiés. Des études antérieures ont signalé l'influence des conditions de fonctionnement sur les propriétés du revêtement, en particulier dans sa composition, ce qui induit une résistance à la corrosion. En particulier, il a été déclaré que l'alliage étain-zinc à des pourcentages bien définis offre la meilleure résistance à la corrosion [51].

Dans le présent travail, nous avons fixé comme objectif, l'électrodéposition des métaux tels que le zinc et l'étain en milieu aqueux. Nous avons étudié d'abord les effets de la composition du dépôt d'alliage zinc-étain sur un substrat en acier. Enfin, nous avons étudié le comportement à la corrosion des revêtements obtenus en utilisant des procédés électrochimiques dans une solution agressive 3.5% NaCl en poids. La caractérisation de stabilité des dépôts fonctionnels en milieu corrosif, a été évaluée par les méthodes stationnaires et transitoires (droites de Tafel, spectroscopie d'impédance, voltampérométrie ... etc.), leurs morphologies et leur composition élémentaire par microscopie électronique à balayage et microanalyse par rayons X.

I.5.1 Propriétés anticorrosives des dépôts d'alliages Zn-Sn

Les couches d'alliage Zn-Sn sont largement utilisées dans l'industrie métallique puisque ils ont un certain nombre de propriétés intéressantes, à savoir leur bonne résistance à la corrosion, à l'usure et au frottement. Un autre avantage est sensiblement le faible coût de tels alliages en comparaison avec les alliages de substitution à base d'étain et d'argent.

En raison de leur très bonne résistance à la corrosion, des couches minces d'alliage Zn-Sn sont souvent utilisées comme revêtement protecteurs. La teneur optimale en zinc dans l'alliage est d'environ 20 à 30% en poids [52,53]. Les revêtements d'un acier par les couches d'alliage Zn-Sn combinent à la fois les propriétés de barrière anticorrosive (barrière de protection) et d'anode sacrificielle de zinc (protection cathodique).

I.5.2 Effet des additifs sur l'électrodéposition des alliages Zn-Sn

Lors de l'électrodéposition en courant continu, le paramètre électrique permettant d'affiner la taille de grain est la densité de courant (ou le potentiel de dépôt), ces deux paramètres étant liés. En général, aux faibles densités du courant, le dépôt à une structure ordonnée, la vitesse de germination est faible. La croissance des germes est alors favorisée par rapport à la germination. Quand les densités du courant sont plus élevées, la germination est favorisée par rapport à la croissance. Ceci explique que, dans de nombreux cas, augmenter la densité de courant conduit à un affinement de la taille de grain.

Ce système de codéposition est dit normal 'régulier' puisque l'étain, élément le plus noble, se dépose de façon préférentielle. Ces deux éléments ont des potentiels normaux éloignés $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0.13\text{V/ENH}$ et $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.76\text{V/ENH}$, l'utilisation d'agents complexant s'avère indispensable pour rapprocher leurs potentiels de déposition.

Ce n'est cependant pas toujours le cas et certains travaux rapportent l'effet inverse. L'élaboration de dépôts nanocristallins nécessite, en courant continu, l'utilisation de certains

additifs. Les additifs peuvent être de différentes natures, organiques ou inorganiques. Ils sont généralement ajoutés en faible quantité au bain d'électrolyse. Ils vont modifier les mécanismes d'électrodéposition en affectant de manière sélective la vitesse de l'étape de germination et/ou de croissance. Les facteurs engendrant une augmentation du nombre de sites de germination vont contribuer à une diminution de la taille de grain [54].

Malgré la grande diversité des additifs, une revue bibliographique permet de distinguer trois types de mécanismes. L'additif peut agir soit par :

I.5.2.1 Blocage de la surface

Principe :

L'additif s'adsorbe sur la surface et bloque totalement certains sites de transfert de charge.

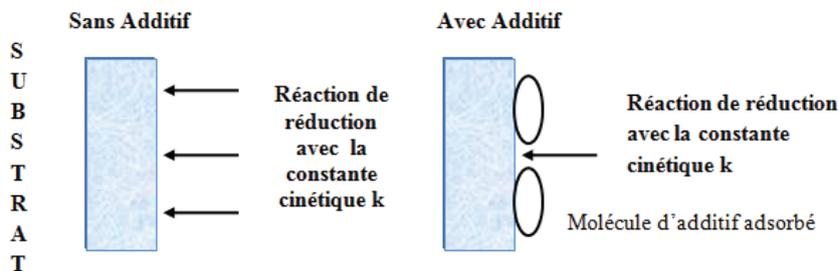


Figure I.23 : Principe d'action d'additifs.

En présence d'additif, la constante cinétique globale n'est pas modifiée. Cependant la réduction se fait sur une aire réduite. Le mécanisme de cristallisation n'est pas modifié mais la quantité des espèces électroactives réduites est directement fonction du taux de recouvrement θ de l'additif. Ce paramètre est lui-même fonction de la nature du substrat, de l'affinité de chaque molécule avec la surface (pour des raisons soit géométriques, soit électroniques ...), du pH, du potentiel imposé, de la température, etc...

I.5.2.2 Adsorption réactive

Principe : L'additif s'adsorbe à la surface et modifie la cinétique de réaction sur certains sites.

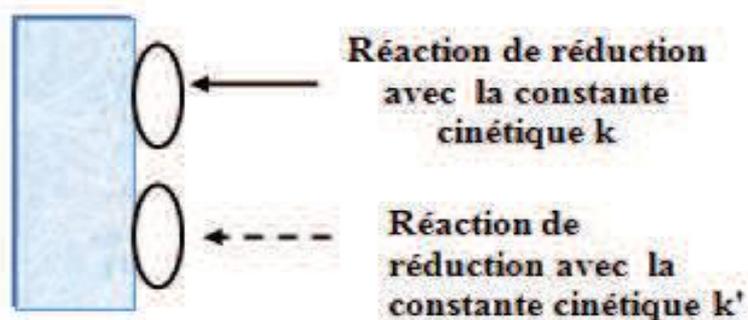


Figure I.24 : Principe d'adsorption réactive.

Outre la réduction avec la constante cinétique k , la molécule d'additif peut ralentir ou accélérer la réaction de réduction. Une seconde constante est introduite qui confère à la réaction une constante cinétique globale :

$$k_t = k'(\theta) + k(1-\theta) \quad (\text{I.40})$$

L'additif peut agir sur la constante cinétique selon les cas par modification du potentiel d'Helmholtz, par effet de pontage (catalyse), par modification de tension interfaciale. Il y a deux principaux facteurs qui déterminent l'adsorption : le substrat et les facteurs d'adsorbat. Les facteurs de substrat incluent la densité électronique, l'emplacement de la bande et les formes des orbitales électroniques du substrat. Les facteurs d'adsorbat incluent l'électronégativité et la forme des orbitales d'adsorbat. Le phénomène d'adsorption est basé sur l'énergie d'adsorption : l'énergie de l'interaction adsorbat-surface. Il y a deux types d'adsorption : adsorption chimique et physique. Dans l'adsorption chimique, les forces attractives chimiques d'adsorption agissent entre le substrat et l'adsorbat où les électrons sont partagés et/ou transférés. Dans l'adsorption physique, les forces physiques d'adsorption de type Van der Waals, ou des forces électrostatiques pures, agissent entre la surface et l'adsorbat ; il n'y a aucun transfert ou partage électronique.

I.5.3 Effet des citrates comme agent complexant

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 $258.06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, une densité de $1.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et un point de fusion de $300 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 [55], car c'est un complexant pour de nombreux métaux tels que l'étain, le nickel, le cuivre, le zinc, le fer et le tungstène [55,56]. Il est également signalé d'être un agent de stabilisation dans des bains galvaniques [57] et est largement utilisé dans l'électrodéposition des alliages [58].

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 [59].

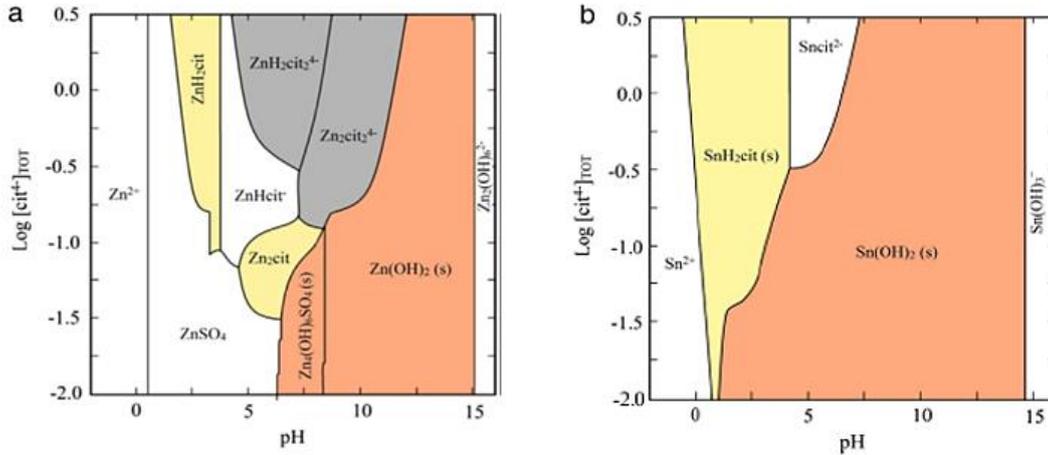
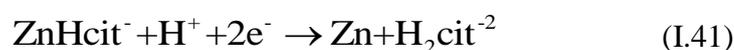


Figure I.25 : Diagrammes de la prédominance des espèces Zn (II) (a) et Sn (II) (b).

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 [60,61] et le taux de transfert de charge dans la réaction électrochimique et peut également influencer le mécanisme de l'électrocristallisation [62]. 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. Kazimierczak et al. [63] ont rapporté un travail sur le dépôt de Sn, sur substrat de cuivre à partir de solutions des citrates ou d'acide citrique.

Ils sont conclus que les espèces citriques provoquent une augmentation de la surtension du dépôt et que le rendement en courant peut atteindre des valeurs très élevées, 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. Salhi et al [64] a démontré que les ions citrates agissent comme ligand tridenté. 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. Le modèle de Kazimierczak et al [65,66], a également été utilisé pour déterminer les régions de prédominance des espèces Sn-cit et Zn-cit en fonction de la concentration de citrate de sodium et du pH de la solution (§ Figure I.25), SnCit^{2-} et ZnHCit^- , sont observés dans la région de pH située autour de 5 dans les tracés de $\text{Log}[\text{cit}^{4-}]$ en fonction du pH. On a les deux réactions présentes [63] :



I.6 Conclusion

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

- [1] P. A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen and C. E. Weinell, *J. Coat. Technol. Res.* 6 (2009) 135-176.
- [2] D. R. Gabe, *Electroch. Acta.* 39 (1994) 1115-1121.
- [3] M. Bielawski, *J. Cana. Aero. Space.* 56 (2010) 67-80.
- [4] G. Barceló, J. García, M. Sarret, C. Müller and J. Pregonas, *J. App. Elect.* 24 (1994) 1249-1255.
- [5] E. Gómez, X. Alcobe and E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 505 (2001) 54-61.
- [6] C. Q. Yang, Y. C. Zhou and Z. L. Long, *J. Mater. Sci. Lett.* 21 (2002) 1677-1680.
- [7] S. K. Rajagoplan, *Thèse de Doctorat*, McGill, Univ. Montréal, (2013).
- [8] D. Sylla, J. Creus, C. Savall, O. Roggy, M. Gadouleau and P. Refait, *Thin. Sol. Film.* 424 (2003) 171-178.
- [9] D. Sylla, C. Rebere, M. Gadouleau, C. Savall, J. Creus and P. Refait, *J. App. Electro.* 35 (2005) 1133-1139.
- [10] D. Sylla, C. Savall, M. Gadouleau, C. Rebere, J. Creus and P. Refait, *Surf. Coat. Tech.* 200 (2005) 2137-2145.
- [11] S. C. Tjong and H. Chen, *Mater. Sci. Eng.* 45 (2004) 1.
- [12] A. J. Bard and L.R. Faulkner, *Électrochimie. Principes, Méthodes et Applications*, Masson, Paris. (1983).
- [13] B. Trémillon, *Electrochimie analytique et réaction en solution*, Tome 2 édition, Masson, Paris. (1993).
- [14] N. Kanani, "Electroplating - Basic Principles, Processes and Practice", *Elsevier* (2004) 353.
- [15] J. Sarrazin and M. Verdaguer, "L'oxydoréduction Concepts et expériences", édition *Ellipses*, Paris (1991).
- [16] P. Costa, *Nanomatériaux -Structure et élaboration*, *Techniques de l'Ingénieur* M4026 (2001).
- [17] J. Bockris and G. A. Razumney, "Fundamental aspects of electrocrystallization", *Plenum press*, New York, (1967) 27.
- [18] Ch. Meudre, *Thèse de Doctorat*, Université de Franche-Comté, France (2015).
- [19] A. Brenner, "Electrodeposition of alloys. Principles and Practice", Vol. II, *Academic Press*, New York, (1963).
- [20] E. Budevski, G. Staikov and W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2559.
- [21] G. Lorentz, W. Staikov, W. Schindler, and Wiesbeck, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) 47.

- [22] M. Paunovic and M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. Wiley, (1998).
- [23] E. Budevski, G. Staikov and W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth, Advances in Electrochemical Science and Engineering*. Wiley-VHC Ed. 1, (1996) 410.
- [24] B. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta*. 28 (1983) 879.
- [25] B. Scharifker and J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984) 13.
- [26] M. R. Khelladi, *Thèse de Doctorat en Science*, Université F. Abbas de Sétif, Algérie (2012).
- [27] A. Bewick, M. Fleischmann and H. R. Thirsk, *Faraday Soc.* 58 (1962) 2200.
- [28] E. Garcia-Pastoriza, J. Mostany and B. R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 441 (1998) 13.
- [29] L. T. Romankiw and T. A. Palumbo, *Electrodeposition Technology, Theory and Practice*, Ed. (1988) 13.
- [30] J. Sarrazin and M. Verdaguer, *L'oxydoréduction Concepts et expériences, édition Ellipses*, Paris (1991).
- [31] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C*, Gautier, Villars (1963).
- [32] E. Gomez, A. Llorente and E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 495 (2000) 19.
- [33] W. James, M. E. Strammanis and J. W. Johnson, *Corr.* 23 (1967) 15.
- [34] C. A. Gervasi, P. A. Palacios, M. V. Fiori Bimbi and P. E. Alvarez, *J. Electro. Chem.* 639 (2010) 141-146.
- [35] M. Keddam and J. P. Millet, Hermès Science Publication, *Lavoisier Paris*, (2002) 139.
- [36] M. Keddam, R. Oltra and C. Duret-Thual, *Presses Polytechniques et Universitaires Romandes*, Lausanne, (2004) 445.
- [37] C. Mendibide, *Thèse de Doctorat*, INSA de Lyon, (2003).
- [38] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J. P. Millet and B. Normand, *Electrochim. Acta*. 51 (2005) 1076.
- [39] M. Stern and A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56-63.
- [40] S. J. Bluden, *Adv. Mater. Processes* 137 (1991) 37.
- [41] E. Budman and M. McCoy, *Trans. Inst. Met. Finish.* 9 (1995) 10.
- [42] E. Budman and D. Stevens, *Trans. Inst. Met. Finish.* 76 (1998) 34.
- [43] M. Pushpavanaman, *Bull. Electrochem.* 16 (2000) 559.
- [44] E. Popesco and R. Tournier, *Le zingage électrolytique pratique, Medro Edition*, (1999).
- [45] P. Marino, *British Patent*. 10 (1915) 133.
- [46] O. A. Ashiru and J. Shirokoff, *Appl. Surf. Sci.* 103 (1996) 159.
- [47] S. M. Abdel-Wahab, E. Mohamed and S. M. Rashwan, *Metallurgy*. 54 (2000) 268.
- [48] K. Wang, H. W. Pickering and K. G. Weill, *Electrochem. Acta*. 46 (2001) 3835.

- [49] E. Gaus and J. Torrent-Burgues, *J. Electroanal. Chem.* 549 (2003) 25.
- [50] E. Gaus and J. Torrent-Burgues, *J. Electroanal. Chem.* 575 (2005) 301.
- [51] W. H. Ailor, Atmospheric Corrosion, *J. Wiley*, New York, (1982).
- [52] S. Dubent, M. De Petris-Wery, M. Saurat and H. F. Ayedi, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2007) 146-152.
- [53] E. W. Brooman, *Met. Finish.* 4 (2000) 42-50.
- [54] L. Oniciu and L. Muresan, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 565.
- [55] E. J. Podlaha and D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1672-1680.
- [56] M. C. Esteves and P. T. A. Sumodjo, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) 540-545.
- [57] F. M. Takata and P.T. A. Sumodjo, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 6089-6096.
- [58] I. Tabakovic, S. Riemer, M. Sun, V.A. Vas'ko and M.T. Kief, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) 851-860.
- [59] E. Gómez, A. Labarta, A. Llorente and E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 517 (2001) 63-68.
- [60] E. Gómez, A. Llorente and E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 495 (2000) 19-26.
- [61] O. Berkh, L. Burstein, Y. Shacham-Diamand and E. Giladi, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) 85-91.
- [62] D. Grujicic and B. Pesic, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4719-4732.
- [63] H. Kazimierzak, P. Ozga, M. Słupska, Z. Swiatek and K. J. Berent, *Electrochem. Soc.* 161 (2014) 309-320.
- [64] Y. Salhi, S. Cherrouf, M. Cherkaoui and K. Abdelouahdi, *Appl. Sur. Sci.* 367 (2016) 64-69.
- [65] H. Kazimierzak and P. Ozga, *Surf. Sci.* 607 (2013) 33-38.
- [66] H. Kazimierzak, P. Ozga, A. Jałowiec and R. Kowalik, *Surf. Coat. Technol.* 240 (2014) 311-319.

Chapitre 99

*Dispositifs et Méthodes
utilisées*

Chapitre II : Dispositif et techniques utilisées

Introduction

Dans ce chapitre, nous donnerons une brève description des méthodes expérimentales d'élaboration (électrochimiques) et de caractérisation (structurales, morphologiques) utilisées au cours de ce travail de thèse. Nous avons utilisé diverses techniques électrochimiques à savoir la voltampérométrie cyclique pour étudier la cinétique des processus de dépôt de zinc, étain et de l'alliage Zn-Sn, la chronoampérométrie comme procédé d'élaboration de films ; et les courbes de polarisation et d'impédance électrochimique pour l'étude du comportement à la corrosion des alliages Zn-Sn.

Egalement, la deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à une description des méthodes de caractérisation morphologique et structurale par l'intermédiaire des techniques de la microscopie électronique à balayage (MEB), analyse élémentaire par Energie Dispersive de rayons X (EDX) et la diffraction des rayons X (DRX).

II.1 Dispositifs expérimentaux

II.1.1 Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre PYREX d'une capacité de 50 ml à trois électrodes (§ Figure II.1). Cette cellule est munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à quatre orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes ainsi que le tube d'arrivée de gaz.

II.1.2 Electrodes

Nous avons utilisé trois types d'électrodes :

a. Electrode de travail (ET)

C'est une électrode en plaques d'acier de type 304L dont le potentiel et le courant sont mesurés, d'une surface d'environ 1 cm². Elle représente la surface d'étude où les dépôts dont on veut connaître les caractéristiques sont effectués. La composition de l'acier utilisé est donnée dans le tableau suivant.

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

Elément	Cr	Ni	Mn	Si	C	S	P	N	Fe
Minimal	17	9.5	1	-	0.03	-	-	-	Balance
Maximal	18	10	2	0.8	0.06	0.045	0.01	0.05	Balance

Avant chaque expérience, le substrat est lavé dans une solution diluée contenant de l'acide nitrique (dilué 10%) pendant 30 secondes, puis rincé à l'eau distillée et soigneusement poli. Une pâte diamantée à base d'eau (9, 3 et 1 μm) est ensuite utilisée pour obtenir une surface polie au miroir sans défaut visible, avec des papiers abrasifs 2500 et 4000. Le substrat est ensuite dégraissé dans une solution alcaline contenant du NaOH et Na_2CO_3 (30%). Il est à noter que le substrat doit obligatoirement être rincé à l'eau distillée après chaque étape [1], avant d'être finalement immédiatement ajouté au bain de galvanoplastie pour éviter la formation de couches d'oxyde de surface indésirables. Les conditions de travail et la composition des bains d'électrodéposition sont indiquées dans le tableau II.2. Pour ajuster le pH des solutions d'électrodéposition, une solution diluée d'acide chlorhydrique est ajoutée avec une précision extrême à l'aide d'un pH-mètre étalonné (WTW-inoLab pH 7310).

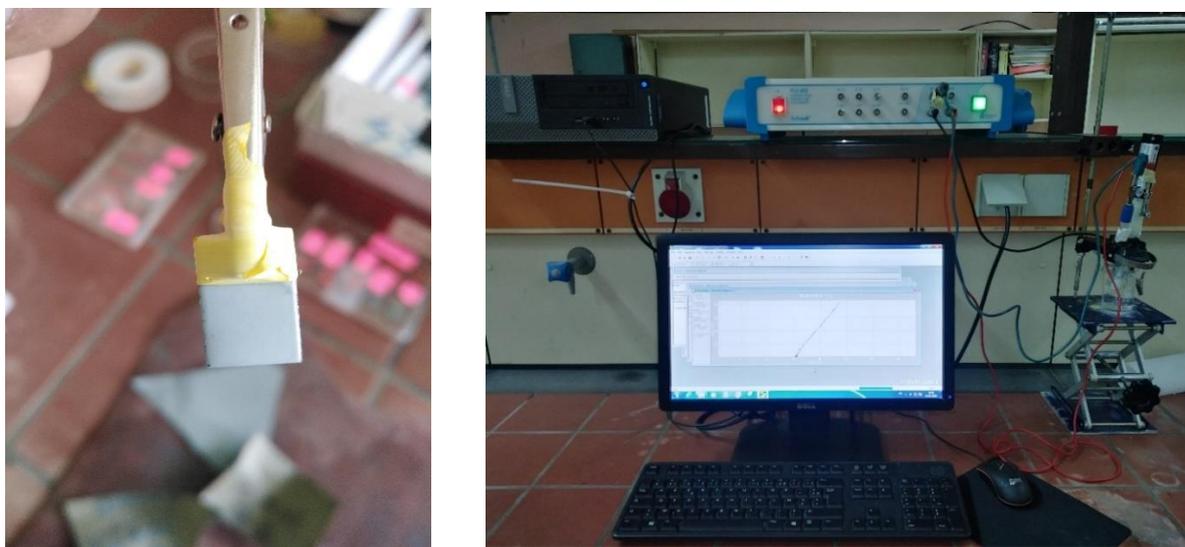


Figure II.1 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

a. Electrode de référence (ER)

Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. L'électrode de référence que nous avons utilisée pour mesurer la tension de l'électrode de travail est une électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{ECS}} = + 0.244 \text{ V}/\text{ENH}$. C'est une électrode de mercure (Hg) enrobée de calomel (Hg_2Cl_2), difficilement soluble en contact avec une solution saturée de KCl.

b. Contre électrode (CE)

La contre électrode est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution. Elle est en général en métal inerte comme le platine et le graphite.

Dans notre cas, nous avons utilisé un crayon en charbon actif, d'une surface d'environ 4 cm², les électrodes sont reliées directement avec le potentiostat-galvanostat de type VOLTALAB PGZ 402, piloté par un microordinateur qui enregistre les données et on peut ainsi reconstituer les courbes du dépôt pour les deux techniques électrochimiques utilisées à savoir la voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie. La figure II.1 illustre ce montage expérimental.

II.1.3 Solutions d'électrolyte

La solution utilisée est une solution aqueuse qui contient des chlorures de zinc et d'étain. Les compositions chimiques des solutions électrolytiques, ainsi que les formulations des dépôts obtenus à partir de ces solutions sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Compositions chimiques des bains électrolytiques utilisées et formulations des dépôts obtenus.

Bains	ZnCl ₂	SnCl ₂	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	pH
1	0.05	-	-	3.5
2	-	0.01	-	3.5
3	0.05	0.01	-	3.5
4	0.05	-	0.1	5
5	-	0.01	0.1	5
6	0.05	0.01	0.05	5
7	0.05	0.01	0.1	5
8	0.05	0.01	0.2	5

H₃BO₃ 0.4 M, Na₂SO₄ 1 M, HCl 0.01 M.

Autres paramètres :

Température (°C)	25±2
Potentiel de déposition (V/ECS)	-1.1, -1.15, -1.2, -1.25 et -1.3
Quantité de charge (C.cm ⁻²)	5

Les compositions chimiques de l'électrolyte de base utilisé pour le dépôt d'alliages Zn-Sn comprennent le chlorure de zinc [ZnCl₂], (Aldrich, 98 %), le chlorure d'étain [SnCl₂, 2H₂O], (Aldrich, 98 %), l'acide borique [H₃BO₃], (Aldrich, 99,5 %), le sulfate de sodium [Na₂SO₄], (Aldrich, 99 %), l'acide chlorhydrique [HCl], (Aldrich, 36,5 à 38 %) et citrate de tri-sodium [Na₃C₆H₅O₇, 2H₂O], (Aldrich, 99 %). Le pH de l'électrolyte est fixé à 3.5 et 5, sans et avec du

citrate respectivement à température ambiante (§ Tableau II.2). Le choix de ces bains dépend de l'étude préliminaire de la stabilité chimique pour éviter les précipitations.

L'acide borique agit comme tampon dans les électrolytes de zinc et d'étain. Son action fait réguler le pH dans le film cathodique et y évite la précipitation d'hydroxyde, son effet est maximal autour de $\text{pH} \pm 1$ [2].



La présence d'acide borique entraîne une augmentation de l'efficacité actuelle du processus de dépôt, la quantité de zinc dans l'alliage déposé et la densité de nucléation du dépôt [3]. Ces effets ont été attribués à l'adsorption de l'acide borique à la surface de l'électrode. En outre, l'acide borique agit comme tampon pour maintenir le pH du bain d'électrolyte [4,5]. Des effets similaires de l'acide borique ont été observés dans le présent travail pendant le dépôt de Zn-Sn à partir du bain de chlorure.

II.1.4 Mode opératoire

Les films Zn-Sn ont été électrodéposés depuis les bains Zn-Sn (§ Tableau II.2) à température ambiante à différents potentiels de -1.3 à -1.1 V et différents bains (sans et avec l'agent complexant). Pour chaque film, la durée de dépôt a été contrôlée pour conserver la même densité de charge de 5 C.cm^{-2} , de sorte que nous obtenons la même épaisseur pour tous les revêtements (environ $3 \mu\text{m}$).

Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) (Empyrean, Malvern PANalytical) à PTAPC de Bejaïa (CRAPC) et sur un diffractomètre STOE STADi mp (§ Figure II.2), sur un goniomètre $\theta/2\theta$ au département de chimie à l'université de Namur (Belgique) avec cible $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), ont été réalisées dans la plage de 20° à 90° .



Figure II.2 : Diffractomètre de type STOE STADi mp, (Université de Namur).

La morphologie des dépôts et les composants chimiques des revêtements Zn-Sn ont été caractérisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB type de JEOL JSM-7500F (université de Namur, Belgique) couplé à un EDX à rayons X à dispersion d'énergie avec cartographie et analyse multipoint (§ Figure II.3), au moyen d'un pistolet avec une accélération de tension de 10 keV pour déterminer la structure de phase des dépôts de Zn-Sn.

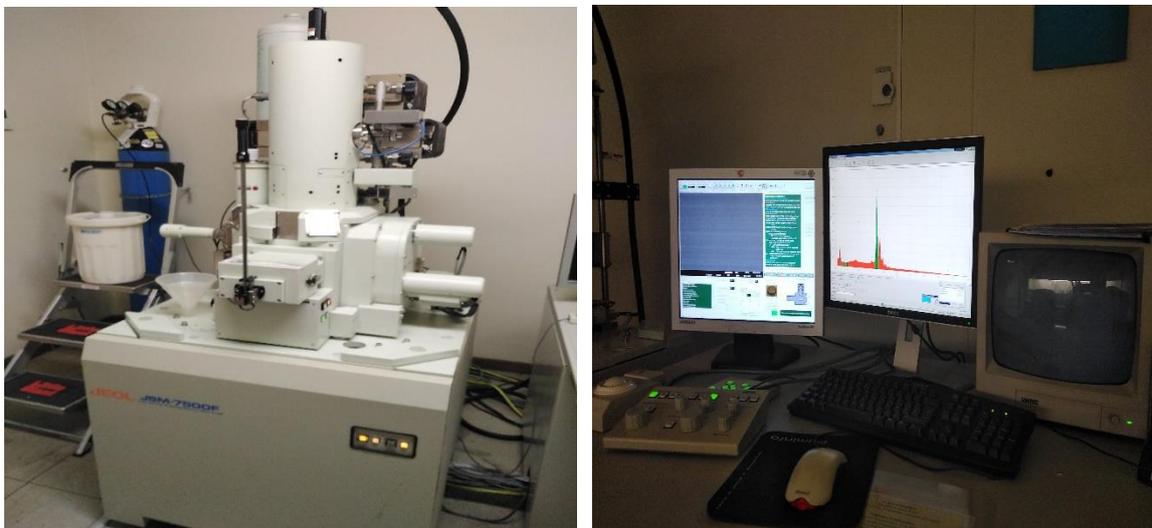


Figure II.3 : Microscopie électronique à balayage MEB couplé avec analyseur EDX (Université de Namur).

Le comportement à la corrosion des films en alliage Zn-Sn a été étudié dans une solution de NaCl 3.5% en poids. L'évolution du potentiel en circuit ouvert (OCP) avec le temps, la polarisation potentiodynamique (Tafel) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été effectuées pour cette étude. La courbe de polarisation anodique a été tracée en potentiels allant de -1.2 à 0 V/ECS à une vitesse de balayage de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Le tracé de Tafel a été utilisé en raison de son efficacité pour déterminer le potentiel de corrosion en fonction des densités des courants de corrosion, et aussi pour déterminer les paramètres électrochimiques (E_{corr} , I_{corr} , R_p) pour les revêtements.

Les mesures de l'SIE ont été effectuées à potentiel libre dans la gamme de fréquences de 50 kHz à 10 mHz (HF à BF) avec un signal AC appliqué d'amplitude 10 mV. Leur étude permet de déterminer la résistance du transfert de charge (R_{ct}). Toutes les expériences ont été reproduites, et la reproductibilité de ce type de mesures a été jugée appropriée. Les éléments de circuit équivalents ont été obtenus par simulation à l'aide du logiciel de calcul de régression ZSimpWin (3.21).

II.2 Méthodes de caractérisation électrochimique

Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible soit par suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert (OCP), caractéristique de la modification de l'interface entre un métal et son environnement, soit par voltampérométrie cyclique à vitesse de balayage élevée. L'aspect plus quantitatif comme les courbes de polarisation (Tafel), spectroscopie d'impédance (SIE),... permet quant à lui, d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double-couche C_{dl} , résistance de transfert de charge R_{ct}). Dans ce-suit, nous allons présenter le principe de fonctionnement de ces techniques.

II.2.1 Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique est la technique la plus utilisée pour acquérir de l'information à propos des réactions électrochimiques. La puissance de cette technique provient du fait qu'elle permet, par exemple, d'obtenir rapidement de l'information sur la thermodynamique des processus redox et sur la cinétique des systèmes électrochimiques [6,7]. Elle est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant ainsi le tracé des courbes $i = f(E)$ pour l'oxydation et la réduction d'un composé [8,9]. On procède par application d'un balayage cyclique de potentiel, c'est-à-dire un potentiel variant linéairement avec le temps de façon positive de t_0 à t_1 et variant de façon inverse après t_1 jusqu'à revenir à E_i .

En même temps, on enregistre la réponse du système par une courbe $i = f(E)$ caractéristique de l'espèce électroactive.

Sur la courbe de la figure II.4, il est possible de mesurer plusieurs paramètres caractéristiques du système redox mis en jeu. Au potentiel du pic d'oxydation E_{pa} , on mesure le courant faradique anodique d'oxydation i_{pa} . Au potentiel du pic de réduction E_{pc} , on mesure le courant faradique i_{pc} . Le courant faradique est relié à la quantité d'espèce redox mesurée.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (II.2)$$

$$E_{1/2} = 1/2 (E_{pa} + E_{pc}) \quad (II.3)$$

Pour déterminer la nature d'une espèce redox, on mesure le potentiel $E_{1/2}$ (§ équation II.3) car il est caractéristique de chaque espèce redox. En mesurant la différence de potentiel, ΔE_p (§ équation II.2), il est possible de déterminer la réversibilité du système électronique étudié. Pour un système redox réversible, $\Delta E_p = 0.058/z$ (z étant le nombre d'électrons échangés lors de la

réaction électrochimique mise en jeu). En étudiant la réversibilité du système électrochimique utilisé, on a accès à la cinétique de transfert d'électrons et de transport de matière (diffusion).

Au début de l'application du potentiel, le courant imposé est faible, car il n'y a pas de réaction redox. Lorsqu'on augmente le potentiel imposé, la réaction d'oxydation devient favorable et les espèces réduites à proximité de l'électrode sont oxydées avec d'électron à l'électrode de travail, entraînant la diffusion d'espèces réduites vers l'électrode.

Au fur et à mesure que le potentiel imposé augmente, le transfert d'électron devient de plus en plus favorable et rapide. L'intensité du courant détecté augmente. Cette augmentation atteint un maximum (E_{pa}) car il y a un appauvrissement progressif en réactif de la solution au voisinage de l'électrode et le phénomène de diffusion des espèces réduites devient limitant.

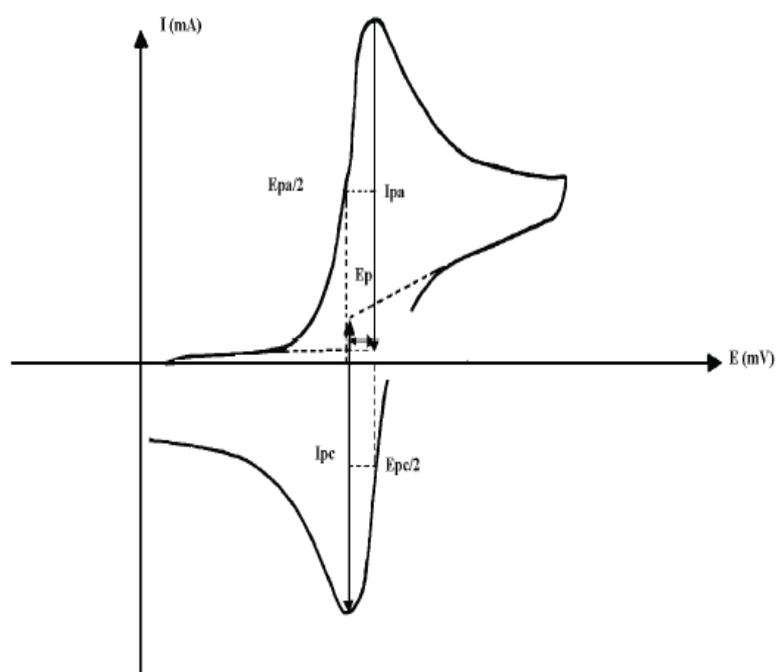


Figure II.4 : Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs Caractéristiques.

Avec :

I_{pa} , I_{pc} : Courants de pics anodique et cathodique,

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pics anodique et cathodique,

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques,

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

a- Variation de $I_p = f(\nu^{1/2})$ et $I_p = f(\log \nu)$

La voltampérométrie permet également d'apprécier le degré de réversibilité du système redox étudié, en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution

non agitée d'une substance électroactive. La différence des potentiels des pics d'oxydation et de réduction donne une information sur la réversibilité du système [10,11].

1- Dans le cas d'un transfert de charge rapide (système réversible).



Le courant du pic est donné par l'expression (relation de Randles-Sevick) [12] :

$$I_p = 0.269Az^{\frac{3}{2}}D_{ox}^{\frac{1}{2}}c_{ox}v^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.5})$$

Et le potentiel du pic est donné par :

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0.029}{z} \quad (\text{II.6})$$

La différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par :

$$E_{pc} - E_{pa} = \frac{0.059}{z} \quad (\text{II.7})$$

Le rapport entre le courant cathodique et anodique de transfert est égal à l'unité :

$$I_{pa}/I_{pc} = 1 \quad (\text{II.8})$$

2- Si le transfert de charge est semi rapide (quasi réversible), le courant du pic est donné par :

$$I_{pc} = 0.269Az^{\frac{3}{2}}D_{ox}^{\frac{1}{2}}c_{ox}K_s v^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.9})$$

3- Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_{pc} = 0.269Az(z\alpha)^{\frac{1}{2}}D_{ox}^{\frac{1}{2}}c_{ox}v^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.10})$$

Avec :

K_s : Constante de vitesse,

α : Coefficient de transfert,

D_{ox} : Coefficient de diffusion en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,

c : Concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en $\text{mole} \cdot \text{cm}^{-3}$,

v_b : Vitesse de balayage $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$,

A : Surface d'électrode en cm^2 ,

z : Nombre total d'électrons transférés.

L'étude des variations de l'intensité du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log v)$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme réactionnel à l'électrode :

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite qui passe par l'origine des axes, la réaction est contrôlée par la diffusion.

- 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. Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.
- Si $E_p = f(\log(v))$ est une droite :
 - a) de pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.
 - b) de pente différente de zéro et égale à $30/zF$, il s'agit d'un transfert de charge lent.
- Si $E_p = f(\log(v))$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, on a affaire à un processus semi rapide.

La technique d'analyse électrochimique (voltampérométrie cyclique) peut être utilisée pour déterminer, la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution. Cette méthode permet aussi la mesure des paramètres cinétiques électrochimiques, lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique, et enfin la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface active du matériau conducteur [13].

b- Rendement en courant (R_c)

Dans cette technique, on étudie l'évolution du rendement en courant en fonction des potentiels imposés par l'utilisation de la voltampérométrie cyclique. Les rendements en courant correspondants sont calculés à l'aide de l'équation suivante [14,15] :

$$R_c (\%) = \frac{Q_{\text{anod}}}{Q_{\text{cath}}} \times 100 \quad (\text{II.11})$$

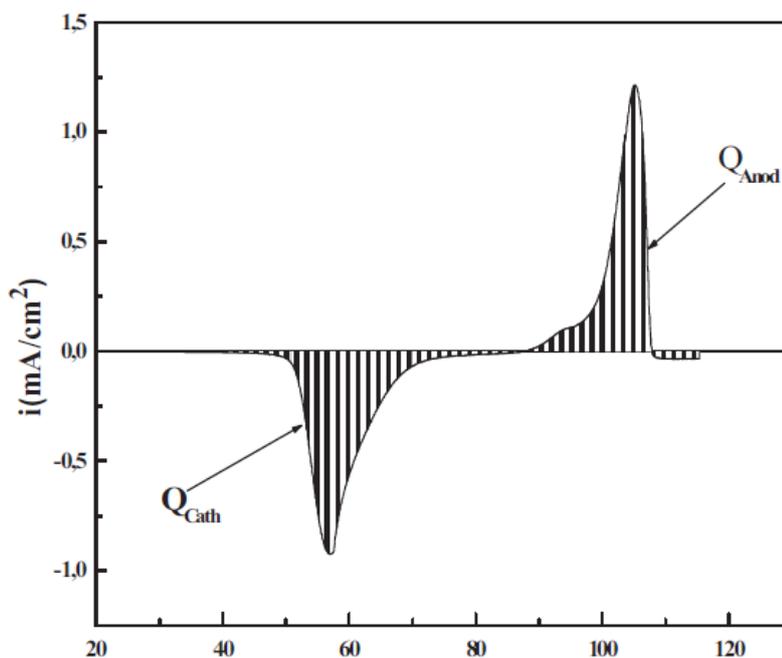


Figure II.5 : Voltampérométrie $i = f(E)$ converti en $i = f(t)$.

Avec :

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

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

Les quantités d'électricités anodiques et cathodiques pour chaque potentiel imposé sont mesurées par l'intégrale du courant à ce potentiel, c'est-à-dire par la surface hachurée (§ Figure II.5).

c- Potentiel de corrosion (E_{corr})

Le potentiel standard d'un couple redox M^{n+}/M est un paramètre thermodynamique lié à l'enthalpie de la réaction et correspond au transfert des n électrons [16]. Ce potentiel représente un équilibre entre le métal et la solution, et n'est pas représentatif de la corrosion réelle du matériau. En réalité, dans un milieu aqueux, une électrode peut être le siège de plusieurs réactions électrochimiques. Dans ce cas, le potentiel métal/solution prend une valeur comprise entre les potentiels d'équilibre des diverses réactions, et ce n'est autre que le potentiel de corrosion ou potentiel mixte E_{corr} . Ce potentiel varie avec le temps selon le milieu dans lequel est immergé le matériau.

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

Les courbes intensité-potentiel traduisent le comportement électrochimique d'un métal ou d'un alliage dans un électrolyte [17]. 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 :

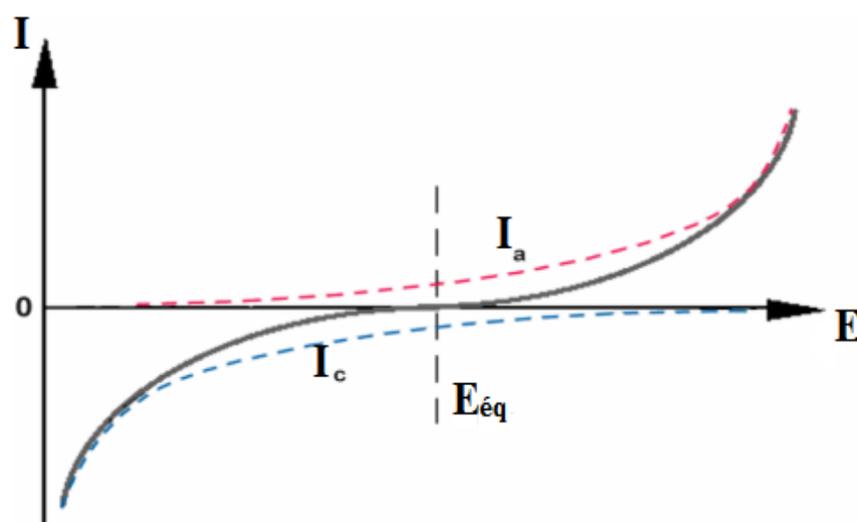
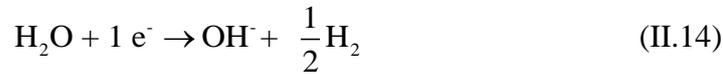


Figure II.6 : Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation.

En revanche, la réaction de réduction (réaction cathodique) 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, leur vitesse s'écrit :

$v_1 = k_1 [\text{Ox}]_{\text{élect}}$: vitesse de réduction.

$v_2 = k_2 [\text{Red}]_{\text{élect}}$: vitesse d'oxydation.

Avec :

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

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

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

II.2.2 Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes de nucléation, puis de croissance cristalline [18]. 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 [19].

$$i = zFc \left(\frac{D}{\pi t} \right) \quad (\text{II.16})$$

Avec :

i : Densité du courant appliquée (A.cm^{-2}), z : Nombre d'électrons d'échange, F : Constante de Faraday : 96500 C, D : Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), c : Concentration et t : Temps.

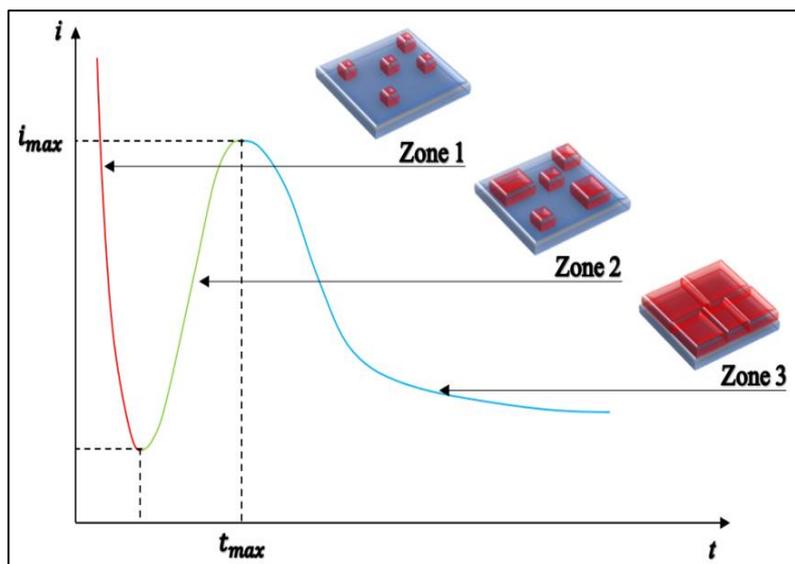


Figure II.7 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

La figure II.7 comprend trois zones distinctes :

- ❖ **Zone 1** : correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des germes.
- ❖ **Zone 2** : correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.
- ❖ **Zone 3** : correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

II.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique classiquement employée pour détailler les mécanismes intervenant dans les processus de corrosion. Elle a donc souvent été utilisée lors d'études portant sur la corrosion des bronzes dans différents milieux.

a- Principe

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique 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 $2\pi f$ (§ Figure II.8).

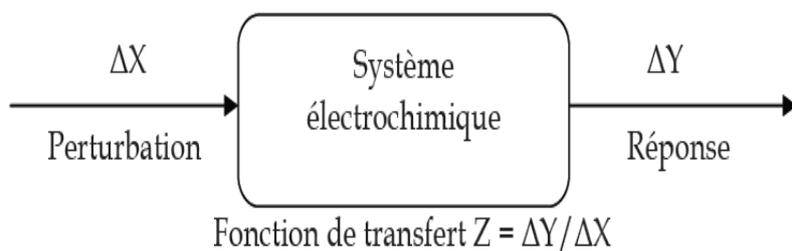


Figure II.8 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

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 (§ Figure II.9).

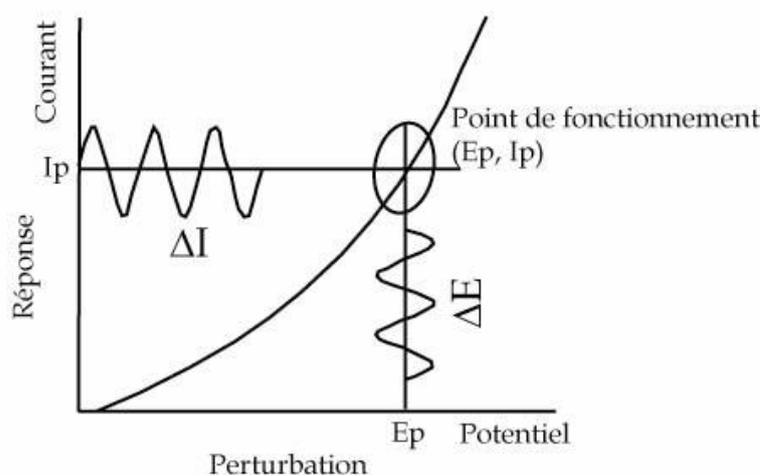


Figure II.9 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

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

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

La partie suivante détaille les différents profils des diagrammes dans le plan de Nyquist qui peuvent être observés en corrosion, et lorsque les processus opérant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent, qui permet de modéliser le diagramme, est proposé.

b- Interprétation des diagrammes de Nyquist

➤ Transfert de charge

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

$$I = I_F + I_c \quad (\text{II.17})$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (§ Figure II.10).

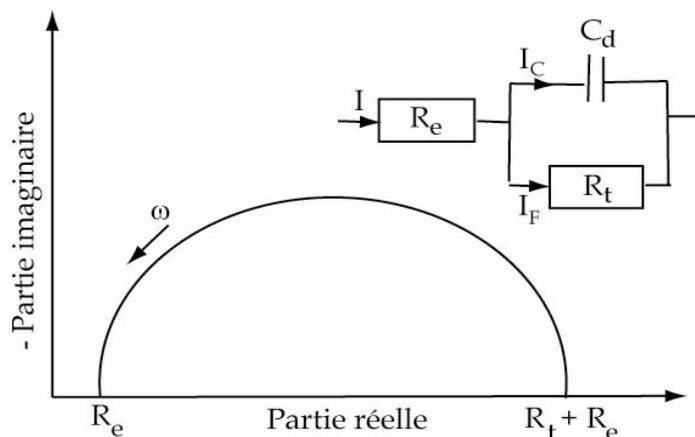


Figure II.10 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et CEE.

La résistance R_e du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Dans le milieu d'étude choisi, la concentration en ions sulfate est suffisamment importante pour assurer une bonne conductivité de l'électrolyte et ainsi obtenir une valeur de R_e faible. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte.

Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée C_{dl}). La résistance de transfert de charges R_{ct} est, quant à elle, traversée par le courant faradique. En absence de toute autre réaction que le transfert électronique, R_{ct} est identifiée à la résistance de transfert de charge.

➤ **Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie**

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (§ Figure II.11), celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple).

Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche, C_{dl}) en parallèle avec l'impédance de Warburg W montée en série avec la résistance de transfert de charge R_{ct} .

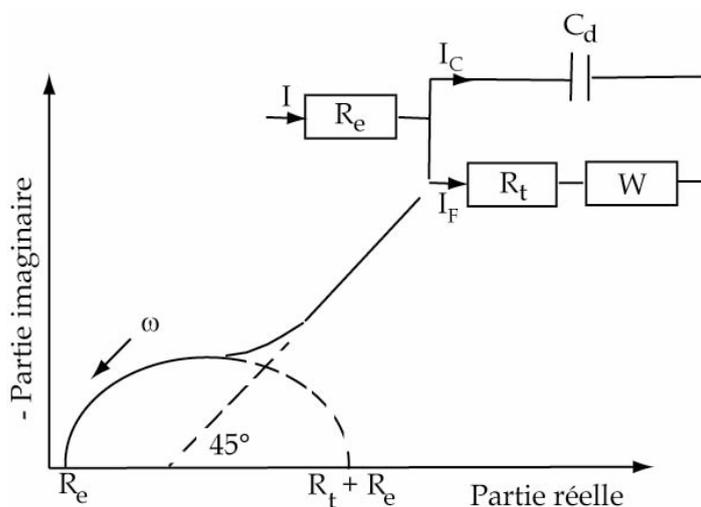


Figure II.11 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et (CEE).

➤ **Electrode poreuse**

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist présente une droite de diffusion en hautes fréquences, qui forme un angle de 22.5° avec l'axe des abscisses (§ Figure II.12).

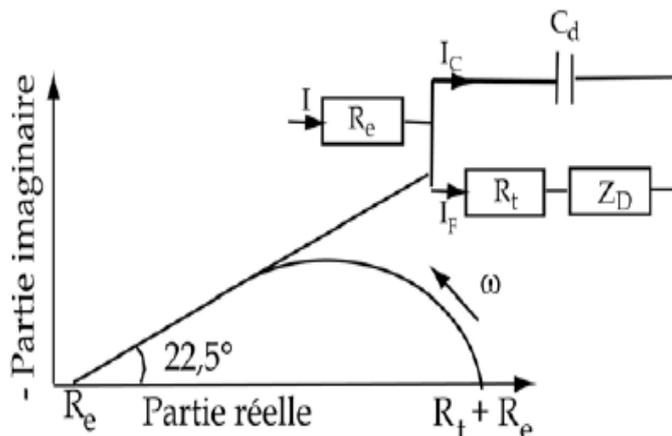


Figure II.12 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et CEE.

L'impédance de Warburg W est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée Z_D . Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche. L'allure du diagramme d'impédance peut également donner des informations sur la géométrie des pores de la couche. Cependant, la modélisation de la géométrie des pores est complexe.

➤ Etape d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (§ Figure II.13). Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles.

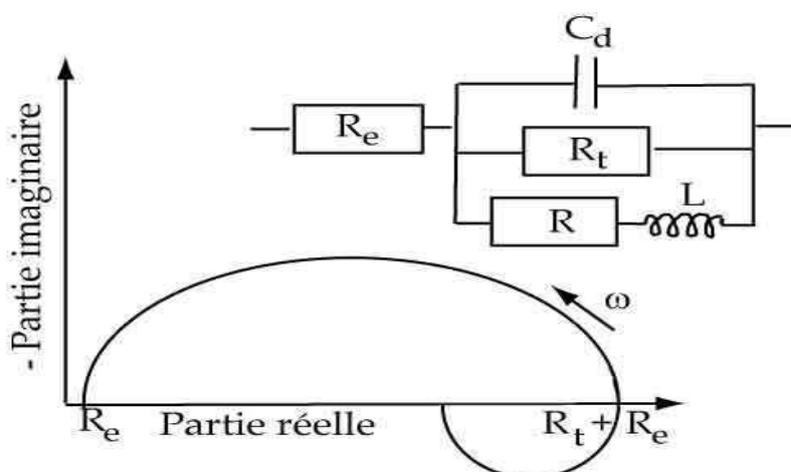


Figure II.13 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et CEE.

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences (BF). Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion.

II.3 Méthodes d'analyse de surface (*ex-situ*)

II.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour réaliser des micrographies de la surface des échantillons, afin de caractériser les différents dépôts et la corrosion des surfaces. Les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye comme une sonde point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés : Les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusés, électrons transmis, rayons X émis sont captés de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon [20].

L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface du solide provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible, inférieure à 50 eV, sont détectés par un détecteur couplé à une console vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau incident (§ Figure II.14). L'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité de l'écran de télévision donnant des images en noir et blanc.

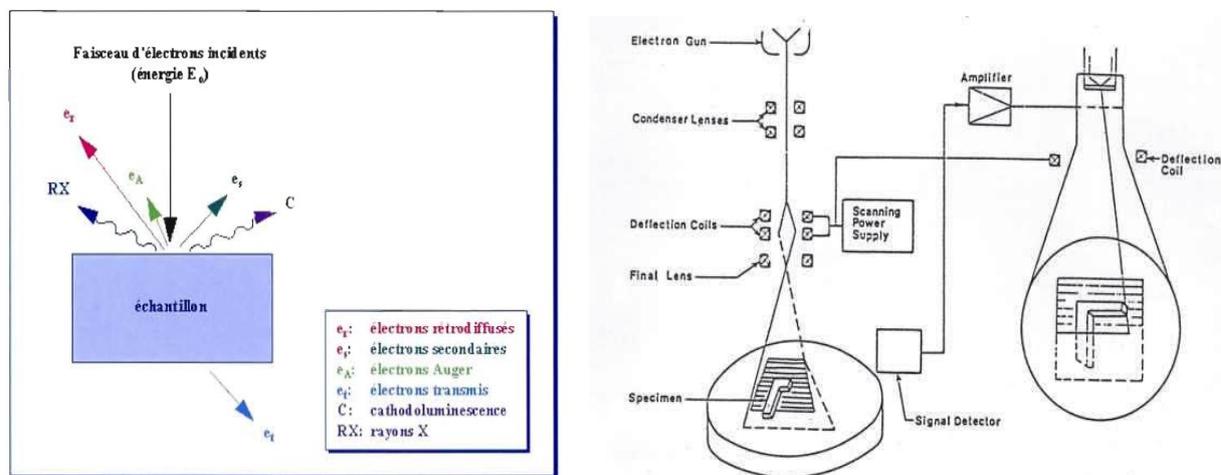


Figure II.14 : Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon solide [21].

II.3.2 Analyseur par les rayons X en dispersion d'énergie (EDX)

Le spectromètre à rayons X est un accessoire, devenu actuellement courant, du microscope électronique à balayage. Il permet la détermination de la nature et de la concentration des éléments présents. Analyse possible sur échantillons petits ou large, massifs ou minces

supportant le vide et le faisceau d'électrons. L'impact des électrons produit un spectre d'émission X caractéristique, permettant des résultats quantitatifs et qualitatifs.

II.3.2.1 Principe

L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 5 à 30 keV. L'impact provoque l'émission des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. L'émission se produit dans une "poire" de dimensions de l'ordre du micromètre avec deux conséquences :

- la résolution spatiale de l'analyse est de l'ordre du μm ,
- la profondeur analysée est également de l'ordre du micron, ce qui peut poser des problèmes particuliers pour l'analyse de petites particules ou de films minces.

La profondeur analysée dépend des conditions expérimentales, il est important de choisir une tension d'accélération compatible avec les éléments que l'on veut analyser. Il est possible, moyennant des calculs complexes, de connaître les quantités respectives des différents éléments analysés.

Remarque :

- Les éléments en quantité inférieure à environ 0.2% en masse ne pourront pas être détectés.
- Les éléments H, Li et Be ne pourront jamais être détectés.

II.3.2.2 Détection

Le détecteur EDX est un monocristal de silicium, dopé au lithium et polarisé. Un photon X, d'énergie E_0 , produit dans le cristal un nombre N de paires électrons-trous, proportionnel à l'énergie du photon : $N = E_0/3.8$, l'énergie d'ionisation du silicium étant de 3.8 eV, $Q = E_0.e/3.8$ est donc la charge collectée par les électrodes ; $V = Q/C$, collectée aux bornes d'une capacité en série avec le préamplificateur, est donc également proportionnelle à l'énergie du photon incident.

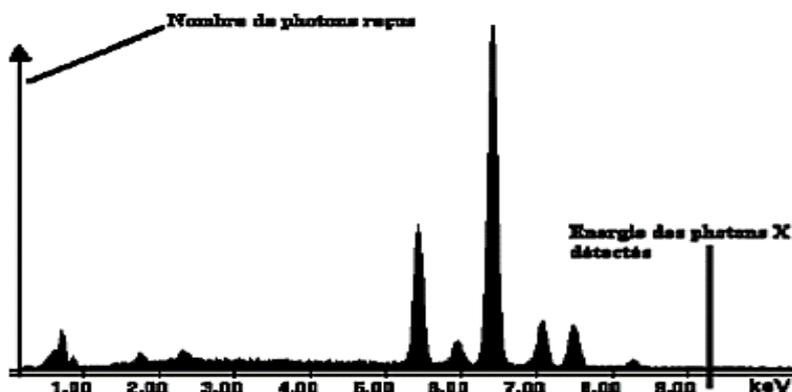


Figure II.15 : Exemple d'un spectre EDX.

Le détecteur est capable de déterminer l'énergie des photons qu'il reçoit (§ Figure II.15). Il va donc être possible de tracer un histogramme avec en abscisse les énergies des photons et en ordonnée le nombre de photons reçus.

Il est nécessaire de maintenir le détecteur à basse température pour deux raisons :

- Avoir une conductivité électrique minimale du semi-conducteur en dehors de la présence de paires électrons-trous,
- Réduire au maximum le bruit de la chaîne d'acquisition ; le préamplificateur, constitué d'un transistor à effet de champ est d'ailleurs également refroidi.

II.3.2.3 Applications de la microanalyse X

La microanalyse X permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques présents à la surface d'un échantillon grâce aux rayons X caractéristiques qu'il émet (Analyse qualitative et quantitative).

a) Cartographie X

Une cartographie X permet d'observer la répartition d'un élément chimique à la surface de l'échantillon.

b) Profil

Un profil détermine la concentration en plusieurs éléments chimiques à la surface de l'échantillon le long d'une ligne choisie par l'opérateur.

II.3.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique consiste à placer l'échantillon à étudier dans un faisceau de RX monochromatique de longueur d'onde λ , qui converge du tube à RX sous un angle de 6° (Figure II.16).

Le faisceau diffracté est analysé par un compteur à scintillations capable de mesurer des rayonnements dont la longueur d'onde est comprise entre 0.05 et 0.3 nm [21]. Pour balayer la plage d'angle nécessaire à la mesure, l'échantillon tourne à une vitesse angulaire constante θ' alors que le compteur est en rotation à la vitesse double de $2\theta'$.

La distance interréticulaire d_{hkl} caractéristique de l'échantillon est déduite de la valeur 2θ (angle de diffraction) par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.18})$$

Où :

n : Nombre entier qui est l'ordre de diffraction,

λ : Longueur d'onde du faisceau incident,

d_{hkl} : Distance interréticulaire,

θ : Angle de faisceau incident par rapport au plan réticulaire.

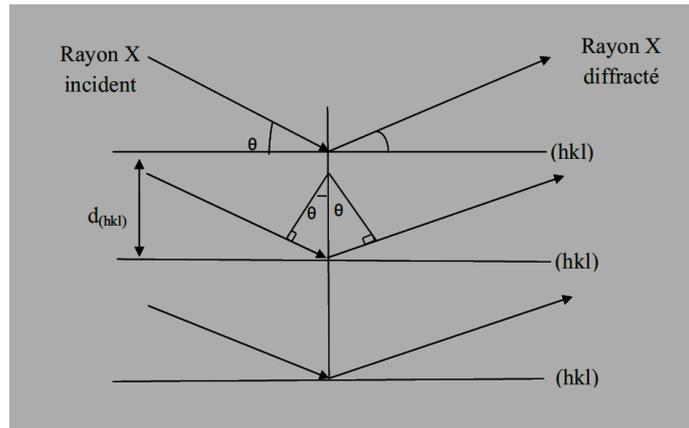


Figure II.16 : Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l d'un cristal (Illustration de la Loi de Bragg).

II.4 Conclusion

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

Références Bibliographiques :

- [1] P. J. Miller and J. W. Cuthbertson, *J. Met. Finish.* 47 (1949) 44-49.
- [2] J. P. Mohen, *Métallurgie préhistorique : introduction à la paléoméallurgie*, Masson (1990).
- [3] J. P. Hoare, *ibid.* 134 (1986) 3102.
- [4] A. B. Velichenko, J. Portillo, M. Sarret and C. Muller, *J. Appl. Surf. Sci.* 148 (1999) 17.
- [5] Y. Lin and J. R. Selman, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1304.
- [6] M. R. Khelladi, *Thèse de Doctorat en Science*, Université F. Abbas de Sétif, Algérie (2012).
- [7] H. Mayet, *Thèse Science et Génie des Matériaux*, Institut National Polytechnique de Grenoble, (1992) 172.
- [8] B. L. Gabriel SEM : A user is Manual for Materials Science, Ohio: *American Society for Metals*, (1992) 23.
- [9] J. Wang, *Analytical electrochemistry*, Third Edition, *John Wiley & Sons, Inc* (2006).
- [10] B. Tremillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution Tome 2*, Masson, Paris (1993) 83.
- [11] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, *John Miley & sons, Inc.*, (2001).
- [12] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, *Oxford University Press Inc*, New York, (1994).
- [13] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Electrochem.* 59 (1955) 494.
- [14] C. Fernandez-Sanchez, C. J. McNeil and K. Rawson, *Trend. Anal. Chem.* 24 (2005) 37-48.
- [15] C. Gabrielli, M. Kaddam, H. Takenouti, V. U. Quangkinh and F. Bourelier, *Electrochim. Acta.* 24 (1979) 61-65.
- [16] D. A. Skoog, F.1. Holler and T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, Fifth Edition, *Saunders College Publishing*, (1998).
- [17] L. Beaunier, M. Froment and J. Klein, *Bordas*, Paris, (1990) 65-107.
- [18] M. R. Boudchicha, *Thèse de Magister*, Université de Constantine, (1999).
- [19] J. Barraud, *Principes de Radiocristallographie*, *Masson et Cie*, Paris, (1960).
- [20] L. JAUBERT, *Thèse de doctorat*, Univ. Lyon-France, (2004).
- [21] M. TOUIKER, *Mémoire de Magister*, Univ. Skikda, (2002).

Chapitre 999

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

Chapitre III : Electrodeposition, caractérisation et tenue à la corrosion d'alliage Zn-Sn

Introduction

Après avoir vu les principes de l'électrodeposition dans le chapitre I et les différentes méthodes et techniques utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des dépôts dans le chapitre II, cette partie sera donc consacrée à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations. Dans ce chapitre nous nous intéressons à l'électrodeposition du Zn, Sn et ses alliages Zn-Sn et l'influence de différents paramètres : composition des bains par la variation de la concentration des ions Sn^{2+} dans le bain d'électrodeposition, le potentiel de déposition sur la composition et le comportement électrochimique de dépôt.

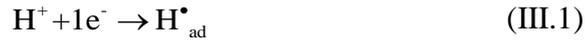
Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre l'analyse électrochimique où les différents voltampérogrammes obtenus lors de l'électrodeposition des films d'alliage seront exposés, puis les courbes chronoampérométriques qui seront comparées au modèle théorique de nucléation. Ensuite la deuxième partie sera consacrée aux caractérisations morphologique et structurale de nos codépôts et on termine par l'ensemble de mesures électrochimiques réalisées dans une solution de NaCl 3.5% en poids, pour voir l'effet des ions de chlorures sur la résistance à la corrosion des alliages Zn-Sn.

III.1 Stabilité du substrat

La réduction des ions H^+ constitue un phénomène secondaire et inévitable lors du processus d'électrodeposition. Donc il est intéressant d'étudier 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-Sn.

Le comportement électrochimique du substrat (acier) a été étudié par voltampérométrie cyclique (§ Figure III.1) dans un bain électrolytique contenant 1M Na_2SO_4 et 0.4 M H_3BO_3 , en absence des ions métalliques Zn^{2+} et Sn^{2+} . Le voltampérogramme est tracé dans un domaine du potentiel allant de 0 à -1.5 V/ECS à une vitesse du balayage $v_b = 10 \text{ mV.s}^{-1}$.

Le voltampérogramme ne montre aucun pic d'oxydation ni de réduction sur toute la gamme de potentiel allant de 0 à -0.82 V/ECS (pH = 3.5), en déduisant qu'aucune réaction ne s'est produite à la surface de l'électrode à l'exception de celle de dégagement d'hydrogène qui commence à partir de -0.85 V/ECS [1]. On constate une absence d'activité dans le domaine de potentiel compris entre 0 et -1.5 V/ECS. On note aussi l'absence totale des courants anodiques, ce qui indique que la surface de l'acier est inactive. La réduction des protons se déroule selon les réactions suivantes :



Le choix du pH est important, pour améliorer le rendement de la réaction de réduction des ions métalliques par la diminution de dégagement d'hydrogène et éviter la déposition des hydroxydes métalliques dans le bain d'électrodeposition selon le diagramme E-pH de chaque métal [2].

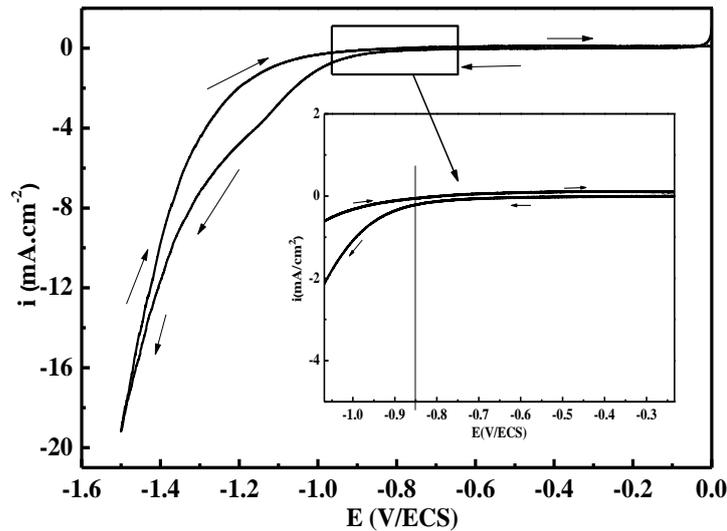


Figure III.1 : Voltampérométrie cyclique de l'acier dans une solution contenant Na_2SO_4 (1 M) et H_3BO_3 (0.4 M), $\nu_b = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ et $\text{pH} = 3.5$.

On note que, contrairement au platine, cette réaction est lente sur l'acier [3]. Ceci indique la présence d'une réaction concurrente lors de l'électrodeposition des métaux en solution aqueuse [3].

III.2 Electrodeposition des alliages Zn-Sn (VC)

La figure III.2 montre les voltampérométries cycliques de déposition des métaux individuels Zn, Sn et celle de l'alliage Zn-Sn, respectivement, à une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1} . Dans la figure III.2a, nous observons au cours du balayage aller, la réduction des ions Zn^{2+} qui commence à un potentiel de -0.9 V/ECS et donne un pic cathodique à -1.25 V/ECS (§ Tableau III.1).

Après ce pic de réduction, le courant cathodique augmente jusqu'à un potentiel de -1.5 V/ECS ceci est due à la réduction de l'hydrogène sur les germes de zinc déposés sur la surface de l'acier (§ Equations III.1 et III.2) [3,4] :



La courbe b de la figure III.2 montre un pic cathodique apparaît à -0.61 V/ECS correspondant à la réduction de Sn^{2+} en Sn métallique. Ceci indique aussi que l'étain est déposé à

une surtension négative c'est-à-dire dans le régime de dépôt en surtension (Over Potential Deposition). Cela annonce l'absence d'une déposition d'étain dans le régime sous-tension (UPD). Ceci indique une interaction faible de dépôt-substrat, c'est-à-dire que les premiers stades de nucléation du dépôt électrolytique de Sn sur un substrat d'acier, correspond à un mécanisme de croissance tridimensionnelle (3D) de type Volmer-Weber [5,6]. On note que le zinc se dépose à un potentiel plus négatif que celui de l'étain.

La courbe c de la figure III.2, dans le balayage aller, montre deux pics cathodiques situés à -0.60 et -1.23 V/ECS correspondent respectivement à la réduction de Sn²⁺ et de Zn²⁺ avec un petit décalage du potentiel de déposition de zinc et d'étain, vers des potentiels plus positifs, passant de -1.25 à -1.23 V/ECS et de -0.62 à -0.60 V/ECS, respectivement. Ce décalage de potentiel de réduction de zinc est dû probablement à la déposition de zinc sur l'étain présent en surface. Le zinc étant moins noble que l'étain, il se dépose à des potentiels plus négatifs que l'étain [7].

Tableau III.1 : Potentiels d'oxydo-réduction des revêtements de Zn, Sn et l'alliage Zn-Sn.

Electrolyte	E _{red} (V/ECS)		E _{ox} (V/ECS)	
	Red _(Zn)	Red _(Sn)	Ox _(Zn)	Ox _(Sn)
Zn	-1.25	-	-0.87	-
Sn	-	-0.62	-	-0.47
Zn-Sn	-1.23	-0.60	-0.91	-0.37

D'autre part, nous avons remarqué que la densité de courant cathodique du dépôt de Zn en présence de Sn a augmenté de 11 à 19 mA.cm⁻². On observe aussi dans les deux voltampérogrammes (Zn et Sn seul), la présence d'un croisement des branches cathodiques et anodiques (aller-retour), ceci est dû aux phénomènes de nucléation et de croissance cristalline des nouvelles phases de Zn et Sn [8].

Lors du balayage retour, il y a apparition des pics de dissolution pour les trois courbes précédentes (a), (b) et (c), correspondants respectivement aux réactions d'oxydation de Zn, Sn et Zn-Sn. Ce résultat était attendu car le dépôt de zinc se produit maintenant sur une surface d'étain fraîche plutôt que sur l'électrode d'acier. En outre, le pic cathodique de la réduction du Sn est suivi d'une grande région de potentiel, où le processus cathodique est contrôlé par diffusion.



Il est important de noter qu'après les pics de dissolution, les courants anodiques relatifs aux Zn, Sn et Zn-Sn s'annulent, ce qui indique que les quantités déposées lors du balayage cathodique se dissolvent totalement lors du balayage anodique.

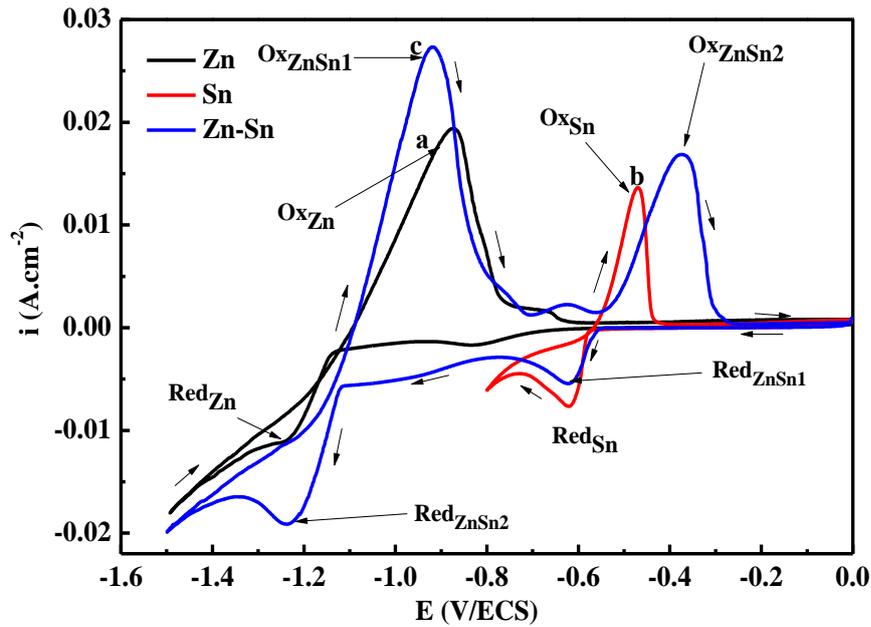


Figure III.2 : Voltampérogrammes cycliques d'électrode en acier dans un électrolyte contenant Na_2SO_4 (1M) et H_3BO_3 (0.4M) avec : a) ZnCl_2 (0.05M), b) SnCl_2 (0.01 M) et c) ZnCl_2 (0.05 M) + SnCl_2 (0.01 M) avec $v_b = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et à pH = 3.5.

III.2.1 Effet de la vitesse de balayage

Il est admis que la voltampérométrie cyclique rend compte les 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 [9].

Pour examiner la cinétique de réduction de zinc, d'étain et de l'alliage zinc-étain, nous avons réalisé des expériences de voltampérométrie cyclique (§ Figure III.3) à des différentes vitesses de balayage allant de 10 à 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans différents bains électrolytiques à pH = 3.5. On observe que lorsque la vitesse de balayage v_b augmente, les voltampérogrammes cycliques relatifs au zinc, à l'étain et à l'alliage Zn-Sn présentent une évolution similaire. On note quand la vitesse de balayage croit, les pics de réduction cathodique de Zn^{2+} et Sn^{2+} deviennent de plus en plus intenses et sont déplacés vers des valeurs de potentiel plus négatives. De même dans la zone anodique où les pics d'oxydation de Zn et de Sn dont l'intensité augmente avec la vitesse sont décalés vers des potentiels plus positifs.

On remarque que l'intensité des pics anodiques et cathodiques est plus élevée dans le cas d'alliage que dans le cas des métaux individuels, on observe aussi que l'intensité des pics anodiques et cathodiques de l'étain est deux fois plus intense en présence de Zn^{2+} que son

absence dans le bain électrolytique. Ceci signifie que la codéposition de Sn est favorisée dans le cas d'alliage.

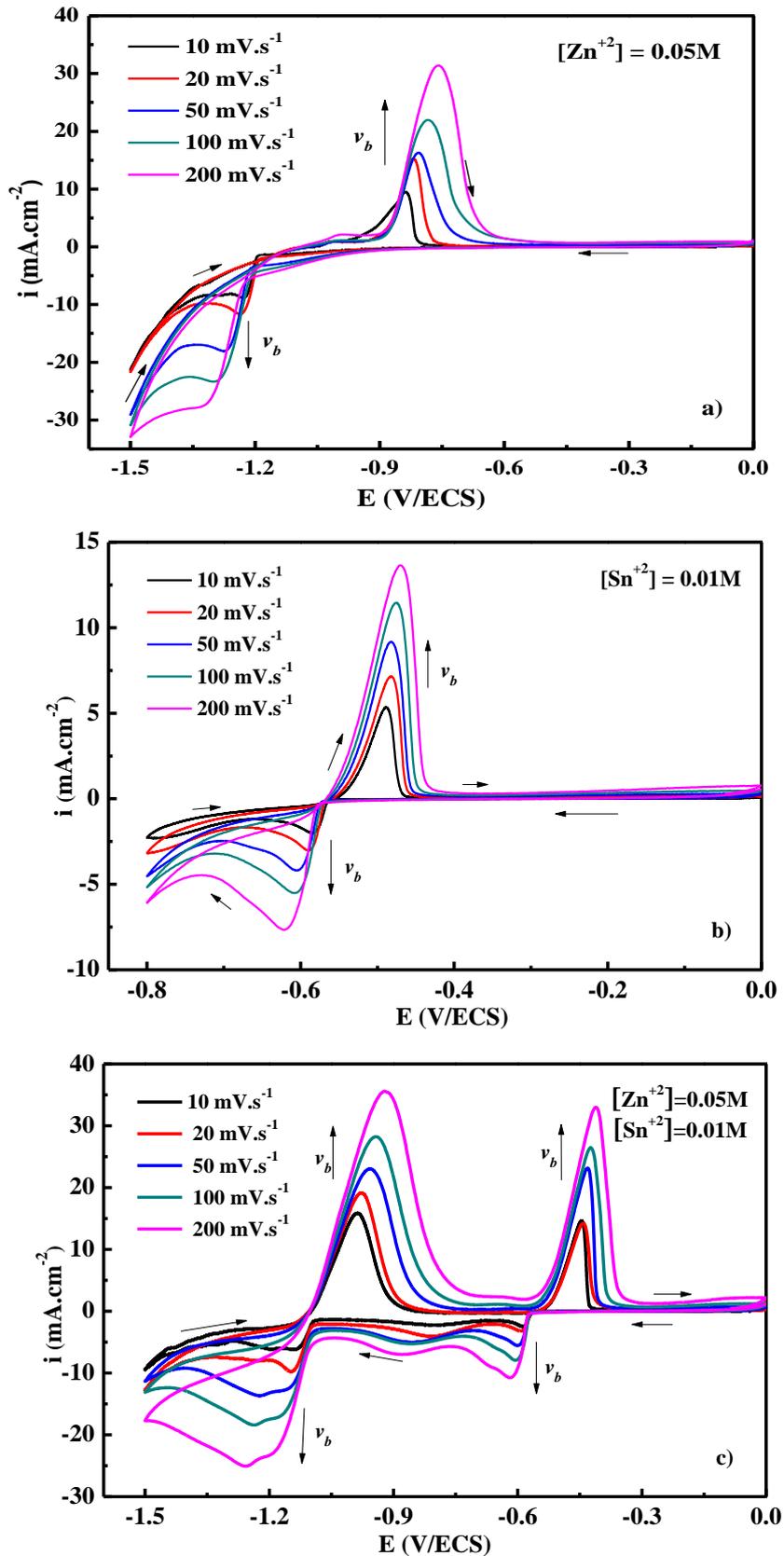


Figure III.3 : Courbes de voltampérométrie cyclique lors de l'électrodeposition du Zn(a), Sn (b) et d'alliage Zn-Sn (c) pour différentes vitesses de balayage (10 à 200 mV.s⁻¹).

Les variations de l'intensité du pic cathodique et de son potentiel représenté, respectivement, en fonction de $v^{1/2}$ et de $\log v$ pour la réduction de Zn^{2+} et Sn^{2+} sont données sur la figure III.4.

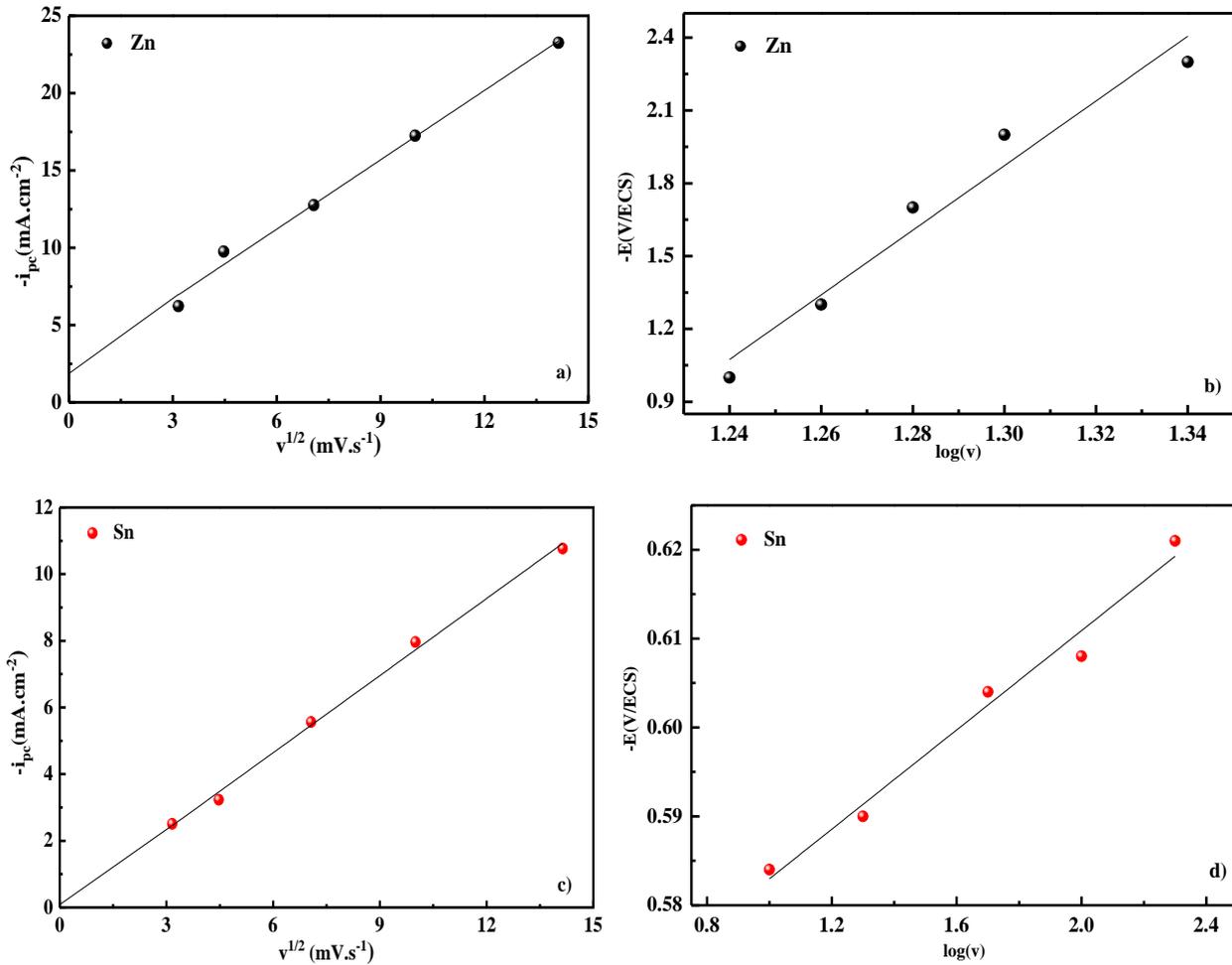


Figure III.4 : Variation de l'intensité du pic cathodique (i_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) et de potentiel du pic cathodique (E_{pc}) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage $\log(v)$ pour l'électrodeposition de Zn (a et b) et de Sn (c et d).

Nous constatons que le courant du pic cathodique i_{pc} varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) et donne une droite qui passe par l'origine (étain), de même que le potentiel du pic cathodique E_{pc} avec le logarithme de la vitesse de balayage ($\log v$) avec des pentes positives. Ceci indique clairement que la cinétique de la réaction de dépôt de zinc et d'étain est contrôlée par la diffusion [10,11] conformément à la relation suivante :

$$i_{pc} = 0.299Az^{\frac{3}{2}}\alpha^{\frac{1}{2}}D_{ox}^{\frac{1}{2}}c_{ox}v^{\frac{1}{2}} \quad (III.6)$$

Où : A , D , c , α , z , 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.

De plus, comme le montre la Figure III.3, une bonne relation linéaire est obtenue entre la densité de courant cathodique (i_{pc}) et la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) [12]. Par ailleurs, on constate que plus la vitesse de balayage imposée est grande, plus la densité du courant de réductions des ions Sn^{2+} et Zn^{2+} est importante aussi. Oskam et al. [4], et Huizar et al. [8] ont également observé ce phénomène dans le cas de l'électrodeposition du Cu sur n-Si/Tin et du Co sur Au.

III.2.2 Effet de la concentration d'étain

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration des ions Sn^{2+} dans le bain sur l'électrodeposition des alliages Zn-Sn, on a tracé les voltampérogrammes cycliques pour différentes concentrations en Sn^{+2} dans le bain à une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1} (§ Figure III.5). La figure III.5 montre les voltampérogrammes cycliques effectués dans un bain chloruré contenant 0.05 M de Zn^{2+} avec diverses concentrations en ion Sn^{2+} . Ces derniers ont été réalisés dans une gamme de potentiel varie entre 0 et -1.5 V/ECS . Il est clair que le courant de réduction de Sn^{+2} augmente avec la concentration de ces ions en solution électrolytique. En effet, le potentiel de dépôt varie de -0.56 à -0.59 V/ECS quand la concentration de Sn^{2+} passe de 0.01 M à 0.05 M .

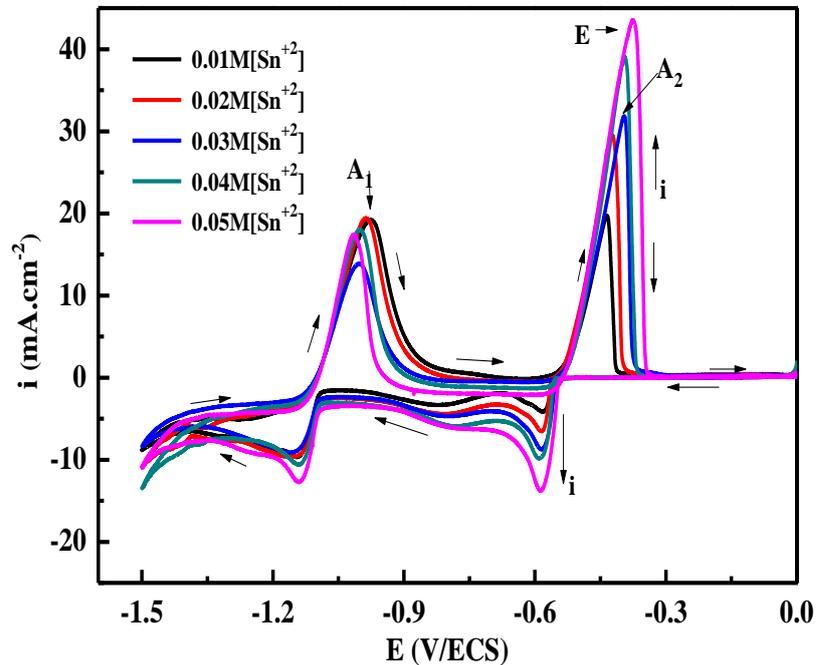


Figure III.5 : Voltampérogrammes cycliques effectués dans des bains contenant 0.05 M de Zn^{2+} et différentes concentrations en $[Sn^{2+}]$: 0.01 , 0.02 , 0.03 , 0.04 et 0.05 M , $v_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$.

Au balayage retour, deux pics anodiques A_1 et A_2 , situés, respectivement, entre -0.97 et -1.01 V/ECS et -0.43 et -0.37 V/ECS , attribués, comme nous l'avons mentionné précédemment, à la dissolution de Zn et Sn. L'augmentation de la concentration de Sn^{2+} dans la solution entraîne

une augmentation du pic A_2 et une diminution du pic A_1 , indiquant que la déposition de Sn est favorisée au détriment de Zn, autrement dit un ralentissement de l'électrodeposition de zinc avec l'étain. Les courants d'oxydation s'annulent au-delà du pic A_2 , montrant que la quantité d'alliage déposée en surface de l'acier est complètement dissoute.

Nous avons ensuite comparé les charges Q_a correspondantes aux deux pics anodiques A_1 et A_2 et Q_c correspondantes aux deux pics cathodiques. Pour la détermination des charges de dissolution et de déposition des ions métalliques Zn^{+2} et Sn^{+2} , nous avons intégré les surfaces des pics de réduction et d'oxydation pour chaque métal. Les résultats de la charge de déposition et de dissolution de Zn et Sn sont présentés dans la figure III.6.

On constate que les charges Q_c et Q_a pour la déposition et la dissolution de Sn augmentent proportionnellement avec la concentration en Sn^{+2} , ce qui indique que la quantité d'étain déposée au cours du balayage cathodique se dissout complètement au cours du balayage anodique. En revanche pour le zinc, la charge Q_c se trouve plus élevée que Q_a . Ce résultat montre qu'une partie de la charge Q_c est liée à la décharge des protons H^+ . La diminution de Q_a est probablement attribuée à un ralentissement de la cinétique de déposition de Zn par le dépôt de Sn.

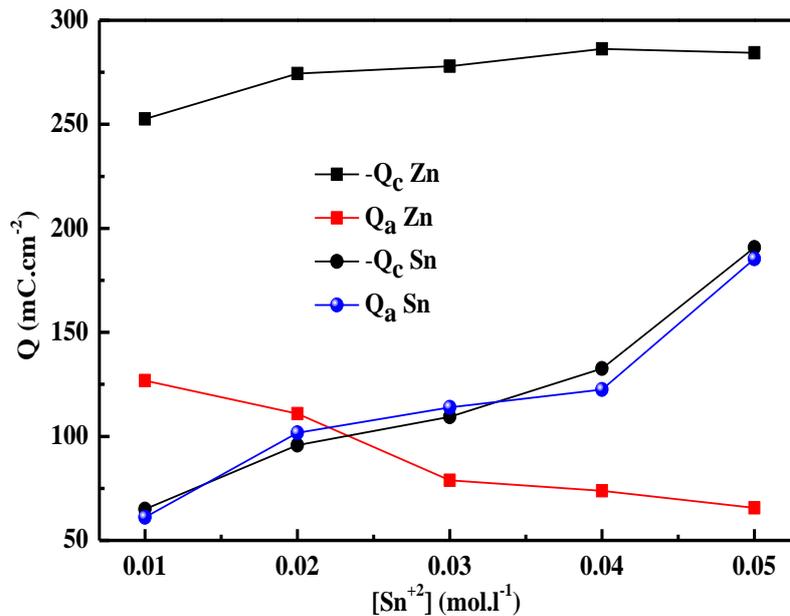


Figure III.6 : Charges Q_c et Q_a de la déposition et de la dissolution de Sn et de Zn lors de l'électrodeposition des alliages Zn-Sn.

Comme nous avons mentionné dans le chapitre I, les potentiels des réductions individuels des éléments Zn et Sn sont généralement assez éloignés, c'est pourquoi la codéposition n'est possible que si l'on rapproche les potentiels cathodiques des deux métaux. Afin de rapprocher les potentiels d'équilibre des deux métaux, il faut diminuer la concentration de l'espèce métallique

la plus noble dans l'électrolyte (Sn^{+2}) [7], ce qui permet d'abaisser potentiel thermodynamique, dans notre cas on a choisi la concentration 0.01 M pour Sn^{+2} .

III.2.3 Effet de la borne cathodique

Pour étudier l'effet du potentiel cathodique sur la cinétique d'électrodeposition du zinc 0.05 M, d'étain 0.01 M et des alliages zinc-étain, nous avons effectué une série de mesures voltampérométrique à $\text{pH} = 3.5$ sur un substrat en acier avec une vitesse de balayage de $v_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$. Les courbes correspondantes sont présentées sur la figure III.7.

Dans la figure III.7 relatif à l'électrodeposition de Zn, un seul pic anodique a été observé pour tous les potentiels appliqués, ce qui pourrait être expliqué par l'oxydation de zinc déjà déposés lors du balayage cathodique. Dans tous les cas, le pic anodique se trouve décalé vers les potentiels positifs de -0.99 à -0.82 V/ECS et la densité de courant anodique augmente avec les valeurs du potentiel limite.

La branche cathodique montre un pic de réduction de Zn, les potentiels de ces pics sont décalés vers des valeurs négatives avec diminution de densités de courant, ceci est dû probablement au dégagement d'hydrogène. Même observation pour l'étain (§ Figure III.7) à l'exception de l'absence de déplacement du pic cathodique et la stabilité de densité de courant.

D'après la figure III.7, Au cours du balayage cathodique, on enregistre deux pics de réduction le premier correspond à la réduction Sn^{+2} et la seconde lie à la réduction des ions Zn^{+2} . Au balayage retour montre un pic d'oxydation de zinc avec un décalage de potentiel vers les valeurs positives et les densités de courant croient quand le potentiel limite cathodique augmente, même observation pour le pic d'oxydation d'étain mais avec un décalage insignifiant.

On observe que le processus anodique des dépôts d'alliages Zn-Sn 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 passe de -1.3 à -1.5 V/ECS ce qui confirme la théorie de Brenner [7]. Un dépôt riche en Sn a été obtenu lorsque la limite en potentiel cathodique est moins négative, alors qu'à des valeurs plus négatives un taux élevé en zinc a été obtenu dans le dépôt. En conséquence, comme le potentiel limite est plus cathodique (-1.4 V/ECS et plus), la réaction de dégagement d'hydrogène est favorisée.

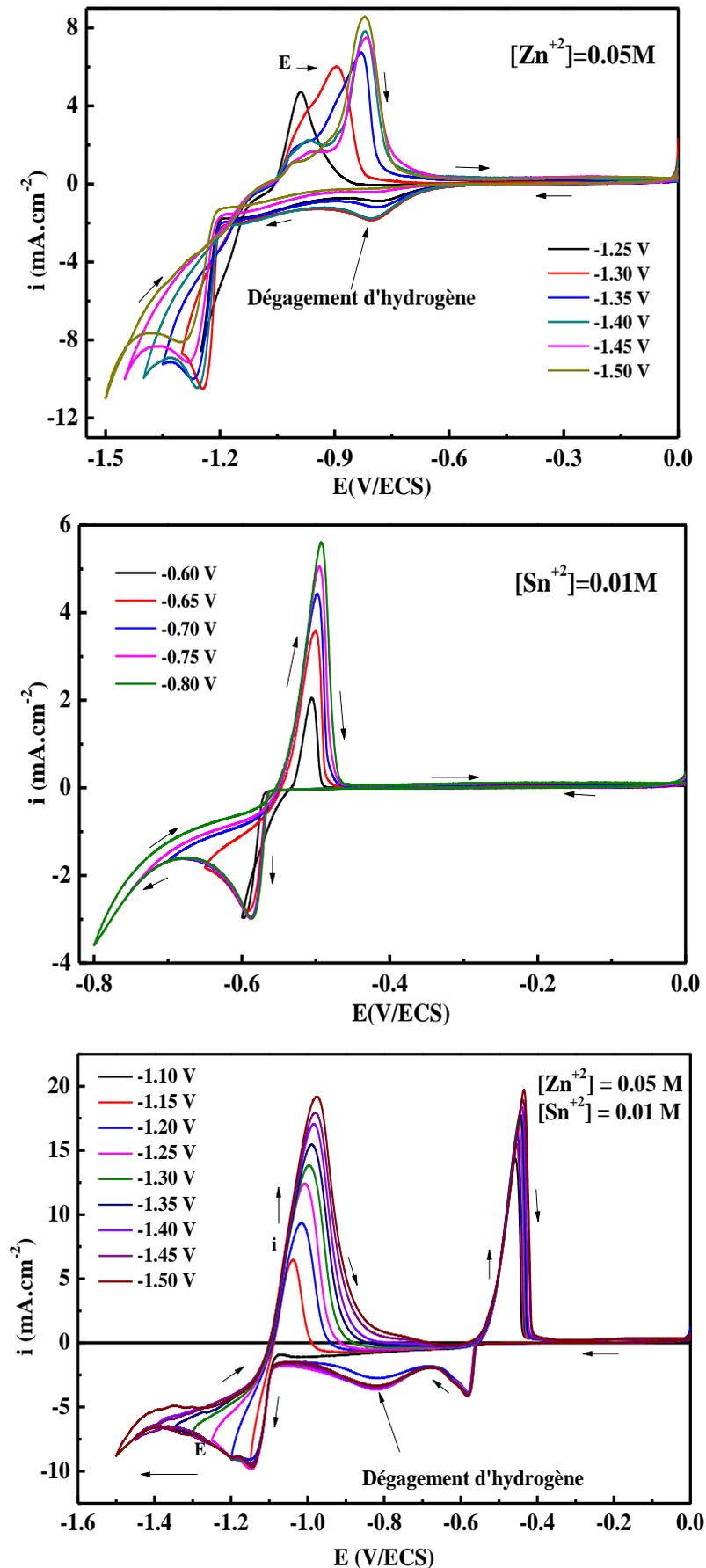


Figure III.7 : Voltampérogrammes cycliques de différents potentiels cathodiques limites, $v_b = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ à $\text{pH} = 3.5$.

III.2.4 Rendement en courant des dépôts

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-Sn a augmenté en raison de leurs meilleures propriétés mécaniques et à la résistance à la corrosion par rapport aux revêtements de zinc seul et d'autres alliages de Zn [13].

Nous avons fait des balayages aller à différents potentiels cathodique limites choisis, suivis des balayages retour. 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 lors de la déposition de l'alliage Zn-Sn à différents potentiels appliqués [12,14]. Ce rendement en courant R_c est calculé suivant la relation :

$$R_c(\%) = \left(\frac{Q_a}{Q_c} \right) \times 100 \quad (\text{III.7})$$

La figure III.8 quantifie la contribution de la réaction de dégagement d'hydrogène lors du processus de l'électrodeposition de l'alliage Zn-Sn à différents potentiels appliqués. Généralement, l'augmentation du rendement en courant est expliquée par la faible réduction du proton en présence des métaux [15,16]. Dans notre cas, le rendement en courant R_c croit avec l'augmentation du potentiel appliqué (de -1.2 à -1.35 V/ECS) pour atteindre 73.5 % à -1.35 V/ECS. Le rendement faible de 44.84 % à $E = -1.1$ V/ECS est dû au fait qu'à ce potentiel le zinc commence à se déposer, la quantité déposée est majoritairement de l'étain.

A des potentiels plus cathodiques (-1.35 à -1.5 V/ECS), le rendement en courant R_c diminue progressivement de 73.5 % à 50.98 %. Cette diminution de R_c peut s'expliquer par l'apparition de la co-réduction de l'hydrogène à ces potentiels où une partie de Q_c a contribué, comme nous l'avons mentionné précédemment, à la décharge des protons H^+ .

Contrairement à nos résultats, Vaes et al. [17] ont démontré que l'inhibition de la réduction des protons apparaît avec la réduction de nickel ou de fer en raison d'une occupation partielle des sites d'adsorption des H^+ par la réduction intermédiaire des métaux.

En se basant sur l'évaluation du rendement en courant, nous allons choisir les potentiels pour l'étude de la tenue à la corrosion des codépôts obtenus sous mode potentiostatique à différents potentiels de -1.1 à -1.3V/ECS.

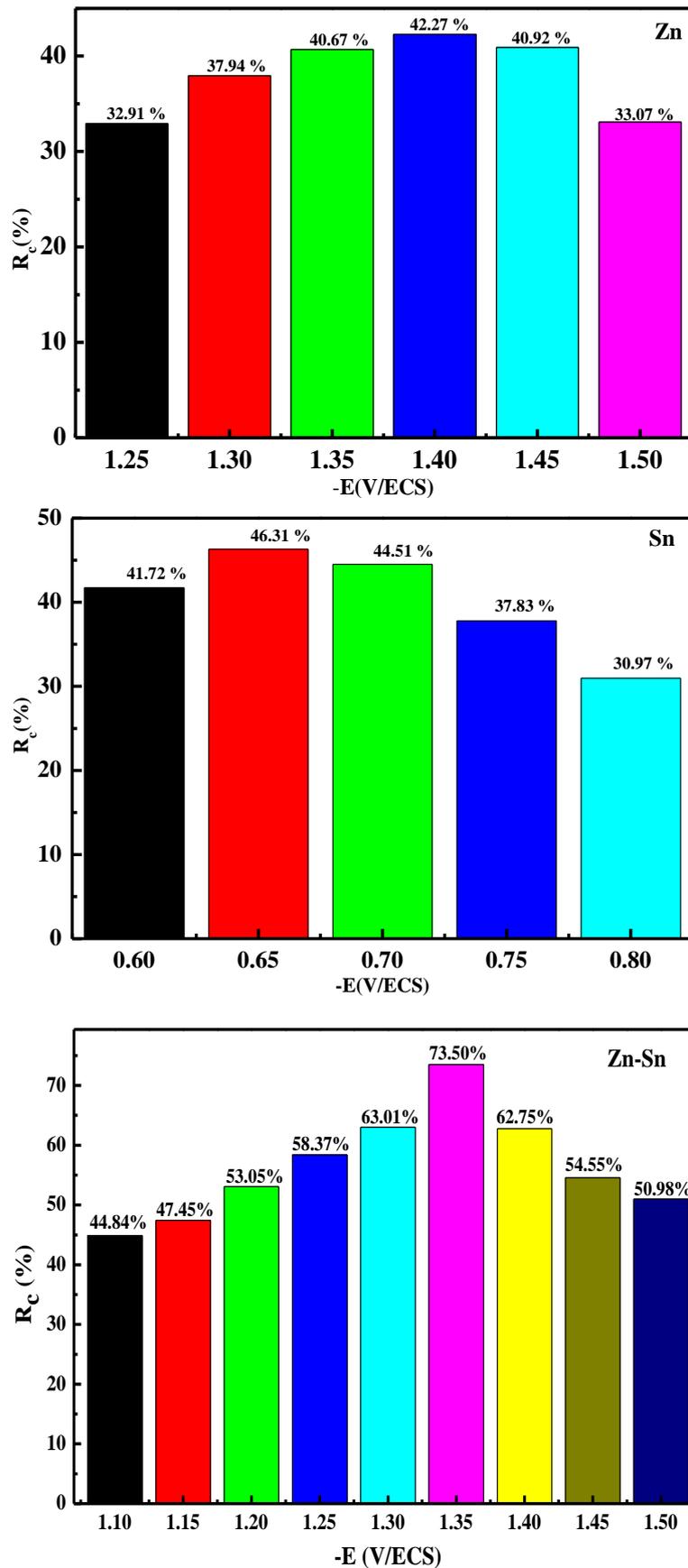


Figure III.8 : Variation du rendement en courant R_c en fonction du potentiel limite de déposition de Zn, Sn et Zn-Sn sur l'acier.

III.3 Chronoampérométrie (CA)

III.3.1 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 qu'il est intéressant de savoir le type de nucléation, pour cela le processus de nucléation du Zn, Sn et Zn-Sn sur une électrode en acier a été analysé par l'utilisation des courbes courant-temps. Une série de courbes de transitoire $i = f(t)$ à différents potentiels du dépôt est représentée sur la figure III.9.

La nucléation-croissance bidimensionnel (2D) ou tridimensionnel (3D) peut être décrite comme étant "instantanée" ou "progressive" [18]. La nucléation instantanée tend à la formation d'une phase d'alliage (une solution solide), alors que la nucléation progressive tend à la formation d'une phase qui a une petite quantité d'une espèce inséré dans la matrice des autres espèces principales (§ Figures I.14 et I.15) [19].

La figure III.9.a et b, (Zn et Sn) 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 [20] et donc la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface. Ensuite, 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. Ensuite, le courant atteint une valeur limite, c'est la zone de diffusion, dans laquelle on peut appliquer la loi de Cottrell [21].

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 (2D ou 3D) sous contrôle diffusionnel [20,22]. Il est important de noter que le courant atteint son maximum plus rapidement dans les alliages que dans le zinc et l'étain seuls (t_{\max} trop court). Ceci signifie que l'augmentation de la proportion d'étain dans l'alliage agit sur la vitesse de nucléation en augmentant l'apport des espèces vers les sites actifs. Ce comportement est observé seulement dans les alliages. 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.

Selon les résultats obtenus à partir de l'étude de voltampérométrie cyclique et les potentiels cathodiques limites (borne cathodique), une gamme appropriée de potentiels cathodiques est choisie pour le dépôt ultérieur d'alliages Zn-Sn. Les films de Zn-Sn (figure III.9.c), ont été déposés par électrolyse sur l'électrode à partir d'un bain de chlorure à température ambiante et à différents potentiels cathodiques de -1.1, -1.15, -1.2, -1.25 et -1.3 V/ECS à pH = 3.5. Les expériences chronoampérometriques ont été réalisées dans les différentes solutions ; solution des ions Zn^{2+} , Sn^{2+} et ($Zn^{2+} + Sn^{2+}$) à différents bains qui sont mentionné dans le tableau des conditions de travail (Tableau II.1). Le temps d'électrodeposition a été ajusté pour maintenir la même densité de charge de 5 C.cm^{-2} afin d'obtenir les mêmes épaisseurs (environ $3 \mu\text{m}$) par la méthode de coulométrie. Les densités de charge ont été déduites des densités moyennes en utilisant la loi de Faraday et les densités des éléments étudiés, Zn (7.2 g.cm^{-3}) et Sn (7.4 g.cm^{-3}) :

$$e = \frac{i t M}{z F \rho A} = \frac{Q M}{z F \rho A} \quad (\text{III.8})$$

Où : e est l'épaisseur du revêtement, i est la densité de courant de placage, A est la surface, Q est la densité de charge en Coulomb, F est la constante de Faraday = 96500 C, ρ est la densité de l'alliage (moyenne) et M est la masse molaire moyenne d'alliage (65.38 g.mol^{-1} pour Zn et $118.71 \text{ g.mol}^{-1}$ pour Sn).

Il est clair que tous les transitoires présentent une forme typique d'un processus de nucléation avec une croissance tridimensionnelle (3D). Ces transitions $i = f(t)$ sont caractérisées par une augmentation rapide de la densité de courant à des temps très courts (zone 2), indiquant que la réaction de réduction est contrôlée par le processus de transfert de charge. Ensuite, une diminution de la densité de courant donnant un maximum, a tendance à atteindre un état stationnaire (zone 3), montrant que la réduction des espèces Zn^{2+} et Sn^{2+} est sous contrôle diffusionnel.

Les courbes courant-temps se caractérisent par une forte décroissance du courant correspond à la charge de la double couche, suivi d'une augmentation du courant liée à la formation et à la croissance des noyaux Zn-Sn jusqu'à un maximum du courant i_{max} , est atteint à un instant t_{max} , on remarque que la densité du courant lors de la déposition de l'alliage Zn-Sn atteint son maximum plus rapide que lors de la déposition du Zn ou Sn seuls. Ceci signifie que le potentiel appliqué lors de la déposition de l'alliage granulaire Zn-Sn agit sur la vitesse de nucléation en augmentant l'apport des espèces vers les sites actifs (recouvrement de la surface d'acier par une couche du Sn).

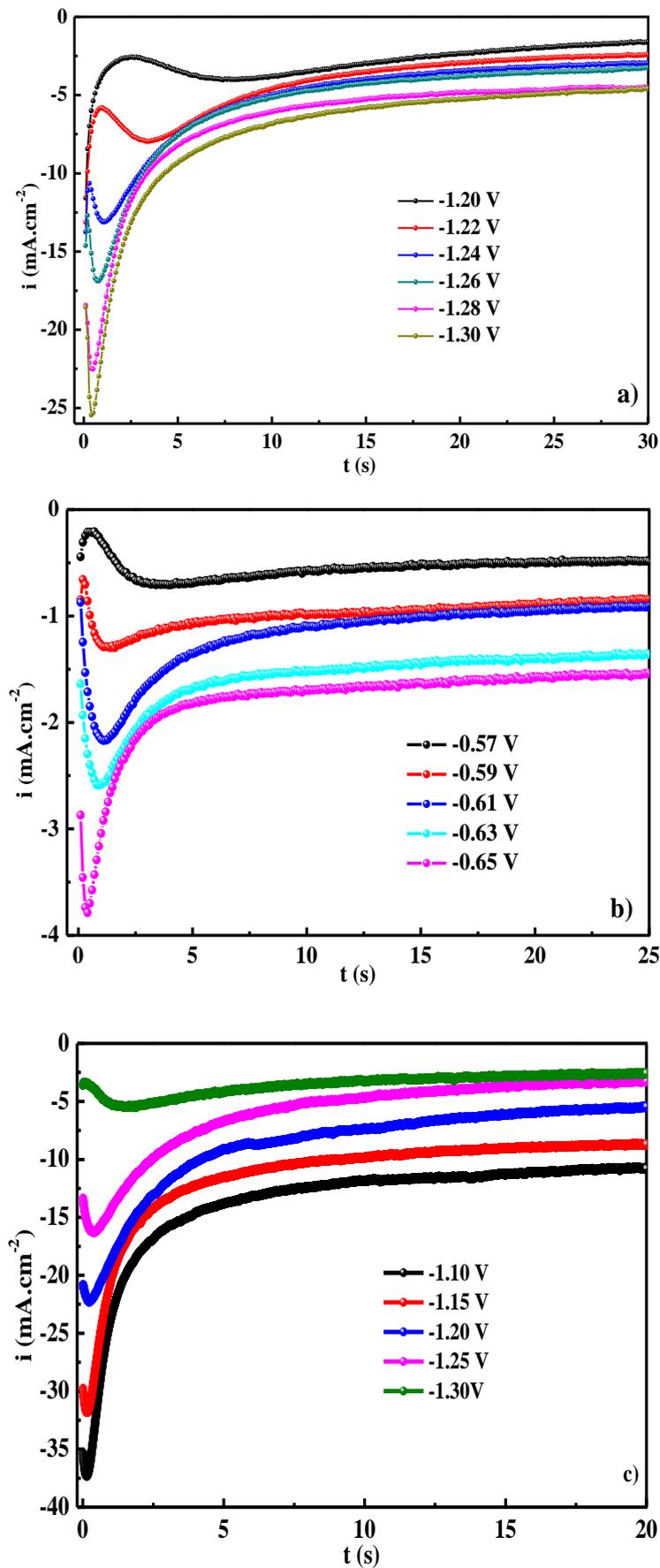


Figure III.9 : Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de : a) Zn, b) Sn et c) alliage Zn-Sn sur la surface de l'acier à différents potentiels appliqués à pH = 3.5.

Les courbes montrent que le courant i_{max} augmente alors que le temps t_{max} diminue avec l'augmentation du potentiel de déposition vers des valeurs plus cathodiques. Ceci peut être expliqué par la diminution du temps nécessaire pour que la couche de diffusion s'établisse, grâce à une augmentation de la densité de nucléation [24]. 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 Zn et Sn. Les résultats obtenus montrent qu'en augmentant le potentiel cathodique appliqué, le courant de transition i_{max} augmente mais le temps de transition t_{max} diminue. Cela implique que l'accélération des phénomènes d'électrocrystallisation 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 [23].

Tableau III.2 : Valeurs des potentiels imposés, des courants i_{max} et des temps t_{max} pour Zn, Sn et Zn-Sn.

Système	-E (V/ECS)	$-i_{max}$ (mA.cm⁻²)	t_{max} (s)
Zn (0.05 M)	1.2	5.33	8.03
	1.22	8.59	4.51
	1.24	13.09	2.13
	1.26	16.87	1.75
	1.28	22.49	0.69
	1.3	25.37	0.41
Sn (0.01 M)	0.57	0.71	3.77
	0.59	1.29	1.59
	0.61	2.14	1.03
	0.63	2.75	0.83
	0.65	3.78	0.39
Zn-Sn (0.05-0.01 M)	1.1	5.43	1.49
	1.15	16.28	0.41
	1.2	22.26	0.23
	1.25	31.76	0.16
	1.3	37.28	0.12

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

III.3.2 Etude de nucléation et croissance

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. 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.

La comparaison des courbes courant-temps précédentes normalisées avec les courbes théoriques de nucléation progressive et de nucléation instantanée selon le modèle théorique de Scharifker-Hills [19] est présentée sur la figure III.10 pour 2D et la figure III.11 pour 3D. Cette partie est consacrée donc aux processus de nucléation lors de l'électrodéposition du Zn, Sn et Zn-Sn, par l'utilisation des modèles théoriques de Scharifker-Hills [19]. Les points expérimentaux normalisés par rapport à i_{max} et t_{max} sont présentés sur les figures III.10 a, b et c comparés aux modèles standards.

La relation entre le courant et le temps (§ Equations I.11 et I.12) est donnée par les équations suivantes (2D) (§ Equations III.9 et III.10) :

- Pour une nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right) = \frac{t}{t_{max}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2 - 1\right)\right] \quad (III.9)$$

- Pour une nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right) = \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2 \exp\left[-\frac{2}{3}\left(\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^3 - 1\right)\right] \quad (III.10)$$

Les courbes transitoires obtenues ont tout d'abord été comparées aux courbes théoriques de la nucléation bidimensionnelle 2D (§ Figure III.10 a, b et c). Les tracés expérimentaux s'éloignent fortement des courbes théoriques, lors de l'électrodéposition du Zn, Sn et l'alliage Zn-Sn. Cette observation révélant pour nous que les trois systèmes (Zn, Sn et de l'alliage Zn-Sn) ne faisant pas intervenir une nucléation de type 2D. Par contre, une comparaison des courbes transitoires avec les courbes de nucléation tridimensionnelle 3D a donc été réalisée (§ Figure III.11).

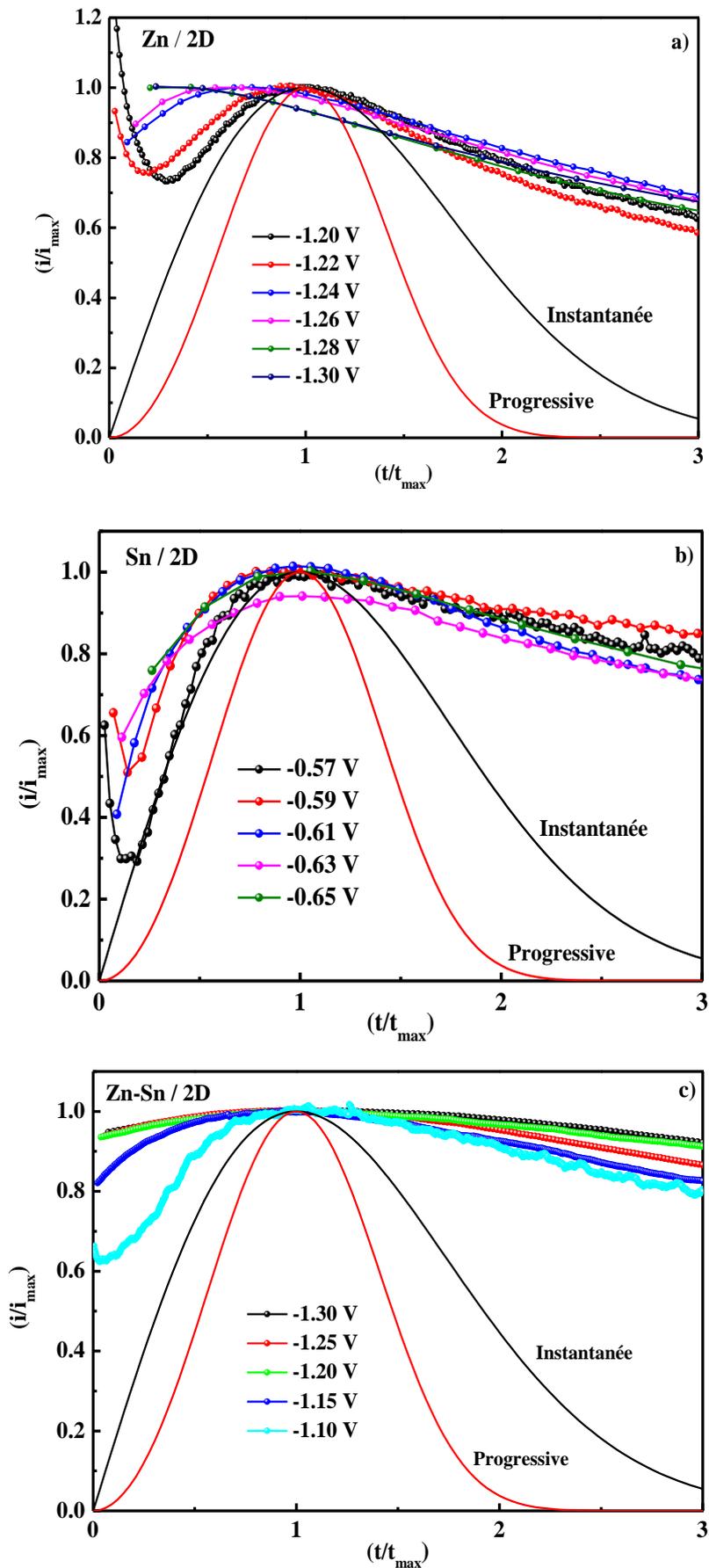


Figure III.10 : Transitoires du courant normalisés i/i_{max} en fonction de t/t_{max} (nucléation 2D) lors de l'électrodeposition de : a) Zn, b) Sn et c) Zn-Sn sur l'acier à différents potentiels appliqués.

Afin de savoir le type de nucléation, il est commode de mettre les équations des transitoires $i = f(t)$ sous une forme adimensionnelle, données précédemment mentionné au chapitre I (§ Equations I.13 et I.14), l'étude de l'évolution du courant en fonction du temps, après application de différents potentiels, permet d'accéder à des informations de nucléation et de croissance d'un film en milieu liquide.

- Pour une nucléation instantanée :

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

- Pour une nucléation progressive :

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

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. 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 l'étain et l'alliage Zn-Sn (§ Figure III.11.b et c) adopte une nucléation instantanée alors que le zinc (§ Figure III.11.a) adopte une nucléation progressive (-1.2 et -1.22 V/ECS) et lorsqu'on augmente le potentiel cathodique (-1.24 à -1.3 V/ECS), on observe que les données expérimentales ne correspondent ni au modèle progressive ni au modèle instantanée, bien qu'il y ait une indication pour une nucléation instantanée (Zn). 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 [25].

La figure III.11 montre également que toutes les courbes expérimentales divergentes 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 [26,27]. 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.

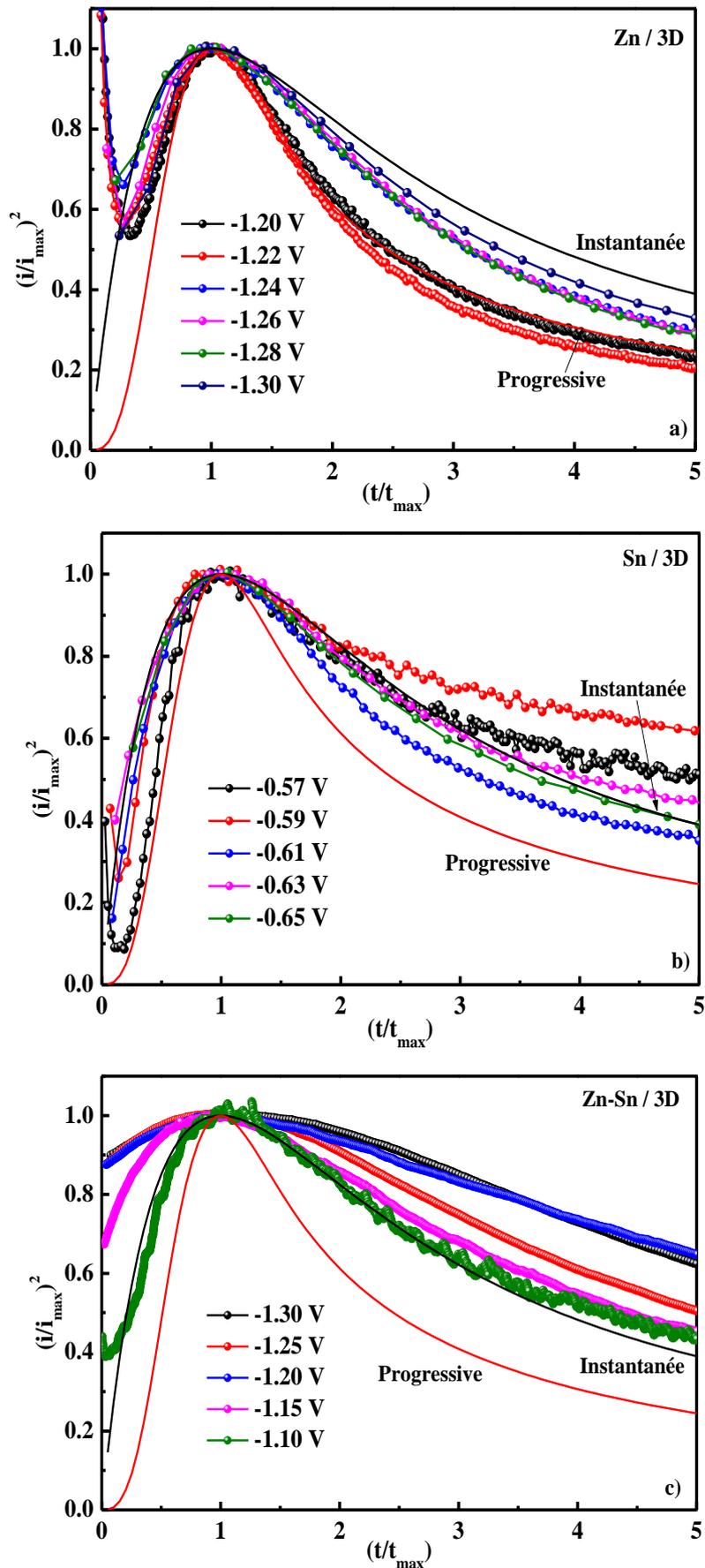


Figure III.11 : Transitoires du courant normalisés $(i/i_{max})^2 = f(t/t_{max})$ (nucléation 3D) lors de l'électrodeposition de : a) Zn, b) Sn et c) Zn-Sn sur l'acier à différents potentiels appliqués.

III.4 Caractérisation physico-chimique des codépôts (*ex-situ*)

III.4.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Après l'électrodeposition de nos dépôts, les échantillons sont caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), la figure III.12 montre des micrographes des dépôts Zn-Sn obtenus pour différents potentiels de déposition à différentes agrandissement obtenues lors de l'électrodeposition de l'alliage Zn-Sn. Nous venons de montrer que la teneur en Zn dans le dépôt d'alliage Zn-Sn en mode potentiostatique dépend des conditions d'électrolyse notamment le potentiel appliqué (EDX). Il est donc important d'observer la morphologie de nos dépôts et d'examiner les modifications engendrées par le potentiel. Pour observer cette modification nous avons utilisé la technique de microscopie électronique à balayage (MEB).

La figure III.12 montre que la morphologie du dépôt change significativement avec le potentiel de dépôt. A une valeur de -1.1 V/ECS (§ Figure III.12.a), les dépôts forment un revêtement uniforme, homogène et la présence de petits grains avec une forme granulaire fine correspondant au film de Zn-Sn (riche en Sn).

À des potentiels de dépôt plus négatifs (-1.2 et -1.3 V/ECS), la morphologie de la surface a complètement changé par rapport au dépôt obtenu à un potentiel de -1.1 V/ECS. Sur les deux images (§ Figure III.12.b et c), on peut voir que les couches couvrent complètement le substrat et aucune fissure ne se forme et les cristallites formés leurs tailles sont relativement grandes avec des trous résultant de la réaction de dégagement d'hydrogène qui accompagne souvent les processus d'électrodeposition à partir de solutions aqueuses [28]. Le dégagement d'hydrogène augmente en présence du taux élevé du Zn par rapport au Sn.

A partir de ces observations morphologiques relevées sur les images MEB, on déduit l'augmentation de la teneur en zinc dans le film de l'alliage Zn-Sn en fonction du potentiel cathodique Cette augmentation conduit à une surface homogène avec taille des grains plus grands.

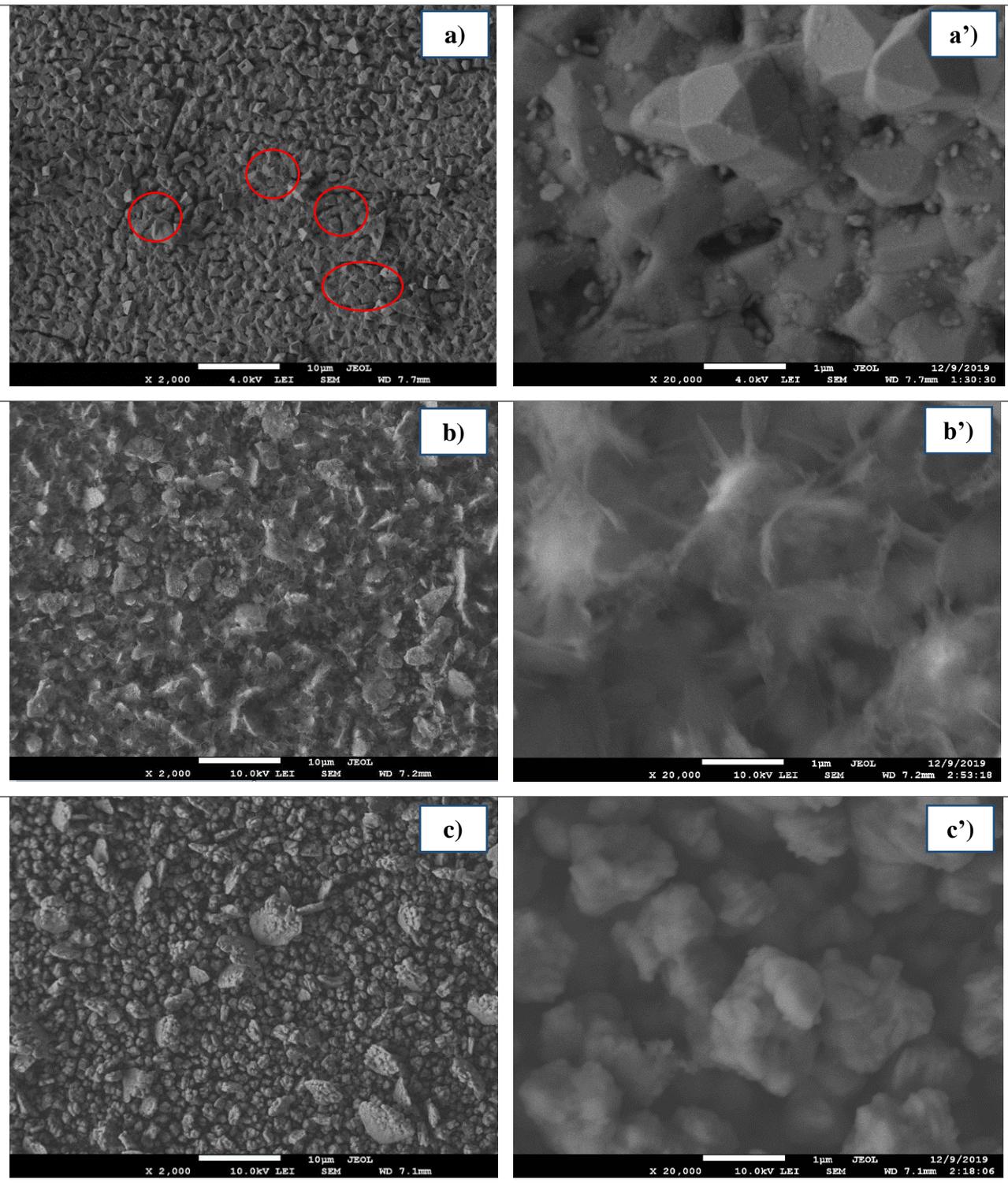


Figure III.12 : Images MEB de la surface d'alliage Zn-Sn électrodéposés à partir des différents potentiels de déposition, a) -1.1 V, b) -1.2 V et c) -1.3 V.

III.4.2 Analyse élémentaire par énergie dispersive de rayons X (EDX)

L'analyse élémentaire par des rayons X (EDX) des éléments métalliques constituant les dépôts élaborés a été effectuée à l'aide d'un spectromètre couplé au microscope électronique à balayage (MEB). La figure III.13 (a, b et c) montre des spectres EDX des trois échantillons

obtenus à partir des différents potentiels de déposition -1.1, -1.2 et -1.3 V/ECS et son effet sur la composition de les codépôts (§ Figure III.14).

De même, nous pouvons voir que certains grains de grande taille sont distribués de manière irrégulière sur les dépôts d'étain (cercles rouges (§ Figure III.14.a)), ce qui peut être dû à la formation des premiers grains de zinc à ce potentiel. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse EDX (§ Figure III.14.a), dans laquelle on a constaté que la quantité de Sn est de 90 % wt, alors que le Zn est de 10 % wt ($Zn_{10}Sn_{90}$). Ceci confirme bien les résultats de l'effet de la limite cathodique (borne) sur la voltampérométrie cyclique (§ Figure III.7), où on a trouvé un seul pic anodique à un potentiel de -1.1 V/ECS, ce pic est caractéristique d'un alliage riche en Sn ($Zn_{10}Sn_{90}$). Pour les limites cathodiques de -1.15 à -1.3 V/ECS, on a trouvé des pics caractéristiques de Zn et du Sn caractéristique d'un alliage riche en Zn dans le film ($Zn_{76}Sn_{24}$). La cartographie EDX montre la distribution et la présence de chaque élément sur la surface du revêtement Zn-Sn.

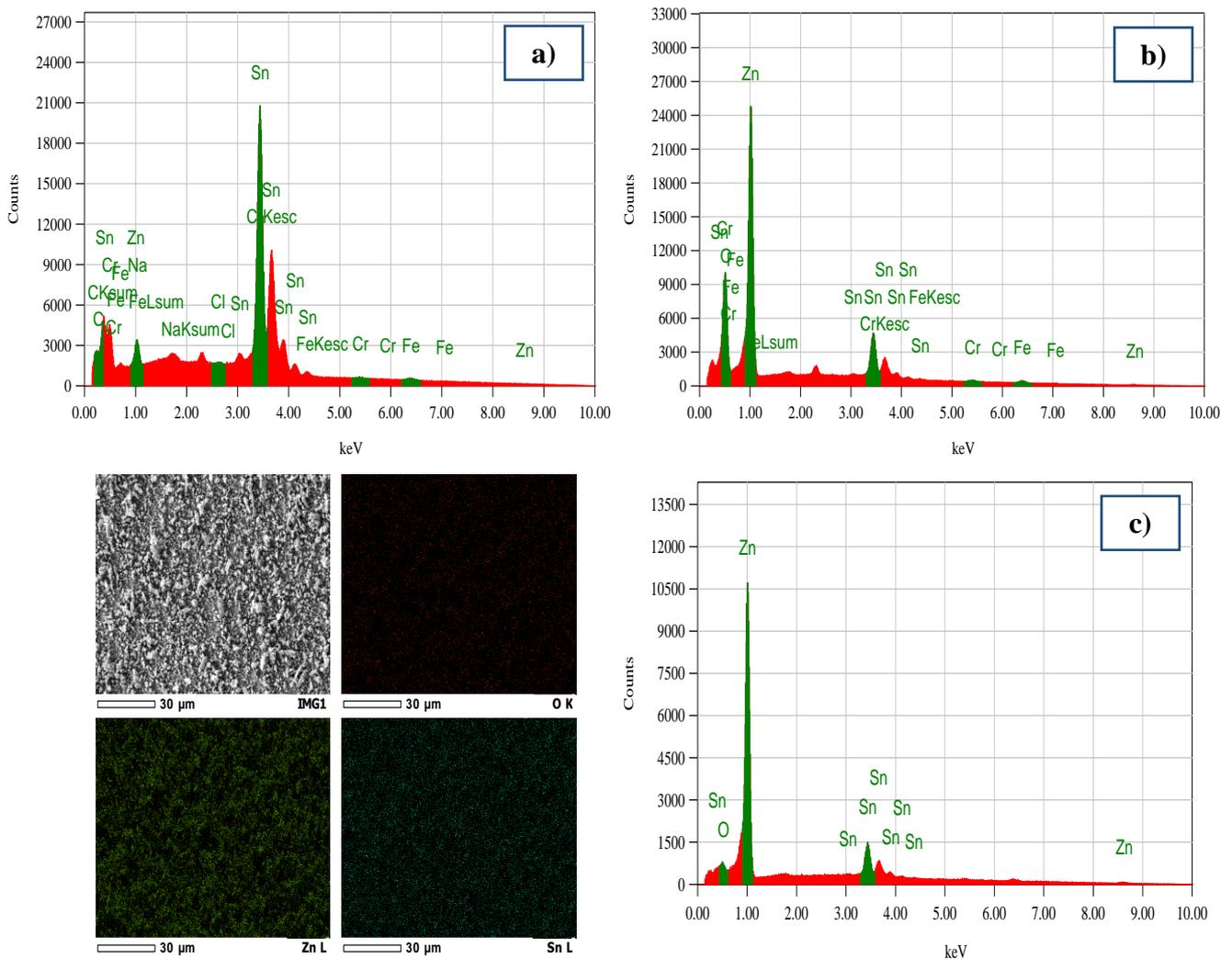


Figure III.13 : Spectres d'analyse EDX pour les échantillons a) -1.1 V, b) -1.2 V et c) -1.3 V et image montre localisation des éléments, pour le potentiel de déposition de -1.3 V/ECS.

L'augmentation du potentiel de dépôt de -1.1 à -1.3 V/ECS conduit à une augmentation de la teneur en Zn de 9.9 à 76.4 wt % dans l'alliage (de Zn₁₀Sn₉₀ à Zn₇₆Sn₂₄), tandis que la quantité de Sn diminue de 89.7 à 22.6 wt %, cette composition (§ Tableau III.3) peut être expliquée par une codéposition normale qui confirme l'hypothèse de Brenner [7]. On note aussi que l'oxygène marque sa présence dans ces dépôts avec des faibles pourcentages, ceci est dû la formation d'une couche d'hydroxyde de zinc Zn(OH)₂ lors du contact du dépôt avec l'oxygène de l'air et formation de l'oxyde de zinc selon l'équation III.17. On note aussi que l'oxygène marque sa présence dans ces dépôts avec des faibles pourcentages.

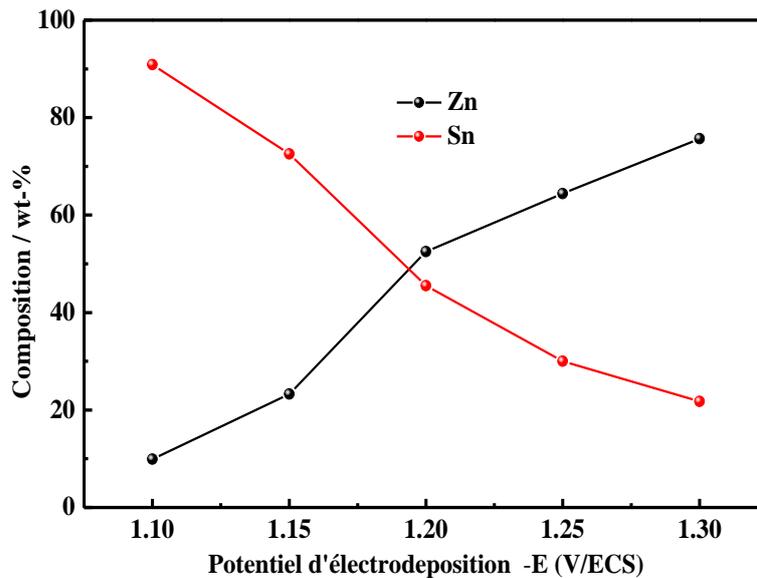


Figure III.14 : Pourcentages massiques de zinc et d'étain, en fonction du potentiel appliqué dans les dépôts analysés.

La composition d'étain dans les dépôts Zn-Sn analysé par EDX par rapport au potentiel de déposition est portée sur la Figure III.14. On constate que la quantité de Sn dans le dépôt augmente avec le déplacement du potentiel de déposition vers le côté anodique (-1.3 à -1.1 V/ECS).

III.4.3 Analyse structurale par les rayons X (DRX)

La figure III.15 rassemble les spectres DRX réalisés sur des dépôts Zn-Sn obtenues à différents potentiels de déposition. L'observation de l'ensemble des pics de diffraction indique que les films de l'alliage Zn-Sn ont une structure cristalline mixte composée majoritairement d'une phase tétragonal β (tc) de Sn et d'une phase hexagonale (hc) de Zn. La comparaison de ces diagrammes de diffraction révèle une variation de la position angulaire du pic le plus intense (la phase la plus dense) quand le potentiel de la déposition change. Ce changement est lié directement à la variation de la composition des dépôts. L'analyse par DRX a été utilisée pour

identifier les phases cristallines et l'orientation des pics du dépôt. La Figure III.15 montre les diagrammes DRX du Zn-Sn préparé sur des substrats en acier à partir d'électrolytes Zn (0.05 M) et Sn (0.01 M) à différents potentiels de dépôt (-1.1 à -1.3 V/ECS). L'électrode d'acier est désignée par une étoile.

Selon le diagramme de phase d'équilibre Zn-Sn [29], Zn et Sn ont une très faible solubilité mutuelle, donc le système Zn-Sn n'est pas miscible, ce qui conduit à la formation d'un mélange Zn-Sn à température ambiante au lieu d'un composé monophasé [29]. Tous les diagrammes DRX du film mince de Zn-Sn ont montré les plans hc (002), (100), (101), (102), (013), (110), (112) et (201) pour le Zn hexagonal compact (JCPDS 04-0831) et les plans tc (200), (101), (211), (301), (112), (400), (321), (420), (411), (312) et (501) pour le Sn tétragonal compact β -Sn (JCPDS 04-0673). Lorsque le potentiel de dépôt a augmenté, aucune nouvelle phase n'a été observée, et aucun déplacement spécifique n'a été remarqué dans les diagrammes DRX des dépôts de Zn-Sn [30].

Comme on peut le voir sur la figure III.15, les phases Zn et Sn ont une intensité de rayons X plus forte pour les plans tc (101) et (200) à le potentiel de -1.1 V ($Zn_{10}Sn_{90}$). Alors que le potentiel de dépôt varie de -1.1 à -1.3 V, l'intensité du pic de Sn tc (101) diminue en raison de la réduction progressive de la quantité de Sn dans l'alliage ($Zn_{76}Sn_{24}$).

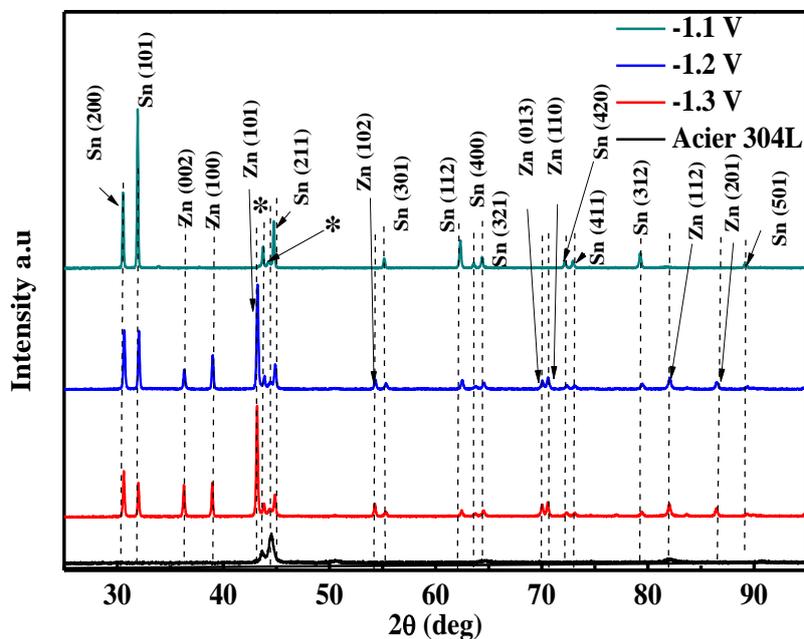


Figure III.15 : Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de l'alliage Zn-Sn électrodéposé sur des substrats d'acier à différents potentiels de réduction (0.05 M de Zn et 0.01 M de Sn).

D'autre part, il apparaît clairement que l'intensité de Sn (200 et 101) devient plus faible lorsque le potentiel de déposition augmente. Cela est probablement dû à une augmentation de la

teneur en Zn dans le film à des potentiels de déposition plus négative comme on le voit dans les données (composition) de la dispersion par des rayons X (EDX) dans le tableau III.3. D'autre part, une proportion croissante de Zn avec un potentiel appliqué a été trouvée.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III.13})$$

Le rayonnement est produit par une anticathode de cuivre $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$). Les paramètres de diffraction des rayons X (la taille des grains) relatifs aux dépôts Zn-Sn obtenus à partir des potentiels de déposition à pH = 3.5, sont représentés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Paramètres dérivés et composition de diffractogrammes de RX des dépôts Zn-Sn obtenues à partir de différents potentiels de déposition (-1.1 à -1.3 V/ECS).

Potentiel de déposition	Composition (%)	Plans hkl	2 θ (°)	β (°)	D (nm)
-1.30 V	Zn ₇₆ Sn ₂₄	Sn tc (200)	30.60	0.162	52.95
		Zn hc (002)	36.20	0.147	59.41
-1.25 V	Zn ₆₄ Sn ₃₆	Sn tc (200)	30.68	0.164	52.60
		Zn hc (002)	36.45	0.153	57.12
-1.20 V	Zn ₅₂ Sn ₄₈	Sn tc (200)	30.67	0.177	48.56
		Zn hc (002)	36.52	0.162	53.96
-1.15 V	Zn ₂₃ Sn ₇₇	Sn tc (200)	30.56	0.184	46.73
		Zn hc (002)	36.38	0.177	49.36
-1.10 V	Zn ₁₀ Sn ₉₀	Sn tc (200)	30.54	0.187	45.83
		Zn hc (002)	36.14	0.192	45.48

La figure III.16 représente les diffractogrammes correspondant aux échantillons d'alliages de Zn-Sn avec plusieurs concentrations d'étain. L'ensemble des spectres indiquent principalement la présence de cinq pics qui sont lié aux réflexions des alliages Zn-Sn, riches en zinc dont ses plans hc (002), (100) et (101) correspondent aux réflexions de zinc hexagonal (JCPDS 04-0831) et riche en étain tc (200) et (101) pour le Sn tétragonal β -Sn (JCPDS 04-0673).

Comme on peut le voir sur la figure III.16, les phases de Sn ont une intensité de rayons X plus forte pour les plans tc (101) avec l'augmentation de $[\text{Sn}^{+2}]$ dans le bain. Alors que l'intensité des pics de Zn hc (101), (002) et (100) diminue en raison de la réduction progressive de la quantité de Zn dans l'alliage à partir d'une solution équimolaire en chlorure de Zn et de Sn (0.05 M).

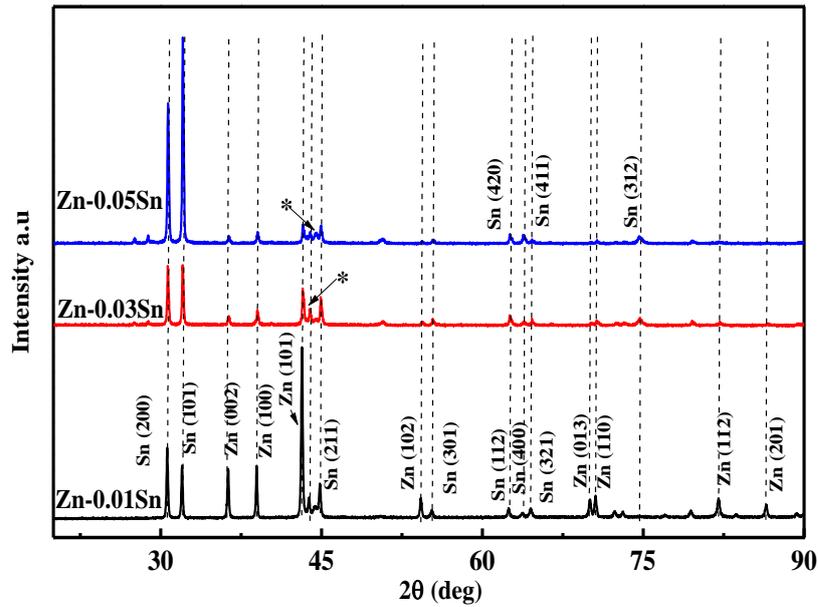


Figure III.16 : Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de l’alliage Zn-Sn électrodéposé sur des substrats d’acier de différents concentration de Sn (0.01, 0.03 et 0.05 M) pour -1.3 V.

III.4.4 Dissolution anodique (ALSV)

La dissolution anodique est une technique électrochimique qui donne une estimation convenable des courants partiels des éléments déposés, des phases et des compositions chimiques, des propriétés d’équilibre de plusieurs phases et de rendement en courant [30,31].

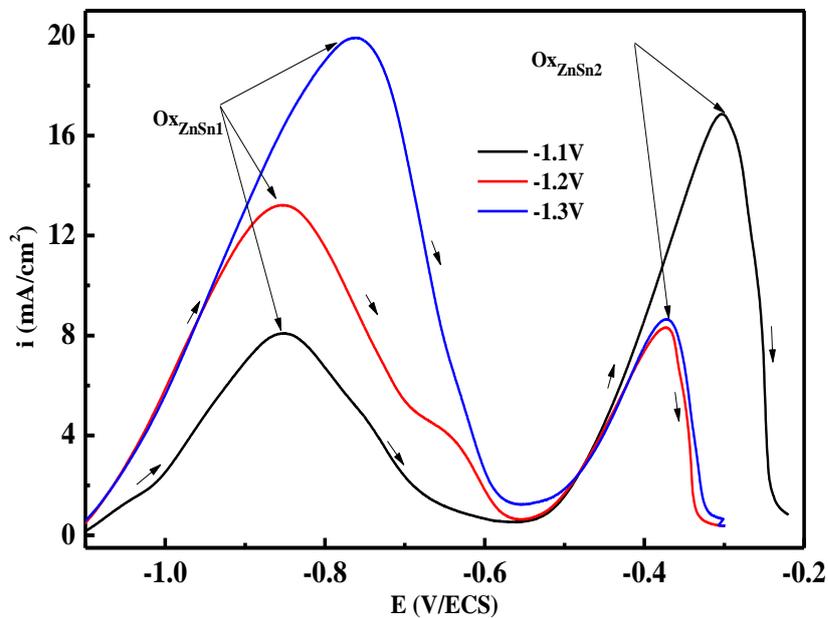


Figure III.17 : Courbes de dissolution anodiques des dépôts Zn-Sn obtenus à différents potentiels de déposition, dans une solution de Na_2SO_4 (1 M) et H_3BO_3 (0.4 M), $v_b = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les courbes de dissolution anodique (§ Figure III.17) des dépôts sont effectuées dans une solution de l’électrolyte support (1 M Na_2SO_4 + 0.4 M H_3BO_3) en absence des ions Zn^{2+} et Sn^{2+} ,

dans un domaine du potentiel allant de -1.5 jusqu'à 0 V à une vitesse de balayage $v_b = 5 \text{ mV.s}^{-1}$. Les voltampérogrammes anodiques à balayage linéaire enregistrés pendant la dissolution du dépôt Zn-Sn, montrent les différentes structures de phase de l'alliage obtenu à différents potentiels de dépôt de -1.1 à -1.3 V/ECS.

Les courbes de la figure III.17 montrent deux pics d'oxydation, lorsque le potentiel de dépôt est égal à -1.1 V/ECS, le premier pic situé à -0.85 V/ECS est attribué à la dissolution de Zn et le second correspond à la dissolution de Sn à -0.30 V/ECS. Lorsque le potentiel de dépôt augmente de -1.1 à -1.3 V/ECS, les potentiels des deux pics de dissolution ont été déplacés légèrement vers des potentiels positifs, ce qui indique que la résistance à la corrosion de l'alliage Zn-Sn est améliorée [32]. De plus, l'augmentation de la densité de courant anodique indique que lorsque le potentiel de la cathode augmente (de -1.1 à -1.3 V), la teneur en composants de l'alliage riche en Zn ($\text{Zn}_{76}\text{Sn}_{24}$) [33]. Quand on impose un potentiel plus positif (-1.1 V/ECS), on remarque que la densité de courant anodique du pic de Sn augmente autrement dit que l'électrodéposition de Sn sera favorisée par rapport au Zn ($\text{Zn}_{10}\text{Sn}_{90}$) et vis-versa l'électrodéposition de Zn est favorisée par rapport au Sn, si on impose un potentiel plus négatif (-1.3 V/ECS).

III.5 Etude de la résistance à la corrosion des alliages Zn-Sn

III.4.1 Evolution du potentiel de corrosion en circuit ouvert en fonction du temps (OCP)

Le potentiel de corrosion est une indication importante de l'activité des dépôts d'alliages dans l'environnement corrosif. L'évolution du potentiel en circuit ouvert (E_{corr}) des alliages Zn-Sn en fonction du temps en milieu chloruré résulte des réactions qui se déroulent à l'interface matrice métallique/solution.

La mesure de l'OCP est une technique efficace pour étudier le comportement de corrosion des alliages [34,35], car il est bien connu que l'OCP mesuré dans l'électrolyte est le potentiel d'équilibre des réactions cathodiques et anodiques et peut être identifié comme le potentiel de corrosion libre de l'échantillon.

Après l'électrodéposition de films minces de Zn-Sn sur l'électrode en acier, les échantillons ont été immergés dans une solution de NaCl à 3.5 % en poids et le potentiel de circuit ouvert E_{OCP} (potentiel de corrosion E_{corr}) a été enregistré (§ Figure III.18). Les courbes correspondantes à l'acier, zinc (-1.3 V/ECS) et Zn-Sn obtenus à différents potentiels de déposition (-1.3 à -1.1 V/ECS) montrent des potentiels stables pendant une heure d'immersion.

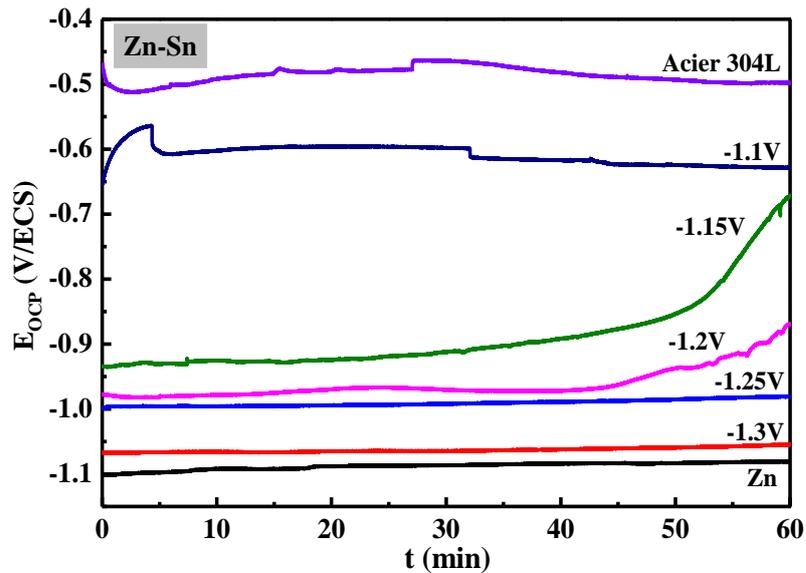


Figure III.18 : Evolution du potentiel E_{OCP} des dépôts Zn-Sn en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3.5 %, pour différents potentiels de dépôt (-1.1 à -1.3 V/ECS).

Dans les mêmes conditions, le potentiel de corrosion de tous les échantillons est plus négatif que celui du substrat en acier de type 304L (-0.49 V/ECS), ce qui est similaire aux observations de plusieurs auteurs [36,37].

Cela signifie que les revêtements Zn-Sn électrodéposés peuvent fournir une protection par anode sacrificielle pour le substrat en acier [38]. En outre, lorsque le potentiel de dépôt augmente de -1.1 à -1.3 V/ECS, la valeur OCP croît de -0.6 à -1.06 V/ECS, ce qui peut être dû à l'augmentation de Zn dans le revêtement Zn-Sn. Les échantillons élaborés à -1.2 et à -1.1 V/ECS sont riches en étain et dont les potentiels E_{corr} évoluent vers celui de l'étain et offre une meilleure et plus longue protection du substrat.

III.5.2 Courbe de polarisation (Tafel)

La technique de polarisation potentiodynamique a été utilisée pour étudier le comportement électrochimique des revêtements dans une solution de NaCl à 3.5 % en poids à température ambiante, sachant que les courbes de Tafel ont été tracées après les expériences OCP. La figure III.19, montre que les potentiels de corrosion, des revêtements Zn-Sn se déplacent de - 0.62 à -1.07 V/ECS quand le potentiel appliqué augmente de -1.1 à -1.3 V/ECS. Ceci montre clairement qu'une augmentation de la teneur en Zn dans l'alliage conduit à une protection par anode sacrificielle.

Il est évident d'après les résultats, présentés dans le tableau III.4 que le potentiel de corrosion des dépôts de Zn-Sn dépend de la composition de l'alliage. Une étude similaire a été réalisée par Fashu et al, sur l'alliage Zn-Sn en milieu chloruré, élaborer à partir d'un solvant

eutectique à base de chlorure de choline, a montré que la résistance à la corrosion est améliorée par l'augmentation de la teneur en Sn dans l'alliage [37].

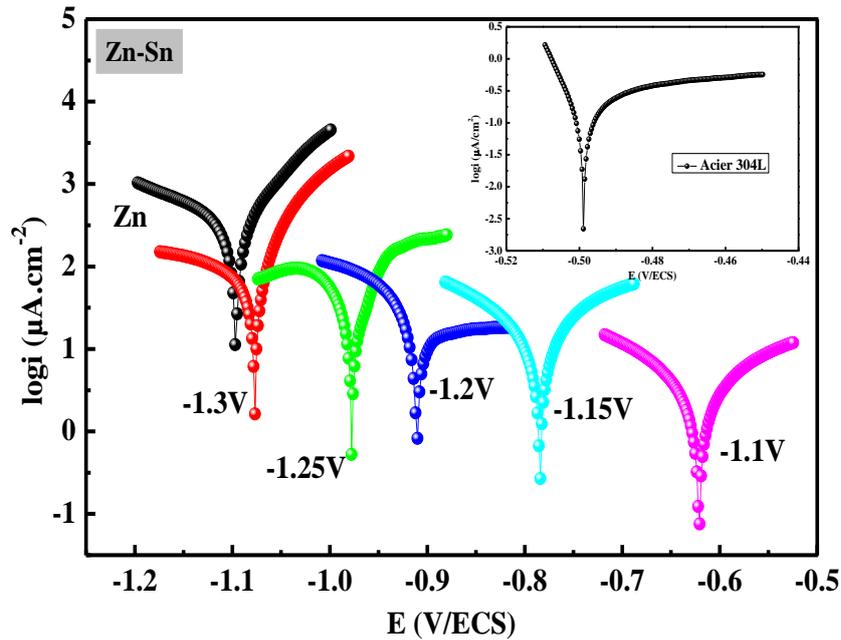


Figure III.19 : Courbes de Tafel pour les dépôts obtenus à partir des dépôts Zn et Zn-Sn, dans un milieu NaCl 3.5 % après une heure d'immersion, pour différents potentiels de déposition (-1.3 à -1.1 V/ECS).

Il est clair que le courant et la vitesse de corrosion décroît avec la diminution de la teneur en zinc ceci conduit à l'amélioration de la résistance à la corrosion. Les paramètres électrochimiques tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), la résistance de polarisation (R_p) et les valeurs de vitesse de corrosion sont résumés dans le tableau III.4. Le potentiel de corrosion E_{corr} et la densité du courant de corrosion i_{corr} sont obtenues par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel et la résistance de polarisation par la relation de Stern-Geary, l'équation III.14 [39] :

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{i_{\text{corr}}} \quad (\text{III.14})$$

Où : β_a et β_c sont les pentes de Tafel anodique et cathodique respectivement, extraites des courbes de polarisation potentiodynamique.

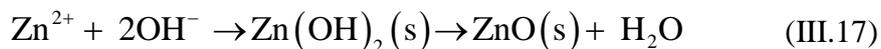
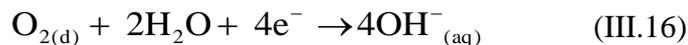
Le tableau III.4 montre que les revêtements d'alliage Zn-Sn avec une teneur en Sn plus élevée à un potentiel de -1.1 V/ECS présente E_{corr} plus noble et une vitesse de corrosion plus faible alors une résistance à la corrosion plus élevée. A partir de ces valeurs, on constate que la densité de courant de corrosion (i_{corr}) diminue avec la décroissance de la teneur en zinc dans les dépôts ; ce qui implique une augmentation de la teneur en étain, ce résultat est confirmé par les courbes de dissolution anodiques des dépôts Zn-Sn (§ Chapitre III.3.4).

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

Système	Acier	Zn (-1.3 V/ECS)	Zn-Sn				
			-1.3 (V/ECS)	-1.25 (V/ECS)	-1.2 (V/ECS)	-1.15 (V/ECS)	-1.1 (V/ECS)
E_{corr} (mV/ECS)	-498	-1096	-1070	-972	-912	-784	-620
i_{corr} (μ A/cm ²)	1.66	112.4	98.3	83.6	34.3	14.57	5.9
R_p (K Ω .cm ²)	14	0.18	0.22	0.44	1.38	2.54	7.38
v_{corr} (μ m/An)	30.42	978.5	749.3	635.2	395.2	173.2	95.9

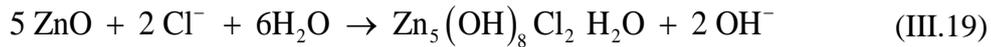
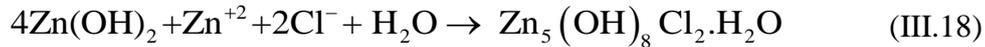
A partir de ces résultats, nous suggérons que la résistance à la corrosion des alliages déposés est corrélée à plusieurs facteurs importants tels que la composition chimique, la composition des phases, la texture ou l'orientation préférentielle, la taille des grains, les contraintes résiduelles, les défauts (porosité), la morphologie de la surface et la rugosité. L'étain étant un élément plus actif que le zinc, on s'attend à ce que l'activité électrochimique des alliages Zn-Sn (solutions solides) soit supérieure à celle du Zn pur, et qu'elle soit augmentée avec la teneur en étain dans le dépôt [40,41].

De par son caractère sacrificiel, le zinc a tendance à s'oxyder à la place de l'acier lorsqu'il est utilisé en tant que revêtement. Ainsi, l'amélioration obtenue dans la résistance à la corrosion du dépôt d'alliage Zn-Sn peut être expliquée par la présence de Sn, ce qui est cohérent avec une autre étude [33], lorsque le Zn-Sn est corrodé, le Zn commence à se dissoudre selon les équations III.15 à 17 suivantes [38] :



La réduction de l'oxygène dissout (§ Equation III.16) conduit à la formation de films protecteurs adhérents d'hydroxydes très stables Zn(OH₂)(s) et d'oxydes ZnO(s). Les ions chlorure migrent vers les sites anodiques, le zinc se dissout préférentiellement au début du processus de corrosion, fournissant une protection galvanique à l'acier. Cela conduit toutefois à un enrichissement de l'alliage Zn-Sn en composant plus noble (dézincification). Ce revêtement nouvellement formé agit comme une couche barrière protectrice, ce qui réduit la vitesse de corrosion [42]. Short et al [43] ont confirmé ce mécanisme pour les alliages Zn-Co contenant 1-10% de Co.

La réaction de l'ion métallique Zn^{+2} avec Cl^- conduit à la formation de l'hydroxychlorure de zinc (ZHC), résultant en la formation de Zinc hydroxyhydrochlorique ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$) selon les équations (III.18) ou (III.19) [43,44], en limitant la dissolution de l'alliage, pour une baisse significative de sa vitesse de corrosion (§ Figure III.19), améliorant ainsi les caractéristiques de protection [46].



III.5.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Une étude par spectroscopie d'impédance (SIE) a été effectuée sur différents dépôts élaborés à partir des différents potentiels de déposition (-1.3 à -1.1 V/ECS), après immersion pendant une heure (1 h) dans un milieu chloruré en NaCl 3.5 % en poids à température ambiante. Les diagrammes de Nyquist tracés dans le domaine de fréquence de 50 KHz à 10 mHz sont présentés sur la figure III.20.

La mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est utilisée pour évaluer les caractéristiques du processus électrochimique se produisant à l'interface électrode/solution dans les solutions corrosives [47]. Le comportement de corrosion des revêtements Zn-Sn déposés par électrolyse à différents potentiels appliqués a été évalué à l'aide de l'SIE. Pour les diagrammes de Nyquist, les courbes de tous les dépôts ont une même forme et nous montre des demi-cercles capacitifs aplatis. Il a été rapporté que les déviations de la forme circulaire sont souvent liées à la dispersion de fréquence de l'impédance interfaciale qui se produit en raison de différents facteurs, tels que la rugosité de la surface, les impuretés, les dislocations, les limites de grain et la formation de couches poreuses et dans les homogénats de la surface de l'électrode [48-50].

Le demi-cercle à haute fréquence (HF), est lié à la résistance de solution (R_s) du processus de corrosion et à la capacité double couche (C_{PE}) de l'interface liquide/électrode [51]. Il est alors possible de penser qu'un transfert de charge s'est produit sans transport de masse par dissolution du revêtement. Ceci peut s'expliquer par une dissolution préférentielle du zinc selon le mode de corrosion sélectif des dépôts étain-zinc [19]. De plus, il est clair que le diamètre des demi-cercles croît en augmentant le potentiel appliqué de -1.3 à -1.1 V/ECS alors que la résistance de transfert de charge ou la résistance de polarisation augmente avec les valeurs plus positives du potentiel de déposition.

Ce résultat est lié à l'augmentation de la teneur en Sn dans le dépôt qui est confirmé à partir des spectres EDX et des courbes de dissolution anodique (§ Chapitre III.3.3).

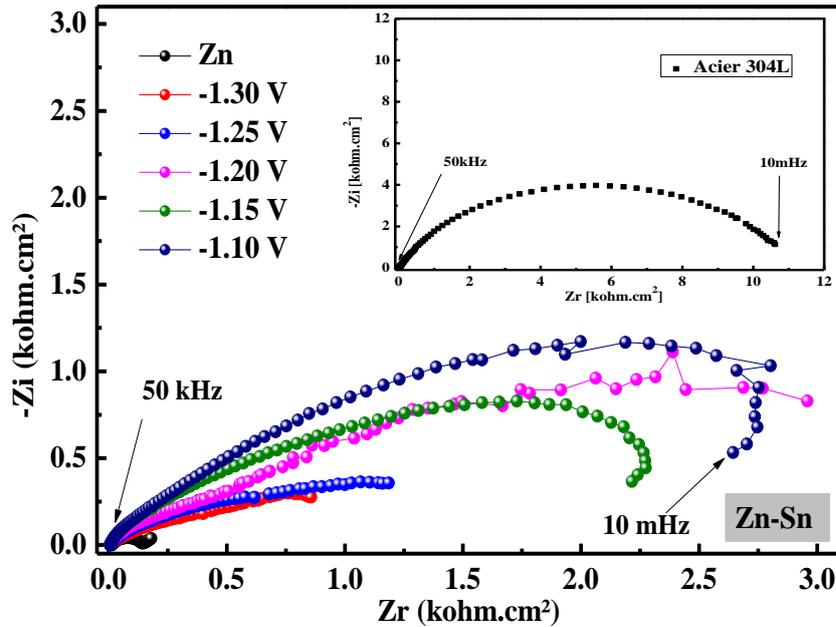


Figure III.20 : Diagrammes de Nyquist des différents dépôts tracés à E_{corr} , pour les dépôts obtenus à partir des différents potentiels de déposition après 1 heure d’immersion dans une solution NaCl 3.5 %.

Les dépôts ayant une résistance à la corrosion plus élevée ont des diamètres de demi-cercles plus grands, la diminution de la valeur de C_{dl} suggère une augmentation de l’épaisseur de la double couche qui protège le métal contre la corrosion [52].

Le circuit électrique équivalent (CEE) proposé pour caractériser l’interface métal/électrolyte et permettant la modélisation des spectres d’impédance est représentés dans la figure III.21. En effet, le circuit est composé de la résistance de l’électrolyte (R_s), la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et élément de phase constante (C_{dl}). Les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir de circuit équivalent sont regroupées dans le tableau III.5.

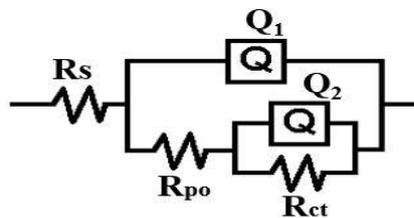


Figure III.21 : Circuit équivalent pour modéliser les spectres d’impédance pour les dépôts Zn-Sn obtenus à partir des différents potentiels de déposition.

Le CEE a été utilisé pour ajuster les résultats SIE, et les valeurs des éléments du circuit équivalent obtenues par simulation à l’aide du logiciel de calcul de régression ZSimpWin, sont représentées dans la Figure III.21 et le Tableau III.5, respectivement. R_s est la résistance de l’électrolyte, R_{ct} est la résistance au transfert de charge se produisant dans la double couche, Q_1

correspondant à la capacité attribuée à la double couche (C_{dl}), R_{po} représente la résistance de la couche poreuse du produit de corrosion et enfin le Q_2 qui concerne le processus de diffusion à travers le film d'oxyde formé sur le métal.

Tableau III.5 : Valeurs de la résistance de polarisation R_p , de la capacité Q (C_{PE}) du double couche et R_s obtenues à partir des diagrammes d'impédance des différents dépôts.

Système	Acier	Zn (-1.3 V/ECS)	Zn-Sn				
			-1.3 (V/ECS)	-1.25 (V/ECS)	-1.2 (V/ECS)	-1.15 (V/ECS)	-1.1 (V/ECS)
R_s ($\Omega.cm^2$)	32.34	8.6	5.94	6.08	6.01	6.26	6.65
R_{ct} ($K\Omega.cm^2$)	10.57	0.14	0.85	1.24	1.71	3.49	4.86
Q_l ($\mu F.cm^{-2}$)	89.3	742.8	517.3	412.1	298.4	214.2	112.2
R_p ($\Omega.cm^2$)	745.8	18.4	44.4	145.3	389.5	514.7	600.1

Le meilleur revêtement avec le module d'impédance maximum a été trouvé pour le revêtement formé à -1.1 V/ECS, ce résultat peut être lié à la plus grande quantité de Sn dans l'alliage Zn-Sn, ce qui confirme les courbes de dissolution anodique et les tracés de Tafel. Les valeurs R_{ct} obtenues par SIE (§ Tableau III.5) sont également en bon accord avec les valeurs R_p obtenues par des études de polarisation linéaire dans une solution de NaCl 3.5 % en poids. Le dépôt Zn-Sn obtenu à -1.1 V/ECS présente la résistance à la corrosion la plus élevée. Les valeurs de résistance à la polarisation obtenues à l'aide de l'analyse SIE étaient extrêmement cohérentes avec la valeur obtenue à l'aide de l'étude de polarisation linéaire, ce qui indique que les deux méthodes peuvent prédire la corrosion de manière fiable [25].

III.6 Conclusion

Il est clair que les revêtements Zn-Sn déposés à partir des divers bains et potentiels appliqués, 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 variation du potentiel de déposition, 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. D'après les résultats obtenus dans ce chapitre, nous concluons que l'échantillon obtenu à partir du potentiel de -1.1 V/ECS présente une meilleure résistance à la corrosion.

Références Bibliographiques :

- [1] Y. Radé, Revêtements métalliques par voie électrolytique, *Techniques de l'Ingénieur*. 10 (1983).
- [2] A. Gomes, M. I. da Silva Pereira, *Electrochim. Acta*. 52 (2006) 863.
- [3] J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan, W: Surface Electrochemistry, *Plenum Press*, New York (1993) 833.
- [4] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, P. C. Searson, *J.Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) 1927.
- [5] M. B. Q. Arganaraz, C. I. Vazquez, G. I. Lacconi, *J. Electroanal. Chem.* 639 (2010) 95.
- [6] L. Huang, F.Z. Yang, S.K. Xu, S.M. Zhou, *Trans. Inst. Met. Finish.* 84 (2004) 47.
- [7] A. Brenner, Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice, second Ed. *Academic Press*, New York, (1963).
- [8] L. H. Mendoza-Huizar, J. Robles, and M. Palomar-Pardavé, *J. Electroanal. Chem.* 545 (2003) 39.
- [9] M. M. Abou-krissha, A. M. abushoffa, *Int. J. Electrchem. Sci.* 2(2007) 418-432.
- [10] S.F. Patil, A. V. Borhade, M. Nath, *Appl. Radiat. Isot.* 45 (1994) 1.
- [11] C. Schonenberger, B. M. I. Van Der Zande, L. G. J. Fokink, M. Henny, C. Schmid, M. Krulger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, U. Staufer, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 5497.
- [12] A. E. Elsherief, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 43-49.
- [13] M. H. Gharahcheshmeh, M.H. Sohi, *Mater. Chem. Phys.* 134 (2012) 1146-1152.
- [14] J. T. Matsushima, F. Trivinho-Strixino, E.C. Pereira, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 1960.
- [15] A.B. Soto, E.M. Arce, M. Palomar-Pardavi, I. Gonzalez, *Electrochim. Acta.* 41 (1996) 2647.
- [16] S. Jaya, T. Prasada Rao, G. Prabhakara Rao, *Electrochim. Acta.* 32 (1987) 1073.
- [17] J. Vaes, J. Fransaer, J. P. Celis, *J. Electrochim. Soc.* 147 (2000) 3718.
- [18] Y. P. Lin, J.R. Selman, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1304.
- [19] B. R. Scharifker, G. J. Hills, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 879.
- [20] L. Huang, F. Z. Yang, S. K. Xu and S. M. Zhou *Trans. IMF.* 84 (2006) 47-51.
- [21] A. J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical methods Fundamentals and Application", *John Wiley & Sons, Inc.* Second edition (2001).
- [22] T. J. Kemp, Southampton Electrochemistry Group, in: Instrumental Methods in Electrochemistry, *Ellis Horwood Ltd*, Chichester, Ed. UK, (1985).
- [23] M. G. Hosseini, H. Ashassi-Sorkhabi, and H.A.Y. Ghiasvand, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2897-2904.
- [24] H. Y. Yang, X. W. Guoa, X. B. Chend, S. H. Wanga, G. H. Wua, W. J. Dinga and N. Birbilise, *Electrochim. Acta* 63 (2012) 131.

- [25] S. Omanovic, M. Metikos-Hukovic, *Thin. Solid. Films.* 458 (2004) 52.
- [26] D. Grujcic, B. Pesie, *Electrochim. Acta.* 29 (2004) 4719.
- [27] S. Floate, M. Hyde. R.C. Compton, *J. Electroanal. Chem.* 523 (2002) 49.
- [28] A. M. Alfantazi, G. Brhaut and U. Erb. *J. Surf. Coat. Technol.* 89 (1997) 239.
- [29] B. D. Cullity, *Element of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA.* 102 (1978).
- [30] V. D. Jovié, R. M. Zejnilovié, A. R. Despié, J. S. Stevanovié, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 511.
- [31] V. O. Jovié, AR. Despié, J.S. Stevanovié, S. Spaié, *Electrochim. Acta.* 34 (1989) 1093
- [32] E. Guausand J. Torrent-Burgués, *J. Electroanal. Chem.* 549 (2003) 25-36.
- [33] S. Dubent, M. De Petris-Wery, M. Saurat, H.F. Ayedi, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2007) 146-152.
- [34] S. Fashu, R. Khan and S. Zulfiqar, *Trans. IMF.* 95 (2017) 217-225.
- [35] S. Fashu and R. Khan, *Trans. IMF.* 94 (2017) 237-245.
- [36] E. Guaus and J. Torrent-Burgués, *J. Electroanal. Chem.* 575 (2005) 301-309.
- [37] S. Fashu, C. D. Gu, J. L. Zhang, W.Q. Bai, X.L. Wangand J.P. Tu, *Surf. Interface. Anal.* 47 (2015) 403-412.
- [38] M. Schlesinger, M. Paunovic, *Modern Electroplating, John Wiley & Sons. Inc.* fifth Ed. New Jersey, (2010).
- [39] M. Stern and A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56.
- [40] N. M. Mallikarjuna, J. Keshavayya, B. M. Prasanna, *J. Bio. Tribo. Corros.* 6 (2020) 1-17.
- [41] S. Tebbakh, L. Mentar, Y. Messaoudi, M. R. Khelladi, H. Belhadj, and A. Azizi, *Inorg. Nano-Met. Chem.* 51 (2020) 1796-1802.
- [42] M. A. Pech-Canul, R. Ramanauskas, L. Maldonado, *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 255-260.
- [43] N. R. Short, A. Abibsi, J. K. Dennis, *Surf. Coat. Technol.* 79 (1996) 218-224.
- [44] S. Cousy, N. Gorodylova, L. Svoboda and J. Zelenka, *Chem. Pap.* 71 (2017) 2325-2334.
- [45] M. H. Gharahcheshmeh, M. H. Sohi, *Mater. Chem. Phys.* 117 (2009) 414-421.
- [46] P.J. Miller and J. W. Cuthbertson, *J. Met. Finish.* 47 (1949) 44-49.
- [47] S. Fashu, C.D. Gu, J.L. Zhang, M.L. Huang, X.L. Wangand J.P. Tu, *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China.* 25 (2015) 2054-2064.
- [48] G. Banuprakash, B. M. Prasanna, et al, *J. Fail. Anal. Preven.* 21 (2021) 89-96.
- [49] G. Banuprakash, B. M. Prasanna, N. Hebbar, et al, *J. Fail. Anal. Preven.* 20 (2020) 572-579.
- [50] S. Rajendraprasad, S. Ali, and B. M. Prasanna, *J. Fail. Anal. Preven.* 20 (2020) 235-241.
- [51] A. Kherfi, A. Madani, D. Chalal and S. Benidir, *Synth. Met.* 277 (2021) 116795.
- [52] N. Hebbar, B. M. Praveen, B. M. Prasanna, *J. Fail. Anal. Preven.* 20 (2020) 1516-1523.

Chapitre IV

*Effet d'additif sur
l'électrodéposition et la tenue
à la corrosion des alliages*

Zn-Sn

Chapitre IV : Effet de l'additif sur l'électrodéposition et la tenue à la corrosion d'alliage Zn-Sn

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-Sn 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-Sn en fonction de la présence des citrates comme additif pour avoir une meilleure idée sur les performances du système d'alliage Zn-Sn.

IV.1 Etude par voie électrochimique du dépôt Zn-Sn

Dans cette partie, une étude de l'effet de l'additif de citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{-cit}$) sur les propriétés de l'alliage Zn-Sn est présentée.

IV.1.1 Stabilité du bain

Pour éviter la précipitation des hydroxydes d'étain (II) et de zinc (II), l'ajout de citrate dans le bain de galvanoplastie est considéré comme d'une importance primordiale. Cet intérêt est dû à la formation de composés aqueux et électroactifs avec Sn (II) et Zn (II). Comme on le sait, Zn a un potentiel de réduction moins noble que Sn. Pour réduire le plus possible l'écart entre les deux composants, un agent citrate a été ajouté à l'électrolyte. Le modèle de Kazimierzak et al [1], a également été utilisé pour déterminer les régions de prédominance des espèces Sn-cit et Zn-cit en fonction de la concentration de citrate de sodium et du pH de la solution, comme le mentionné dans la figure I.25 (§ 1^{er} chapitre), SnCit^{2-} et ZnHCit^- , sont observés dans la région de pH située autour de 5 dans les tracés de $\text{Log}[\text{cit}^{4-}]$ en fonction du pH [2].

IV.1.2 Voltampérométrie cyclique (VC)

Pour comprendre l'effet de l'additif sur la cinétique et le mécanisme de formation de l'alliage Zn-Sn, des expériences de voltampérométrie cyclique (§ Figure IV.1) ont été effectuées à l'ambiante sur un substrat d'acier immergé dans des bains contenant les concentrations molaires de Zn^{2+} (0.05 M) et Sn^{2+} (0.01 M), dans lesquels la concentration en citrates a été varié de 0.05 à 0.2 M à pH constant de 5.

D'après cette figure, il est clair que l'ajout des citrates influe remarquablement sur le mécanisme et la cinétique de déposition de Zn, Sn et de l'alliage Zn-Sn. En effet, la présence des

citrate 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 Sn^{2+} . La densité de courant d'électrodéposition et la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) dépendent fortement de la concentration des citrates $\text{Na}_3\text{-cit}$. Quand la concentration de $\text{Na}_3\text{-cit}$ augmente dans la solution, le pic de réduction de zinc se déplace vers des potentiels plus cathodiques (§ Tableau IV.1). Ce déplacement peut être attribué, comme déjà mentionné, à l'effet de complexation des ions Zn^{2+} et l'adsorption des citrates sur l'acier. En outre, la densité de courant liée à la réaction de dégagement d'hydrogène, observée autour -1.4 V/ECS , diminue avec l'augmentation de la concentration de l'additif.

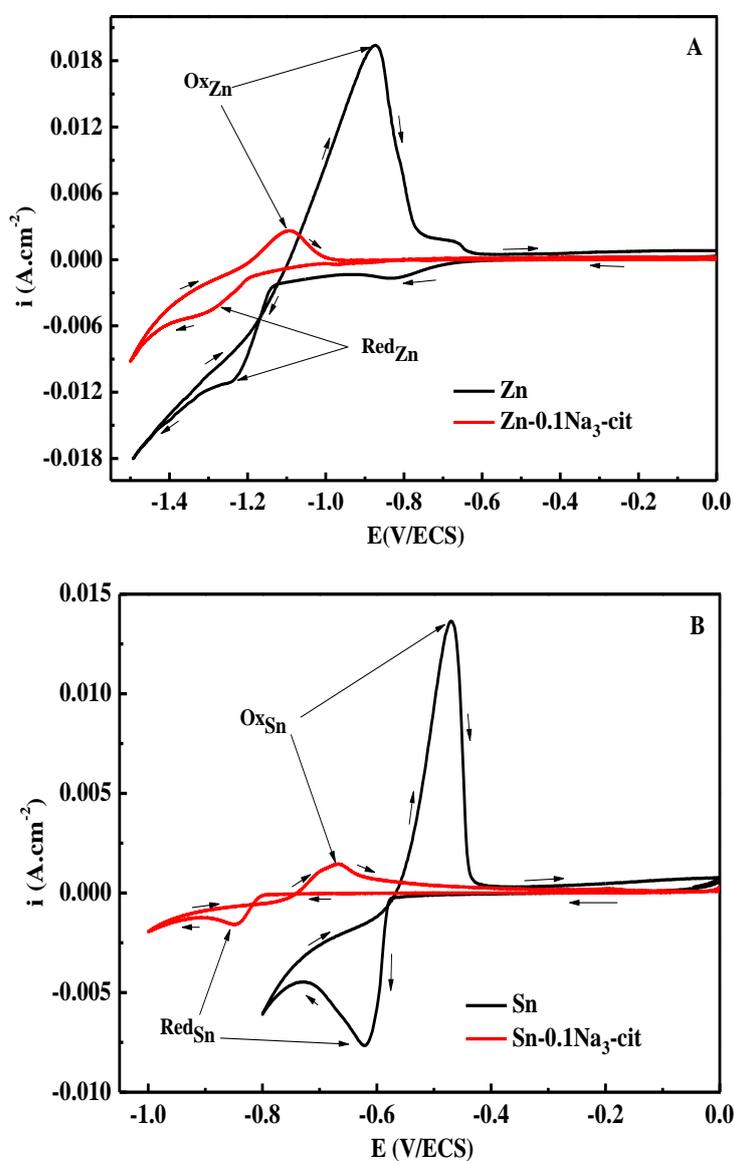


Figure IV.1 : Voltampérogrammes cycliques i - E sur l'acier dans un bain contenant : A/ (Zn^{+2} et ZnHcit^-) et B/ (Sn^{+2} et SnCit^{-2}), $v_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, à température ambiante.

L'adsorption des complexes sur la surface de l'électrode retarde le mouvement des ions du Zn^{2+} et Sn^{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 et le potentiel appliqué, ainsi que l'évolution de la structure et l'activité de chaque cation métallique dans la double couche.

Le tableau IV.1 résume les valeurs des potentiels des pics d'oxydoréduction des bains contenant les ions suivants : Zn^{+2} , Sn^{+2} , $Zn^{+2} + Sn^{+2}$ et $ZnHcit^{-+}Sn^{+2}$. Comme l'étain est plus noble que le zinc, Zn précipite à des potentiels négatifs plus élevés que l'étain [3]. La figure (§ IV.1 A et B) montre les pics de réduction et d'oxydation pour chaque métal sans et avec agent complexant afin d'observer l'effet de ce dernier sur les potentiels d'oxydoréduction, on remarque un déplacement des pics vers des potentiels négatifs et une diminution de densité de courant. Ce comportement électrochimique est en accord avec celui observé par Pereira et al [4].

La présence de citrate entraîne une diminution des densités de courant des pics cathodiques et anodiques, ce qui indique que le processus de dépôt est devenu plus lent qu'en absence d'additifs. Tout au long du balayage de la région cathodique, des changements significatifs ont été observés, en particulier pour les espèces Sn^{2+} ($\Delta E_{red} = 200$ mV). La densité du courant d'électrodéposition et la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) dépendent fortement de la concentration de citrates de Na_3 -cit.

L'augmentation de la concentration de Na_3 -cit dans la solution est dénotée par un déplacement du pic de réduction de l'étain vers des potentiels plus négatifs. Ce décalage peut être associé à l'effet de complexation des ions Sn^{2+} et à l'adsorption des citrates sur la surface de l'électrode. En outre, la densité de courant liée à la réaction HER, observée autour de -1.3 V/ECS, diminue avec la concentration d'additif croissante.

Les voltampérogrammes d'électrodéposition de l'alliage binaire Zn-Sn sont illustrés dans la figure IV.2. Ils montrent deux pics de réduction distincts ; le pic $Red_{(ZnSn1)}$ associé à la réduction de Sn qui commence à environ -0.61 V/ECS, (§ Equation IV.1). Alors que le pic $Red_{(ZnSn2)}$ qui correspond à la réaction de réduction de Zn (§ Equation IV.2) et apparaît à un potentiel plus négatif autour de -1.23 V/ECS (§ Tableau IV.1). Le dépôt de Sn sur la surface d'acier est suivi par le phénomène de diffusion, qui est une accumulation et une nucléation croissantes de Sn.



Les pics d'oxydation $Ox_{(ZnSn_2)}$ et $Ox_{(ZnSn_1)}$, apparaissant à -0.92 et -0.37 V/ECS, correspondent respectivement à la dissolution de Zn et Sn. Pour obtenir des codépôts de Zn-Sn, le domaine de potentiel de Zn doit être exploité pour permettre la réduction de l'élément Zn [3]. La figure IV.2 (A et B) montre les voltampérogrammes cycliques réalisés dans une solution contenant des ions $Zn^{+2} + Sn^{+2}$ (A), et un autre avec différentes concentrations de citrate 0.05, 0.1 et 0.2 M.

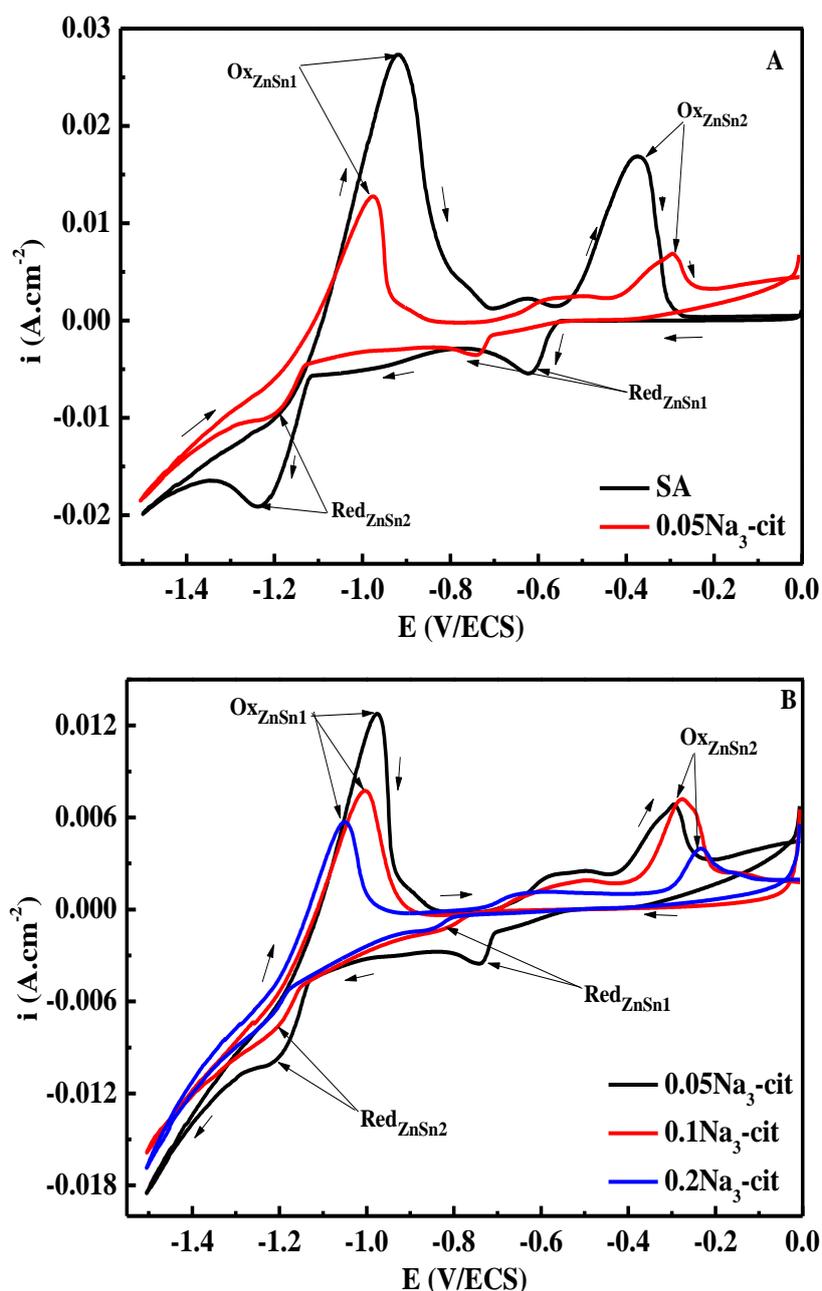
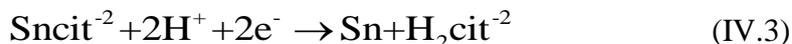


Figure IV.2 : Voltampérogrammes cycliques i - E sur l'acier en A/ ($Zn^{+2} + Sn^{+2}$) sans additif (SA) et avec de citrate (0,05 M), et B/ ($Zn^{+2} + Sn^{+2}$) à différentes concentrations d'additif à température ambiante et v_b de 20 mV.s⁻¹.

Le pic de Red_(ZnSn1) qui apparaît à un potentiel autour de -0.61 V/ECS (§ Equation IV.3), a déplacé à -0.85 V/ECS avec l'ajout de citrate, à pH = 5 (§ Figure I.25) ; la forme prédominante des complexes Sn-citrate est Sncit⁻² [2].



Pour le pic Red_(ZnSn2) correspondant initialement à la réduction du Zn situé autour de -1.23 V/ECS, l'ajout de citrate entraîne un déplacement du pic à -1.25 V/ECS (§ Equation IV.4), et diminue considérablement la densité de courant. Le pic des complexes de citrate ZnHcit⁻ commence à -1.17 V/ECS, ce qui est soutenu par la littérature [2,5].



Les pics d'oxydation Ox_(ZnSn1) et Ox_(ZnSn2), apparaissant à -1.03 et -0.26 V/ECS, correspondent respectivement à la dissolution de Zn et Sn.

Tableau IV.1 : Potentiels de pics d'oxydoréduction des revêtements de Zn, Sn et Zn-Sn sans et avec additif.

Electrolyte	E _{red} (V/ECS)		E _{ox} (V/ECS)	
	Red _(Zn)	Red _(Sn)	Ox _(Zn)	Ox _(Sn)
Zn (SA)	-1.24	-	-0.87	-
Zn (Na ₃ -cit)	-1.32	-	-1.09	-
Sn (SA)	-	-0.62	-	-0.47
Sn (Na ₃ -cit)	-	-0.85	-	-0.67
Zn-Sn (SA)	-1.23	-0.61	-0.92	-0.37
Zn-Sn-0.05cit	-1.20	-0.74	-0.97	-0.28
Zn-Sn-0.1cit	-1.24	-0.85	-1.03	-0.26
Zn-Sn-0.2cit	-1.25	-0.87	-1.05	-0.23

Nous signalons que H. Kazimierzak et al. [6] ont observé, lors de l'électrodéposition d'étain sur un substrat en cuivre en présence d'un bain contenant des citrates, deux pics de dissolution de Sn et ont attribué ces pics à l'oxydation de Sn en Sn²⁺ ensuite l'oxydation de Sn²⁺ en Sn⁴⁺, alors que dans nos expériences, nous n'avons observé qu'un seul pic d'oxydation.

IV.1.3 Chronoampérométrie (CA)

IV.1.3.1 Courbes courant-temps du Zn⁺² et Sn⁺²

Le processus de nucléation du dépôt Zn-Sn sur l'électrode de l'acier a été analysé par l'exploitation des courbes courant-temps. La figure IV.3 présente l'ensemble des transitoires $i =$

$f(t)$, de Zn^{+2} et Sn^{+2} obtenus en présence de l'additif ($Na_3\text{-cit}$). Il est clair que ces courbes montrent des allures similaires. En effet, au début de chaque courbe, il y a une diminution du courant qui correspond à la charge de la double couche et donc la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface.

Ensuite, le courant augmente jusqu'à atteindre un courant maximum i_{max} pendant un temps t_{max} , cette partie correspond à la croissance des germes et leurs recouvrements [7]. Puis, le courant diminue pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire.

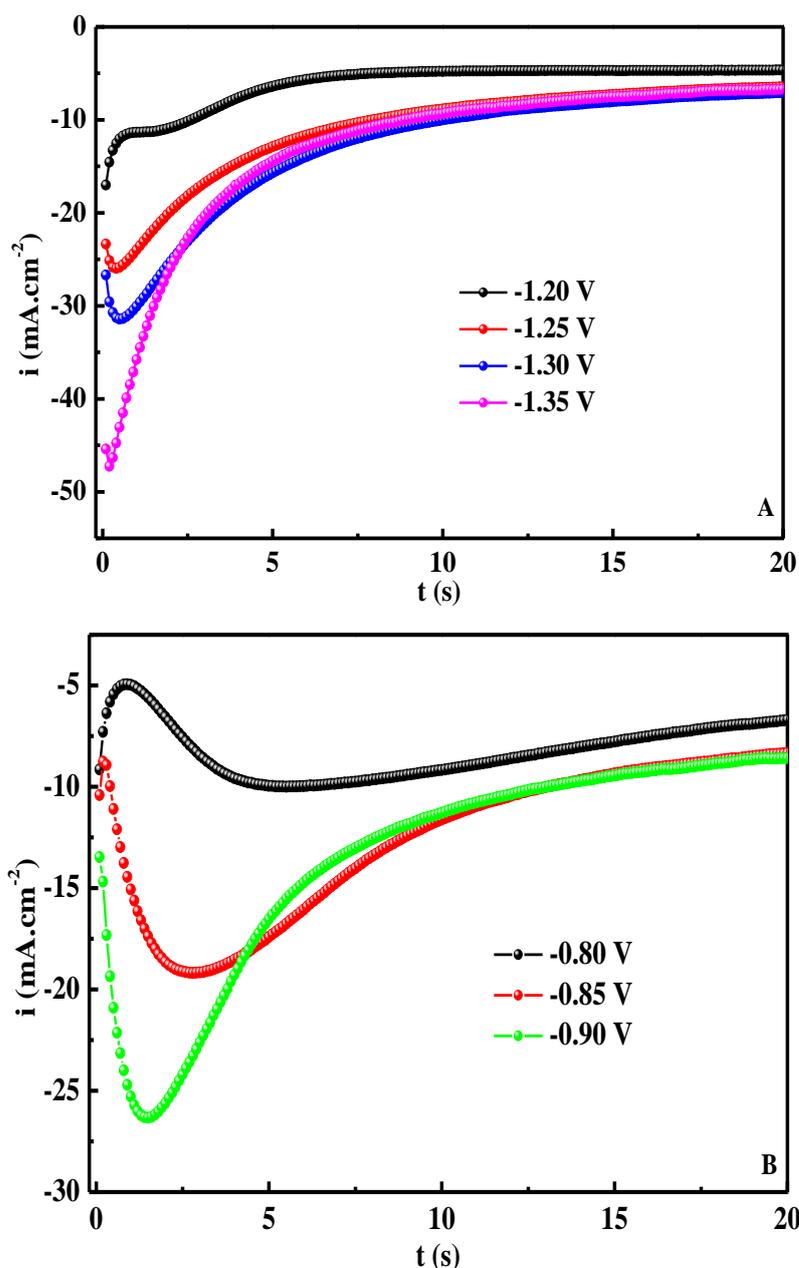


Figure IV.3 : Courbes courant-temps des dépôts A/ Zn^{+2} et B/ Sn^{+2} obtenus pour différents potentiels de déposition en présence de l'additif (0.1 M de $Na_3\text{-cit}$).

Les équations précédentes (§ IV.1 à 4), correspondent au processus de réduction. Dans tous les cas, la densité du courant cathodique diminue rapidement au cours des premières secondes, puis devient constante lorsque le processus de dépôt se stabilise. Ensuite, le courant atteint une valeur limite, c'est la zone de diffusion, dans laquelle on peut appliquer la loi de Cottrell [8].

Les valeurs t_{max} et i_{max} (§ Tableau IV.2) sont déterminées à partir du maximum du pic de chaque courbe. On remarque que le temps maximum de germination est plus large en présence de l'additif par rapport à son absence (§ Chapitre III.3). Il est bien démontré que l'additif dans le bain peut être adsorbé à la surface du substrat, limitant ainsi la croissance initiale de la cristallite [9]. Les molécules d'additifs organiques s'adsorbent sur des sites actifs de la surface de l'électrode, et bloquent ainsi les sites actifs et réduisent la croissance des cristallites.

De plus, les molécules organiques adsorbées empêchent également la diffusion des adatoms en surface. Il en résulte moins d'adatoms métalliques atteignant les sites de croissance et favorise ainsi la formation de nouveaux noyaux [10]. En général, ces molécules d'additifs décomposées à la surface de la cathode favorisent la nucléation et empêchent la croissance du grain, ce qui affine la taille du grain d'au moins deux ordres de grandeur [11]. Il a été rapporté que le temps de nucléation plus court était observé avec l'addition d'additifs organiques. Cela est dû à la couverture partielle de la surface de l'électrode par l'additif, qui bloque les sites actifs et diminue ainsi la vitesse de nucléation. De plus, l'adsorption des additifs sur les dépôts peut également se produire, bloquant le procédé d'électrocristallisation [1].

Tableau IV.2 : Valeurs de t_{max} et i_{max} pour les dépôts Zn-Sn en absence et en présence de l'additif.

Systeme	-E (V/ECS)	- i_{max} (mA/cm ²)	t_{max} (s)
	1.2	11.05	1.82
Zn-Na₃-cit (0.05 M-0.1 M)	1.25	25.59	0.75
	1.3	31.47	0.48
	1.35	47.06	0.21
Sn-Na₃-cit (0.01 M-0.1 M)	0.8	9.89	5.12
	0.85	19.21	2.89
	0.9	26.24	1.44
Zn-Sn-Na₃-cit (0.05-0.01)	1.3 (0.05 Na ₃ -cit)	26.09	0.18
	1.3 (0.1 Na ₃ -cit)	7.55	0.27
	1.3 (0.2 Na ₃ -cit)	4.66	1.46

IV.1.3.2 Courbes courant-temps du Zn-Sn-Na₃-cit

La méthode chronoampérométrique est utilisée pour réaliser les dépôts de Zn-Sn à un potentiel fixe choisi sur les résultats des courbes de voltampérométrie cyclique. Tous les dépôts Zn-Sn élaborés en absence ou en présence de l'additif (§ Figure IV.4), ont été obtenus sur un substrat en acier en mode potentiostatique à -1.3 V/ECS pour une quantité de charge fixé à 5 C.cm⁻², à température ambiante, pour différentes concentrations de citrate (0.05, 0.1 et 0.2 M). Plus la concentration de citrate élevée, plus le courant d'électrodéposition est grand (électropositif). Cette augmentation est généralement liée à la cinétique de transfert des espèces électroactives, de l'électrolyte à l'électrode [12].

Le temps d'électrodéposition a été ajusté pour maintenir la même densité de charge afin d'obtenir les mêmes épaisseurs (environ 3 µm) par la méthode de coulométrie. Les densités de charge ont été déduites des densités moyennes en utilisant la loi de Faraday et les densités des éléments étudiés Eq (IV.5), Zn (7.2 g.cm⁻³) et Sn (7.4 g.cm⁻³) :

$$e = \frac{ItM}{zF\rho A} = \frac{QM}{zF\rho A} \quad (IV.5)$$

Où : e est l'épaisseur du revêtement, I est le courant d'électrodéposition, A est la surface, Q est la densité de charge, F est la constante de Faraday = 96500 C, et ρ est la densité de l'alliage (moyenne).

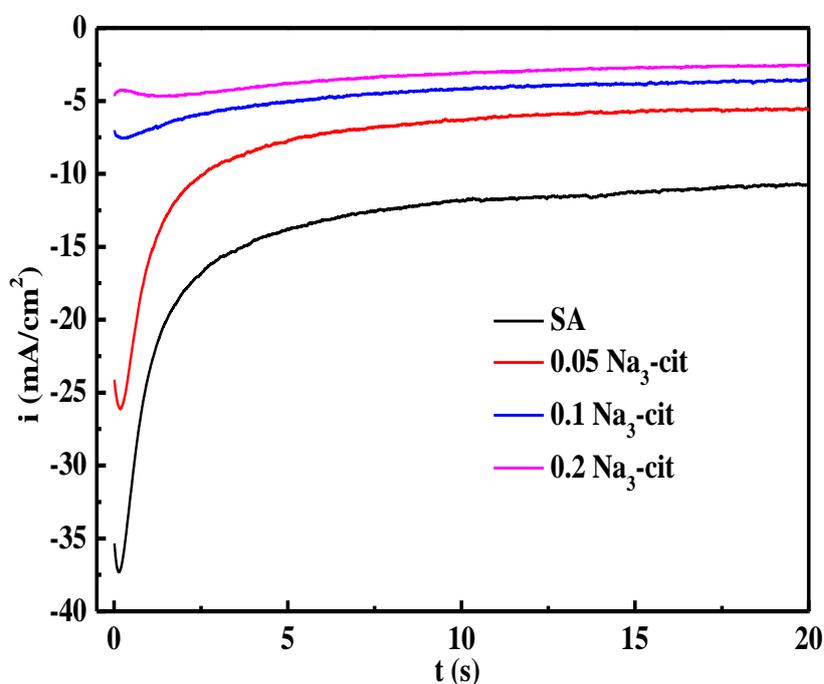


Figure IV.4 : Courbes transitoires (i-t) obtenues à -1.3 V pour les dépôts Zn-Sn obtenus à partir des différentes concentrations des citrates (0.05, 0.1 et 0.2 M).

Il est à noter que les courbes tracées en présence de l'additif organique présentent des densités de courant plus élevées que la courbe sans additif (SA). Ces résultats sont conformes à ceux de la dissolution anodique des dépôts (§ Figure IV.11). L'effet de l'ajout d'additif montre clairement l'influence de cette espèce sur la cinétique de dépôt de l'alliage Zn-Sn, qui se manifeste par la diminution de la vitesse de dépôt des films. Ceci est dû aux phénomènes de complexation par les citrates ajoutés aux bains de dépôt.

IV.1.3.3 Etude de nucléation et croissance

Pour identifier le mécanisme de nucléation-croissance, des courbes adimensionnelles ont été obtenues à partir des transitoires courant-temps précédents et ont été comparés avec le modèle théorique de Scharifker-Hills [13,14] pour une nucléation instantanée et une nucléation progressive avec croissance bidimensionnelle (2D) ou tridimensionnelle (3D) sous contrôle diffusionnel. La comparaison des courbes courant-temps précédentes normalisées avec les courbes théoriques de nucléation progressive et de nucléation instantanée selon le modèle théorique de Scharifker-Hills [13,14] est présentée sur la figure IV.5 pour 2D et la figure IV.6 pour 3D. Cette partie est consacrée donc aux processus de nucléation lors de l'électrodéposition du Zn, Sn et Zn-Sn, par l'utilisation des modèles théoriques de Scharifker-Hills [13,14].

Dans le mode de croissance instantanée, les atomes de zinc et d'étain entrants occupent généralement l'ensemble des sites de nucléation disponibles sur le substrat en même temps que le début du processus de dépôt. Une fois que tous les sites de nucléation sont occupés, l'augmentation du temps de dépôt ne ferait qu'augmenter la taille des cristaux et non leur densité ou leur nombre, car aucun nouveau site de nucléation n'est créé.

Il est connu, que le mode de nucléation instantanée se produit généralement lorsque l'énergie de surface des substrats est considérablement différente de celle des métaux déposés. Une comparaison entre les courbes expérimentales et théoriques a été effectuée en traçant $(i/i_{max}) = f(t/t_{max})$ pour 2D (§ Figure IV.5) et $(i/i_{max})^2 = f(t/t_{max})$ pour 3D (§ Figure IV.6), les paramètres adimensionnelles liés au courant et au temps.

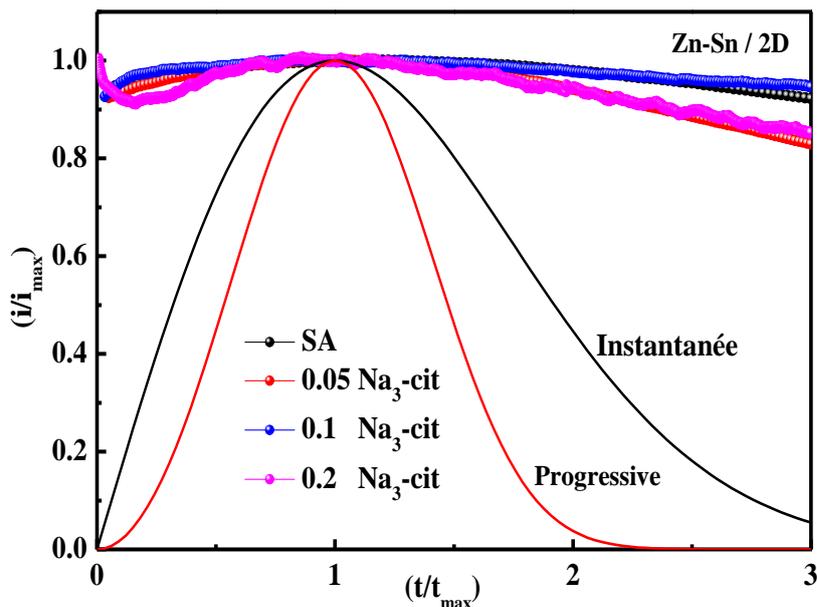


Figure IV.5 : Transitoires du courant normalisé $(i/i_{max})=f(t/t_{max})$ lors de l'électrodéposition de Zn-Sn sur l'acier sans et avec l'additif à -1.3 V/ECS.

Les courbes transitoires obtenues ont tout d'abord été comparées aux courbes théoriques de la nucléation bidimensionnelle 2D (§ Figure IV.5). Les tracés expérimentaux s'éloignent fortement des courbes théoriques, lors de l'électrodéposition du l'alliage Zn-Sn. Cette observation révélant pour nous que les systèmes (sans et avec l'additif) ne faisant pas intervenir une nucléation de type 2D. Par contre, une comparaison des courbes transitoires avec les courbes de nucléation tridimensionnelle 3D a donc été réalisée (§ Figure IV.6).

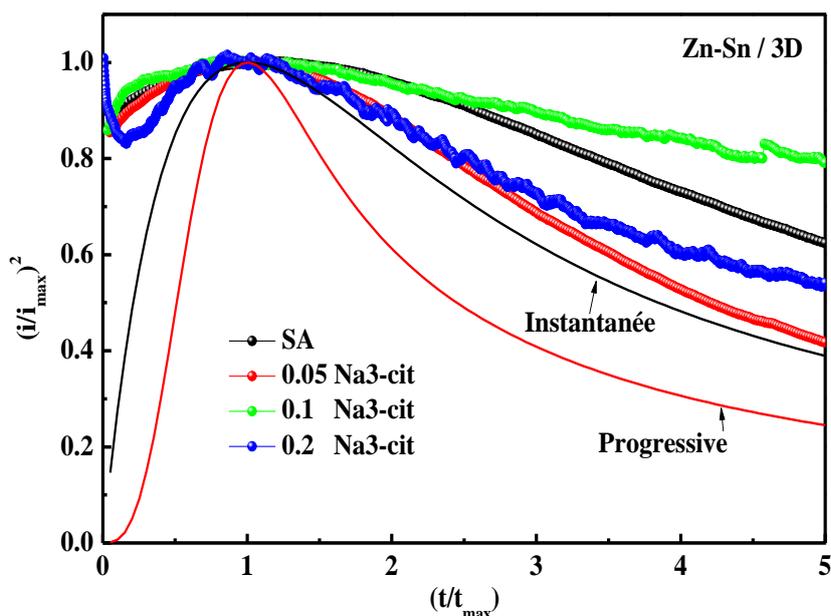


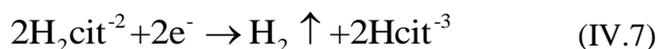
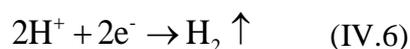
Figure IV.6 : Transitoires du courant normalisés $(i/i_{max})^2$ en fonction de t/t_{max} lors de l'élaboration de l'alliage Zn-Sn sans et avec l'additif sur l'acier à différents potentiels appliqués.

En comparant les différentes courbes (théoriques et expérimentales), il est clair que l'alliage Zn-Sn (§ Figure IV.6) adopte une nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion. La figure III.11 montre également que toutes les courbes expérimentales divergentes des courbes théoriques à partir des valeurs de $t/t_{max} > 3$. Les figures suggèrent que l'électrodéposition de Zn-Sn sans et avec la présence d'additif, suit la courbe théorique du mécanisme de nucléation instantanée, qui est en bon accord avec la conclusion récente rapportée par Kazimierzak [6].

IV.2 Etude physico-chimique du dépôt Zn-Sn (*ex-situ*)

IV.2.1 Morphologie et composition de la surface des dépôts SEM-EDX

Les images MEB des dépôts Zn-Sn sur l'acier sont présentées sur la figure IV.7. En l'absence des citrates, la surface du dépôt présente une structure inhomogène avec des grains sphériques de différentes tailles, la surface paraît moins dense (§ Figure IV.7), les revêtements Zn-Sn présentent des défauts et des trous, probablement dus à la libération de bulles d'hydrogène inhibant ainsi le dépôt de l'alliage Zn-Sn sur certains sites de surface (SA), qui accompagne souvent le processus d'électrodéposition dans les solutions aqueuses [15]. L'hydrogène est adsorbé à la surface du substrat selon les réactions données dans les équations IV.6 et IV.7 comme le montrent les réactions suivantes :



La présence de citrates dans l'électrolyte, favorise la formation de revêtements lisses et brillants (§ Figure IV.7), les images montrent clairement l'influence de l'additif sur la morphologie des dépôts. Le dépôt formé en présence de l'additif à une concentration de 0.1 M présente une structure continue, homogène, relativement dense et régulière qui couvre pratiquement toute la surface du substrat. Cette qualité de dépôt soutient l'implication du citrate comme agent de nivellement dans le codépôt de Zn-Sn. Ce composé organique, de poids moléculaire élevé, est de préférence adsorbé sur les sites actifs du zinc. Il égalise la vitesse de croissance dans les cristaux et contribue à un alliage plus fin et également une structure plus régulière. Il ralentit la formation des cristaux et aide à obtenir un alliage plus fin avec une structure plus uniforme.

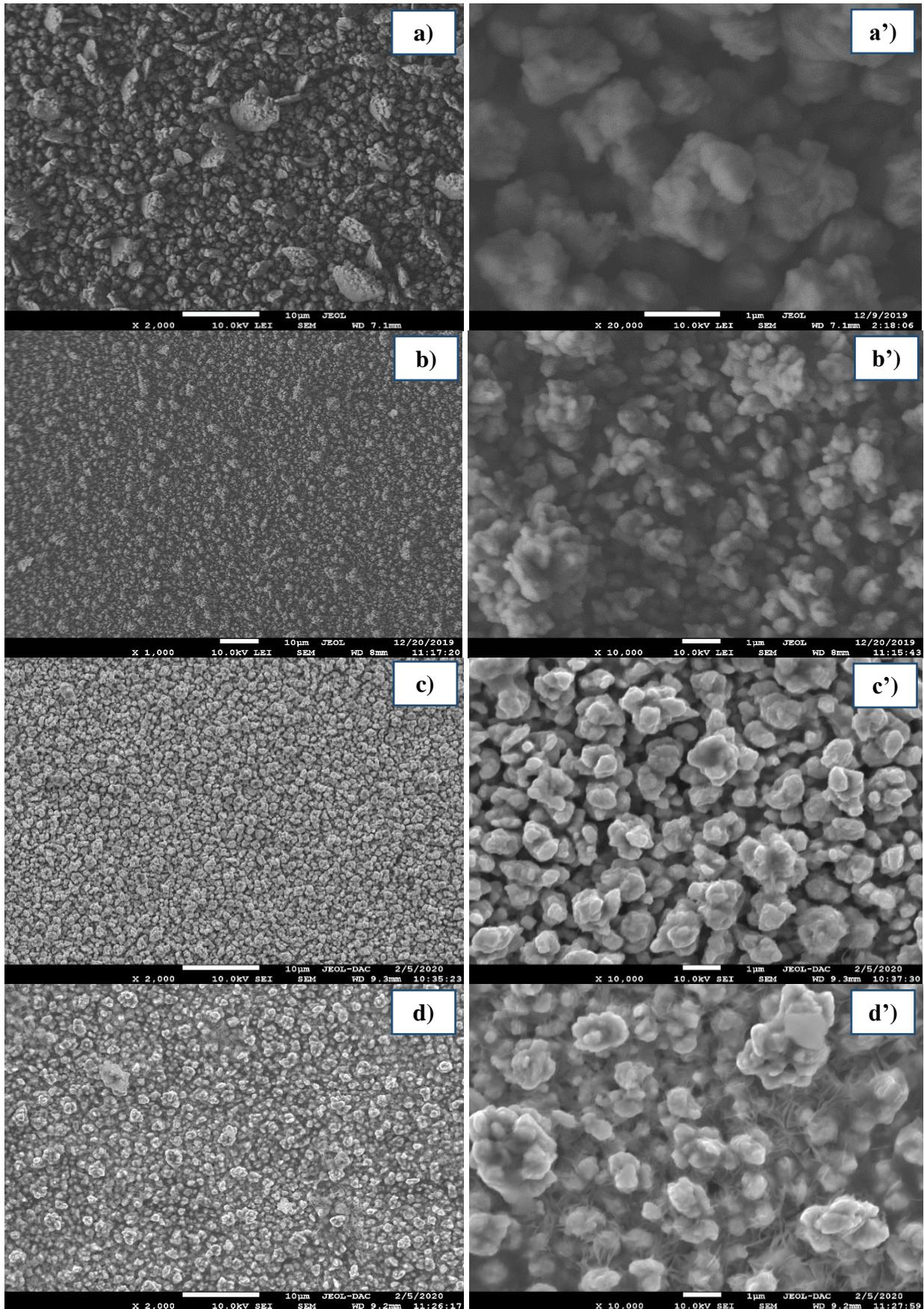


Figure IV.7 : Images MEB des surfaces des dépôts Zn-Sn en absence et en présence de l'additif, électrodéposés à un potentiel de dépôt de -1.3 V, a) SA, b) 0.05 M, c) 0.1 M et d) 0.2 M.

Le dépôt à une morphologie duveteuse, à une concentration élevée de citrate ($C_{\text{Na}_3\text{-cit}} = 0.2 \text{ M}$), ce qui est probablement dû à une adsorption accrue de citrate, conduisant à un blocage des sites actifs sur la surface du substrat [16,17]. L'analyse élémentaire de la composition des dépôts est réalisée par Energie Dispersive des rayons X (EDX). La figure IV.8 présente les spectres EDX des dépôts Zn-Sn obtenus en absence et en présence de l'additif ($\text{Na}_3\text{-cit}$). Les spectres montrent que les échantillons présentent un pourcentage élevé en zinc et faible en Sn.

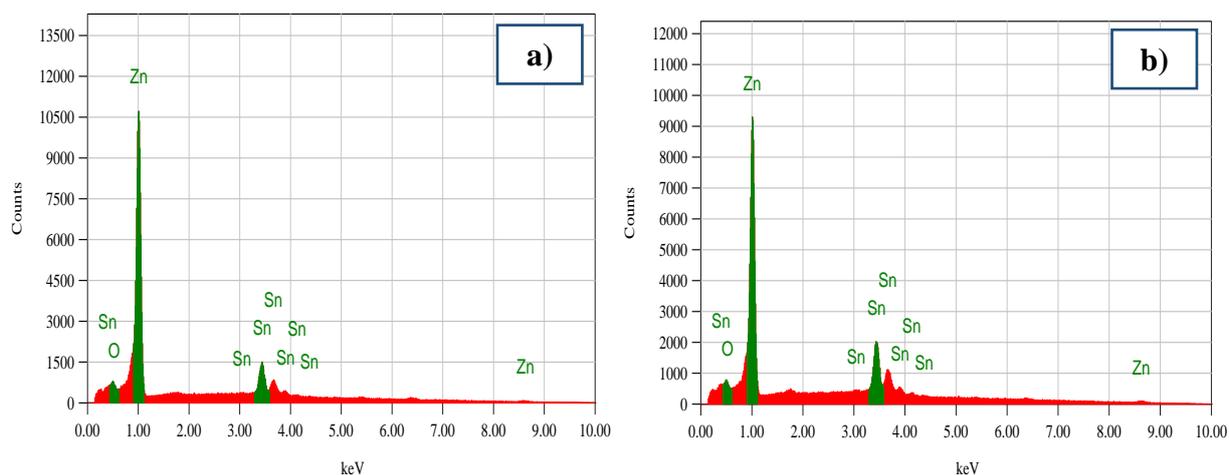


Figure IV.8 : Analyse élémentaire (EDX) des dépôts Zn-Sn en absence et en présence de l'additif, électrodéposés à un potentiel de -1.3 V : a) SA, b) $0.1 \text{ M Na}_3\text{-cit}$.

En présence de l'additif, le spectre EDX montre une légère diminution de la teneur en Zn dans le dépôt (§ Tableau IV.3), ceci est peut-être attribué à la complexation des ions Zn avec le complexant dans la solution d'électrodéposition ce qui empêche la déposition de Zn. 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 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, due à l'augmentation du pH à l'interface. La cartographie EDX a montré que la distribution des revêtements Zn-Sn est uniforme (Figure IV.9).

Tableau IV.3 : Composition chimique obtenus par EDX des dépôts Zn-Sn (en pourcentage massique %).

Bains	Zn (%)	Sn (%)	O (%)	Composition (%)
SA	76.4	22.6	1.0	$\text{Zn}_{76}\text{Sn}_{24}$
0.05 Na₃-cit	73.3	25.8	0.9	$\text{Zn}_{73}\text{Sn}_{27}$
0.1 Na₃-cit	70.2	28.9	0.9	$\text{Zn}_{70}\text{Sn}_{30}$
0.2 Na₃-cit	71.5	27.4	1.1	$\text{Zn}_{72}\text{Sn}_{28}$

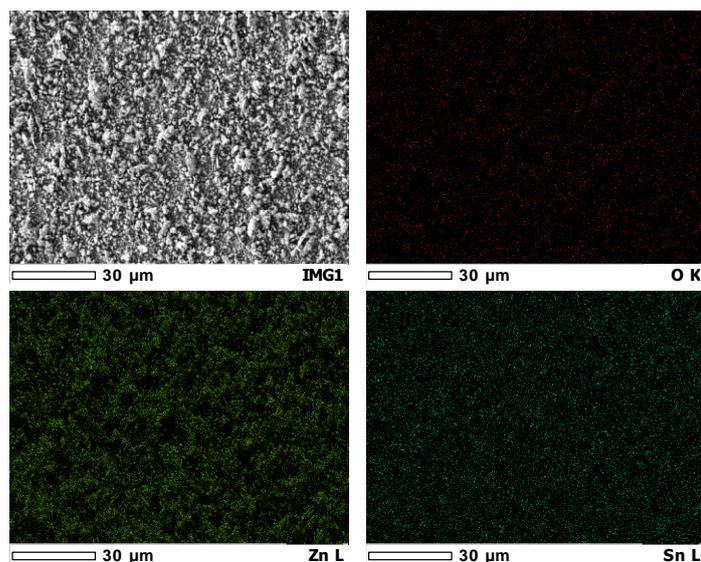


Figure IV.9 : Cartographie des images élémentaires de Zn et Sn.

IV.2.2 Structure cristalline des dépôts (DRX)

La technique d'analyse par les rayons X (DRX), a été utilisée pour identifier l'orientation des phases cristallines dans les revêtements. Les profils DRX des revêtements en alliage Zn-Sn sur des substrats en acier, à partir des bains d'électrolytes sans et avec citrate, sont montrés dans la figure IV.10. Les pics de diffraction montrent la présence de Zn (JCPDS 04-0831) et de Sn (JCPDS 04-0673), ce qui indique que le Zn-Sn se compose de métaux polycristallin Zn et Sn.

La figure IV.10 montre les phases trouvées dans l'échantillon, qui correspondent à Zn compact hexagonal (hc), à β -Sn tétragonal (tc) et à Fe cubique à face centré (cfc).

Selon le diagramme de phase d'équilibre Zn-Sn [4], Zn et Sn présentent une solubilité mutuelle relativement faible, donc le système Zn-Sn n'est pas miscible (comme nous mentionnés précédemment). L'ensemble des spectres indique la présence de cinq pics qui sont lié aux réflexions des alliages Zn-Sn riches en zinc, de différentes structures de zinc et de l'étain [18]. Ces pics sont : Zn (002), (100) et (101), Sn (200) et (101). Les pics les plus intenses correspondent aux orientations tc (101) et (200) pour l'étain et hc (101) pour le zinc. L'intensité des pics correspondant aux niveaux de Sn tc (200), inclus dans ce spectre, est étroite et correspond à la position Sn pure (SA et avec additif). On sait que c'est la direction de croissance préférée pour Sn [4,5].

L'intensité des pics de Sn et de Zn dépend de la concentration d'additif dans le bain. On observe que l'intensité de ces derniers est plus intense en présence d'additif qu'en absence (comme le montre des résultats EDX).

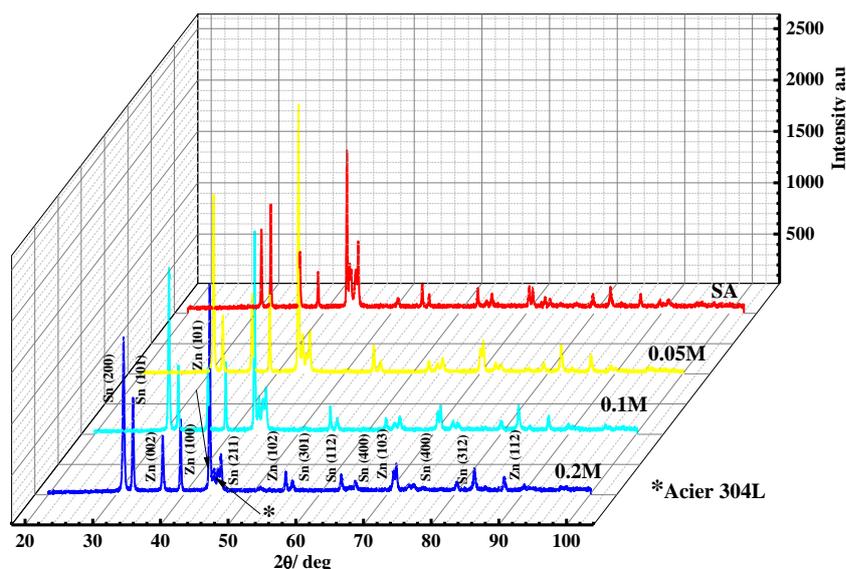


Figure IV.10 : Diffractogrammes de rayons X pour les alliages Zn-Sn électrodéposés SA et avec différentes concentrations d'additif de citrate pour potentiel de dépôt à -1.3 V.

Toutes les couches déposées montrent la présence de phases Zn et Sn, et le rapport entre les phases correspond principalement à la même composition chimique de l'alliage. Le pic de Sn tc (200) a été choisi pour déterminer la taille des grains, en utilisant la relation de Scherrer [19] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{IV.8})$$

Où : D est la taille de la cristallite, λ est la longueur d'onde du rayonnement X ($\lambda = 0,15406$ nm), β est Largeur à mi-hauteur du pic (FWHM) et θ est l'angle de diffraction.

Tableau IV.4 : Evolution de la taille des cristallites obtenues à différentes concentrations de l'additif Na₃-cit à -1.3 V.

Dépôts	Composition (%)	Plans hkl	2θ (°)	β (°)	D (nm)
SA	Zn ₇₆ Sn ₂₄	Sn tc (200)	30.60	0.162	52.95
		Zn hc (002)	36.20	0.147	59.41
0.05 M	Zn ₇₃ Sn ₂₇	Sn tc (200)	30.72	0.185	46.53
		Zn hc (002)	36.69	0.192	45.55
0.1 M	Zn ₇₀ Sn ₃₀	Sn tc (200)	30.92	0.206	41.79
		Zn hc (002)	36.78	0.221	39.58
0.2 M	Zn ₇₂ Sn ₂₈	Sn tc (200)	30.50	0.225	38.26
		Zn hc (002)	36.41	0.185	47.23

Selon l'analyse DRX, le tableau IV.3 montre que la taille moyenne des grains des revêtements pour les plans Sn (200) diminue de 52.95 à 38.26 nm, sans et avec additif respectivement. Cela est probablement dû à la vitesse d'électrodéposition rapide de l'alliage où se trouve la teneur en Sn élevée (de $Zn_{76}Sn_{24}$ à $Zn_{72}Sn_{28}$) [12,20]. En outre, la présence de citrate dans le bain favorise la formation de revêtements lisses et brillants.

IV.2.3 Dissolution anodique (ALSV)

Selon les résultats de l'analyse DRX, la figure IV.11 montre les voltampérogrammes de dissolution anodique (voltampérométrie linéaire) pour les alliages Zn-Sn, élaborés à partir de différents bains (sans et avec l'additif), pour un potentiel de dépôt de -1.3 V/ECS. Les courbes de dissolution anodiques des dépôts sont effectuées dans une solution de l'électrolyte support (1 M Na_2SO_4 + 0.4 M H_3BO_3) en absence des ions Zn^{2+} et Sn^{2+} , dans un domaine du potentiel allant de -1.5 jusqu'à 0 V/ECS à une vitesse de balayage $v_b = 5$ mV/s.

Comme on a vu dans la figure IV.1, Zn et Sn dans leur état individuel montrent des pics de dissolution anodique à -0.761 V/ECS (bain Zn sans citrate), est plus proche de la zone de dissolution de zinc pur (§ Tableau IV.1), un léger déplacement de potentiel vers les valeurs plus cathodique est remarqué à -0.81 V (bain Zn avec citrate) et -0.37 (bain Sn sans citrate), et -0.39 V/ECS (bain Sn avec citrate).

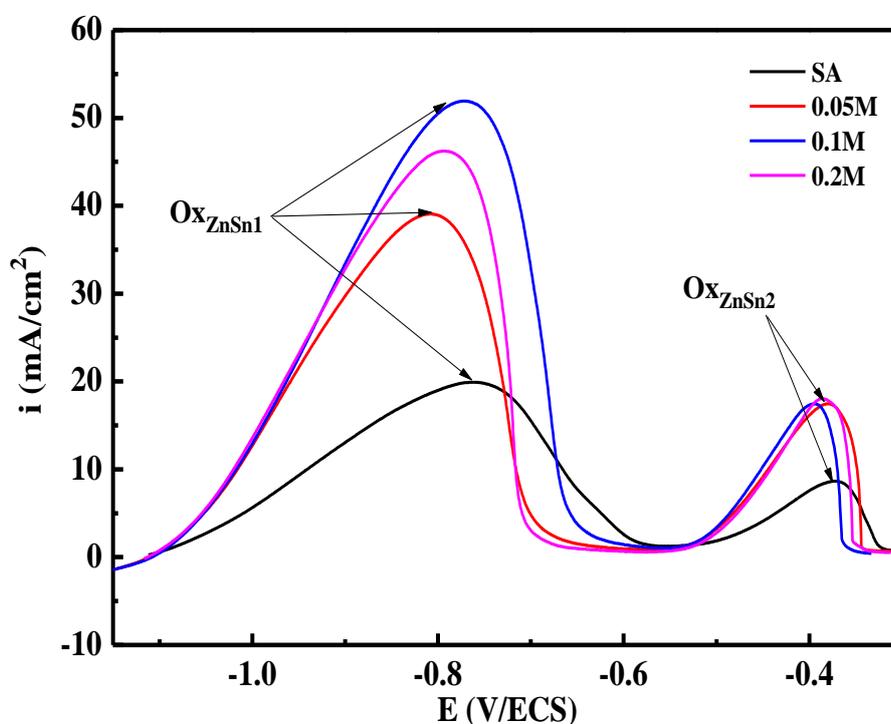


Figure IV.11 : Courbes de dissolution anodique (ALSV) du Zn-Sn électrodéposés dans différents bains à un potentiel de dépôt de -1.3 V/ECS, à une vitesse de balayage de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Ce résultat indique que la teneur en Sn dans l'alliage Zn-Sn augmente légèrement au fur et à mesure que la concentration d'additif augmente dans le bain de déposition [4,5]. Ainsi, la voltampérométrie linéaire de l'alliage révèle des informations sur les caractéristiques de ses composants et la structure des phases, on observe des pics plus intenses dans la présence de Na₃-cit, la hauteur de chaque pic indiquant le nombre de phases déposées.

La comparaison des hauteurs des pics révèle que les phases riches en Zn ont une grande amplitude (-1.3 V), tandis que les phases riches en Sn présentent un nombre inférieur de phases déposées (Zn₇₆Sn₂₄) et une légère augmentation des phases de Sn déposées avec l'augmentation de l'additif (0.1 M) dans le bain (Zn₇₂Sn₂₈).

IV.3 Études de corrosion

IV.3.1 Mesure du potentiel de circuit ouvert (OCP)

Un suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps donne une première indication sur le comportement des revêtements en cours de corrosion. La variation du potentiel de corrosion en fonction du temps est présentée dans la figure IV.12. Le potentiel de corrosion du dépôt Zn-Sn en présence de Na₃-cit est plus noble que ceux des dépôts Zn-Sn en absence de l'additif. La variation de potentiel E_{OCP} en fonction de temps, indique l'activité de dépôt dans un environnement corrosif.

Le comportement de corrosion des alliages Zn-Sn et Zn-Sn-Na₃-cit formés dans différents bains d'électrodéposition est probablement dû à l'exposition de la phase riche en Zn (Zn₇₆Sn₂₄) à la solution agressive à 3.5 % en poids de NaCl (§ Figure IV.12). E_{OCP} de Zn-Sn, en présence de Na₃-cit est supérieur à celui de l'alliage Zn-Sn sans additif comme les montres la figure IV.12 où l'agent complexant dans le bain offre une protection supérieure, et les revêtements d'alliage de zinc (qui agit comme dépôt sacrificiel) donnent une protection cathodique au substrat d'acier [11].

Le potentiel E_{OCP} de Zn-Sn d'un bain contenant 0.1M Na₃-cit donne une valeur plus élevée que celle obtenue à partir d'une solution sans citrate. Cependant, ces revêtements présentent des valeurs d'épaisseur identiques, et les échantillons revêtus en présence de 0.1 M Na₃-cit offrent une meilleure protection pour le substrat en acier, en raison de leur E_{OCP} plus élevé.

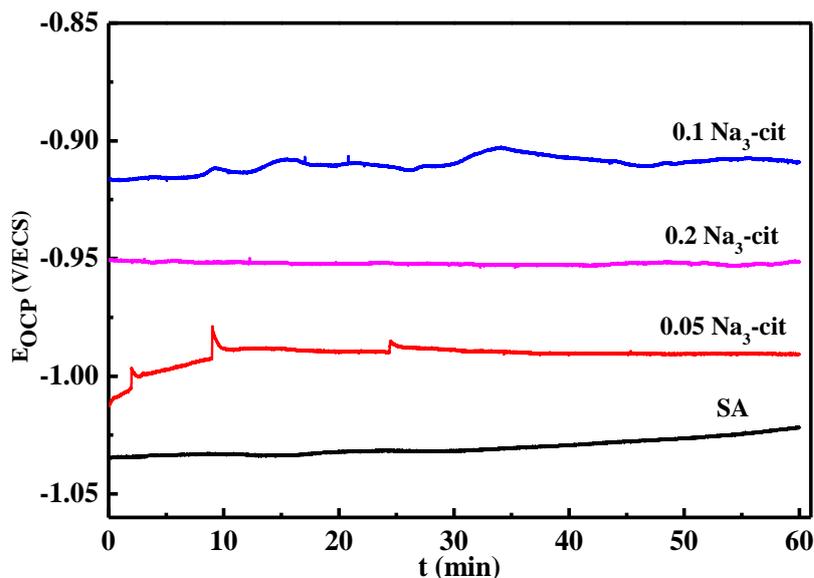


Figure IV.12 : Courbes E_{OCP} -t des revêtements Zn-Sn obtenus pour un potentiel de dépôt de -1.3 V, à différentes concentrations de citrate sur l'acier, à température ambiante dans une solution de NaCl à 3.5 % en poids.

Selon les résultats de DRX et ALSV (§ Figures IV.10 et 11), Zn et Sn présents dans le revêtement à température ambiante forment un mélange mécanique de multi-phases. D'autre part, un mélange homogène compact avec des grains fins est adapté à une résistance supérieure à la corrosion dans un tel cadre. Les grains de petite taille sont associés à une plus faible densité de défauts, qui est principalement confinée aux bords du grain, ce qui augmente la probabilité de créer une couche protectrice (dépôt uniforme et lisse) [21,22].

On a également observé à partir de la figure IV.12 que le potentiel de corrosion se déplace vers des potentiels anodiques quand la concentration de citrate dans le bain augmente, ce qui est probablement dû à l'augmentation de la teneur en Sn dans l'alliage ($Zn_{76}Sn_{24}$ à $Zn_{72}Sn_{28}$) qui améliore la résistance à la corrosion [23].

IV.3.2 Analyse de polarisation potentiodynamique (Tafel)

Le comportement électrochimique des revêtements en solution de NaCl 3.5 % en poids a été étudié à l'aide de la méthode de polarisation potentiodynamique (Tafel). Les courbes de Tafel pour les alliages Zn-Sn dans diverses solutions de bain sont tracées à la figure IV.13, les courbes de polarisation ont été réalisées autour du potentiel de corrosion E_{corr} de chaque dépôt pour voir l'effet des citrates sur la vitesse de corrosion et la résistance à la corrosion des différents dépôts. Le tracé de Tafel des bains d'alliage Zn-Sn et de substrat d'acier ont été tracés après des

expériences E_{OCP} . L'équation Stern-Geary (§ Equation IV.9) avait été utilisée pour évaluer la résistance de polarisation (R_p) des revêtements en alliage Zn-Sn [24] :

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{i_{corr}} \quad (IV.9)$$

Où : β_a et β_c sont les pentes de Tafel anodique et cathodique, acquises à partir des courbes de polarisation potentiodynamique, respectivement. La figure IV.13 montre les résultats obtenus grâce à cette technique. Le tableau IV.5 résume les différents paramètres de corrosion.

La densité du courant de corrosion diminue avec la quantité croissante de l'étain (phases de Sn déposés) dans les dépôts (même potentiel de déposition -1.3 V/ECS), comme le montre le tableau IV.5. Selon les résultats obtenus par EDX, rassemblés dans le tableau IV.3, la résistance de polarisation R_p des revêtements d'alliage Zn-Sn augmente avec la quantité d'étain dans le revêtement.

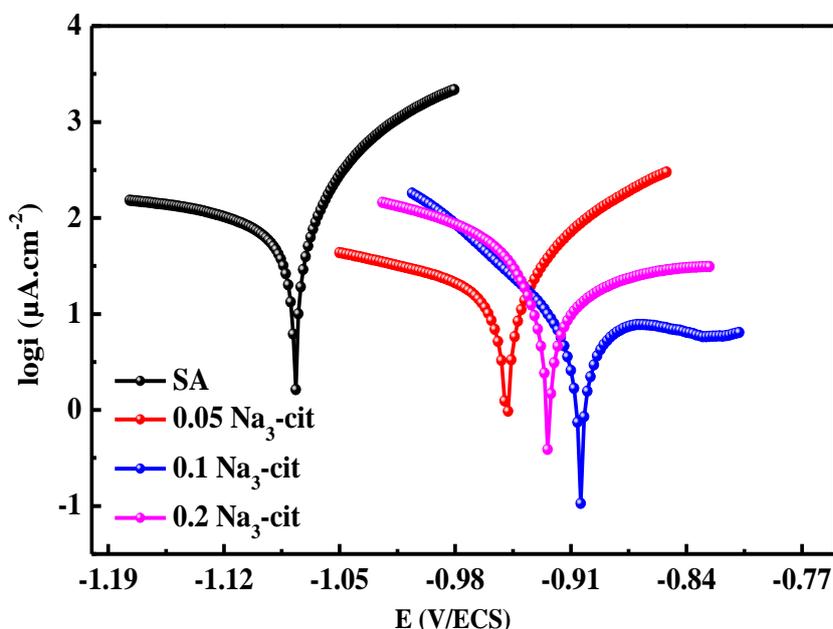


Figure IV.13 : Courbes de Tafel de différents dépôts Zn-Sn obtenus à partir des bains sans et avec l'additif, immerger dans le milieu NaCl 3.5%.

On sait que la résistance à la corrosion des alliages déposés repose sur un certain nombre de facteurs importants, notamment la composition chimique, la composition de phase, la structure ou l'orientation préférée, la taille des particules, les contraintes résiduelles, les défauts (porosité), la morphologie de la surface et la rugosité. En variant la noblesse des matériaux, l'alliage peut affecter la résistance à la corrosion [25,26]. Le potentiel de corrosion E_{corr} et la densité de courant i_{corr} des dépôts de Zn-Sn en absence et en présence de citrate sont résumés dans le tableau IV.5. Ce résultat peut être lié à l'augmentation de la teneur en Sn, qui est confirmée par la dissolution anodique, courbes (§ Figure IV.11) et l'effet de l'additif de citrate.

Le tableau IV.5 montre que le potentiel de corrosion de Zn-Sn, E_{corr} dépend de la concentration de Zn, devenant plus négatif à mesure que la teneur en Zn augmente, ce qui peut être attribué à l'activité plus élevée de Zn par rapport à celle de Sn.

D'après les valeurs du tableau on obtient un potentiel de corrosion E_{corr} plus noble, et une densité du courant i_{corr} plus faible avec une concentration des citrates de 0.1 M, donc une résistance de polarisation la plus élevée. Ceci peut être attribué à l'effet de l'additif sur la taille des grains [27]. En général, ces molécules d'additif se décomposant à la surface de la cathode favorisent ainsi la nucléation et empêchent la croissance du grain, ce qui affine la taille du grain d'au moins deux ordres de grandeur [28].

IV.3.3 Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Des mesures SIE ont été effectuées (§ Figure IV.14) pour évaluer les propriétés du procédé électrochimique à l'interface électrode-solution dans des solutions corrosives [29]. Les mesures de SIE ont été effectuées dans une solution de NaCl 3.5 % en poids après une immersion de 1 h, afin de calculer la capacité de résistance à la corrosion des revêtements Zn-Sn déposés à partir de bains de non-citrate (SA) et de citrate ayant un potentiel de dépôt de -1.3 V/ECS.

Tableau IV.5 : Composition, granulométrie moyenne, E_{corr} , i_{corr} , vitesse de corrosion, R_p et comportement d'impédance sur les revêtements Zn-Sn déposés dans différents bains.

Bains	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	Vitesse de corrosion ($\mu\text{m.An}$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	SIE Résultats du fit		
					R_s ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	Q ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)
SA	-1076	98.34	1049	229	3.07	850	517.3
0.05 Na ₃ -cit	-948	27.28	895	1070	5.25	1170	253.7
0.1 Na ₃ -cit	-903	10.22	459	2840	1.07	1630	123.2
0.2 Na ₃ -cit	-922	15.31	758	310	4.64	1350	193.4

La courbe des diagrammes de Nyquist (Figure IV.14) ressemble à un demi-cercle. Les mesures de SIE des revêtements Zn-Sn déposés à partir de la solution de non-citrate ont montré un demi-cercle avec un diamètre plus petit. D'autre part, les revêtements d'alliage Zn-Sn produits à partir du bain de citrate ont un diamètre plus grand, ce qui indique que l'ajout de citrate augmente la résistance de transfert de charge (R_{ct}) ; dans laquelle cette dernière passe de 0.85 $\text{K}\Omega.\text{cm}^{-2}$ (SA) à 1.63 $\text{K}\Omega.\text{cm}^{-2}$ (avec additif) (Tableau IV.5).

La figure IV.14 illustre le circuit équivalent utilisé dans cette étude et le tableau IV.5 présente les valeurs des éléments de circuit équivalentes déterminées par simulation avec le programme de calcul de régression ZsimpWin. R_s est la résistance de l'électrolyte entre les électrodes, qui est définie par la conductivité de la solution NaCl, R_{ct} est la résistance de transfert de charge, Q est la capacité de la double couche et W est l'impédance de Warburg basée sur ces valeurs.

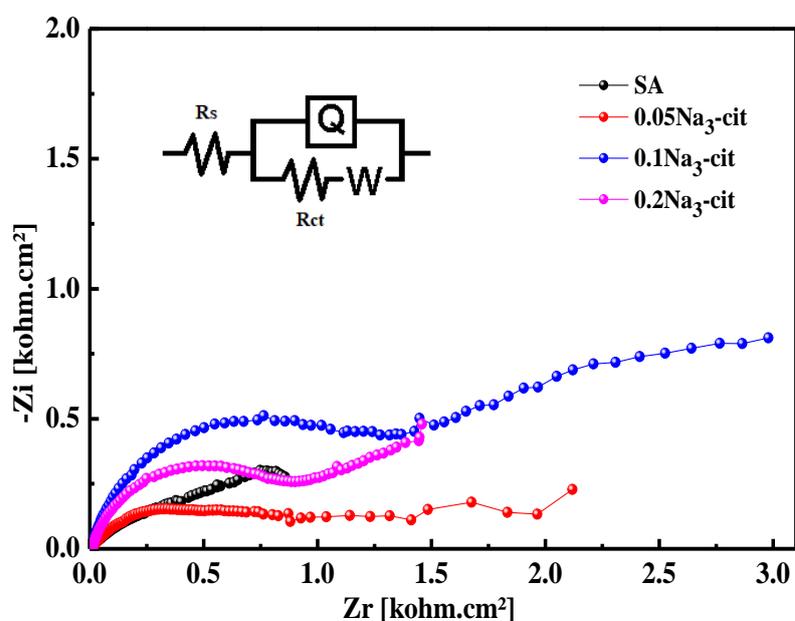


Figure IV.14 : Diagrammes Nyquist obtenus pour différents revêtements déposés à différents bains, sur substrat d'acier à température ambiante, immergés en solution de NaCl 3.5 % en poids.

L'alliage déposé en présence d'additif de 0.1 M a montré une meilleure résistance à la corrosion. Ce résultat concorde avec les courbes de dissolution anodique et les tracés de Tafel qui peuvent être attribués à une augmentation de la teneur en Sn (potentiel de réduction de Sn passe de -0.61 à -0.85 V/ECS, tableau IV.1). Les valeurs de R_{ct} obtenues dans le tableau IV.5 confirment les valeurs de résistance de polarisation (R_p) obtenues par des essais de polarisation linéaire dans une solution de NaCl 3.5% en poids (§ Tableau IV.5). La résistance à la corrosion du dépôt Zn-Sn formé avec l'ajout de 0.1 M d'additif, est la plus efficace.

Les valeurs de résistance de transfert de charge obtenues par l'analyse de SIE confirment bien les résultats obtenus par l'étude de polarisation linéaire, qui montre que les résultats obtenus par les deux méthodes sont en accord [17].

IV.4 Morphologie des dépôts après l'immersion

Les dépôts immergés dans la solution agressive ont été caractérisés par la microscopie électronique à balayage (MEB). Figure IV.15 montre les images des échantillons immergés dans

la solution de NaCl 3.5% pendant trois heures. La figure montre que les images (a) (sans agent complexant) et (b) (avec agent complexant 0.05 M) montrent un nombre relativement plus élevé de défauts (trous) que (c) (avec agent complexant 0.1 M).

Le revêtement élaboré en absence d'additif présente de nombreuses fissures et des fosses plus larges et plus profondes affectant même le substrat. On peut également conclure que la présence de citrates présente une résistance à la corrosion plus élevée dans le NaCl 3.5% en poids qu'en absence de l'agent complexant. La surface de l'alliage Zn-Sn semble recouverte de produits de corrosion blancs, principalement du chlorure de zinc monohydraté $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$.

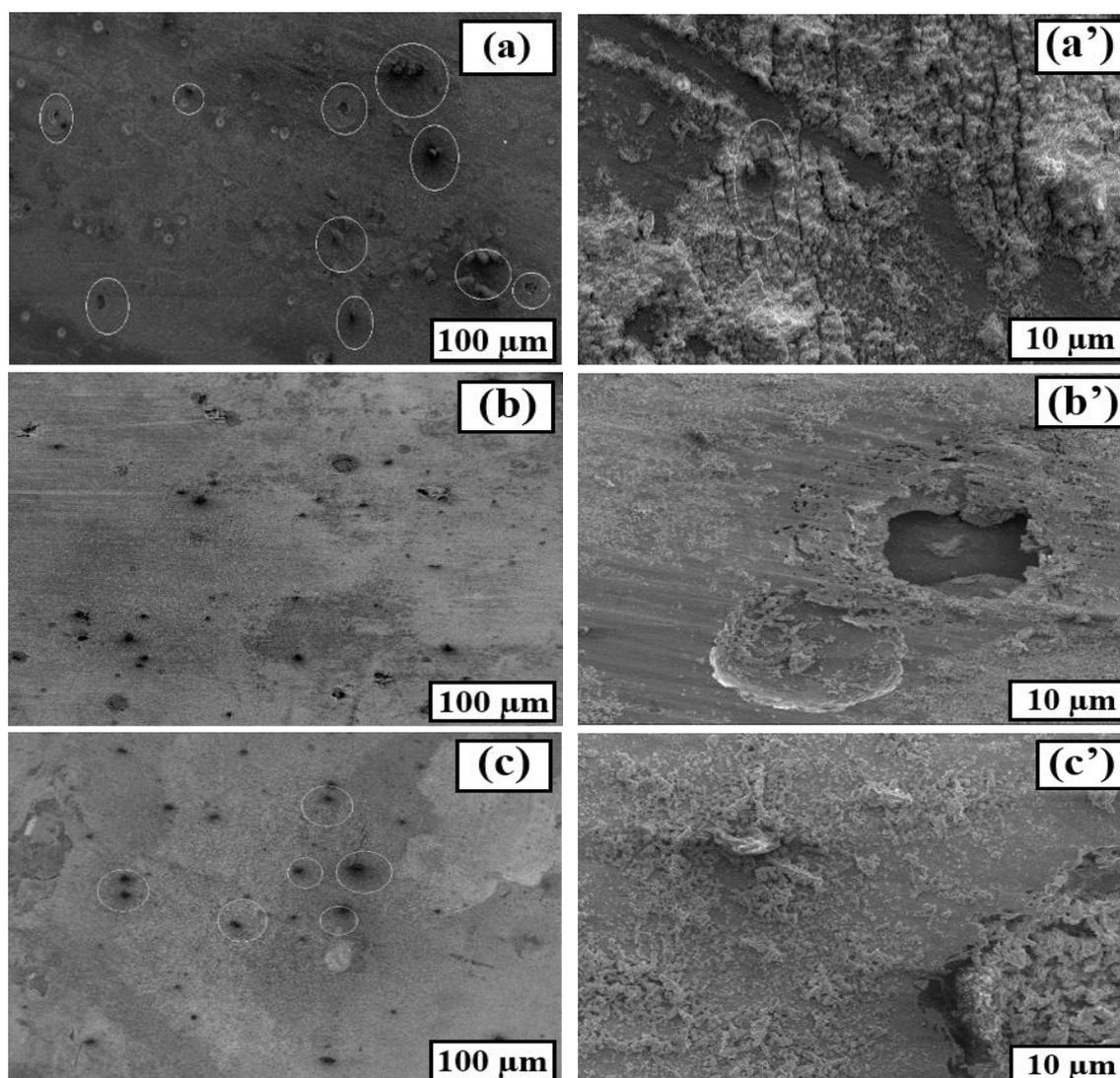


Figure IV.15 : Images MEB des alliages Zn-Sn après trois heures d'immersion dans une solution de NaCl 3.5% pour : a) sans additif b) 0.05 M Na_3 -cit c) 0.1 M Na_3 -cit ((a', b' et c') agrandir 10 fois).

Cette surface présentait des dommages sous forme de piqûres et de fissures irrégulières [23,25]. La surface des dépôts d'alliage Zn-Sn est caractérisée par une structure granulaire. La surface du dépôt obtenu à partir du bain en présence de Na_3 -cit est plus compacte et moins

poreuse, avec des grains plus petits et de forme sphérique, par rapport à la surface de l'échantillon (SA) ayant des gros grains et non uniformes et une surface poreuse.

Sur la base des résultats morphologiques, le dépôt obtenu à partir du bain contenant des citrates présente une surface constituée de grains fins conduisant à la formation d'un film protecteur uniforme et stable qui garantit une meilleure résistance à la corrosion.

IV.5 Conclusion

L'électrodéposition de l'alliage Zn-Sn a été effectuée sur des substrats en acier inoxydable dans des bains sans et avec du citrate comme agent complexant. Dans une solution contenant des citrates (0.05 à 0.2 M) à pH de 5, les espèces prédominantes dans l'électrolyte SnCit^{2-} et ZnHCit^- sont électrochimiquement inactives et réduites à des potentiels beaucoup plus négatifs. L'étude de l'effet de l'addition de citrate sur la structure de phase, la morphologie, la composition chimique et le comportement de corrosion des revêtements Zn-Sn.

L'étude par chronoampérométrie montre que la concentration de l'additif dans le bain d'électrolyte influence de manière significative la morphologie des dépôts de Zn-Sn. Un dépôt dense, homogène possédant une granulométrie fine a été obtenu à partir du bain contenant une concentration de $\text{Na}_3\text{-cit} = 0.1\text{M}$. La protection par les revêtements Zn-Sn contre la corrosion de l'acier est considérée comme une protection par anode sacrificielle. Ce résultat est conclu à partir des valeurs E_{corr} plus négatives que celle de l'acier dans NaCl 3.5%. Le revêtement Zn-Sn 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.

Références Bibliographiques :

- [1] H. Kazimierczak, P. Ozga, A. Jałowiec and R. Kowalik, *Surf. Coat. Technol.* 240 (2014) 311-319.
- [2] Y. Salhi, S. Cherrouf, M. Cherkaoui and K. Abdelouahdi, *Appl. Surf. Sci.* 367 (2016) 64-69.
- [3] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*, Academic Press, New York, second Ed, (1963).
- [4] N. M. Pereira, S. Salomé, C.M. Pereira and A.F. Silva, *J. Appl. Electrochem.* 42 (2012) 561-571.
- [5] V. L. Schreiber, C. M. Méndez, C. E. Schvezov, A. E. Ares, *TMS. Annual. Meeting.* (2014) 1109-1116.
- [6] H. Kazimierczak and P. Ozga, *Surf. Sci.* 607 (2013) 33-38.
- [7] M.E. Soares, C.A.C. Souza, S.E. Kuri, *Mat. Sci. Eng. A.* 402 (2005) 16.
- [8] A. J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical methods Fundamentals and Application", *John Wiley & Sons, Inc.* Second Ed, (2001).
- [9] W. Guoying, G. Hongliang, Z. Xiao, W. Qiong, Y. Junying, W. Baoyan, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7461.
- [10] A. Subramaniaa, A.R. Sathiyapriya, V.S. Muralidharan, *Inter. J. Hydrogen Energy.* 32 (2007) 2843.
- [11] J. Winiarski, W. Tylus, K. Winarskiand B. Szczygiel, *Corros. Sci.*91 (2015) 330-340.
- [12] S. Fashu, C.D. Gu, J.L. Zhang, W.Q. Bai, X.L. Wang and J.P. Tu, *Surf. Interface. Anal.* 47 (2015) 403-412.
- [13] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 879.
- [14] G. Gunawardena, G. Hills, T. Montengro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 138 (1982) 225.
- [15] S. Dubent, M. L. A. D. Mertens and M. Saurat, *Mater. Chem. Phys.* 120 (2010)371-380.
- [16] J. C. Liu, G. Zhang, S. Nagao, J. T. Jiu, M. Nogi, T. Sugahara, J. S. Ma and K. Suganuma, *Corr. Sci.* 99 (2015) 154-163.
- [17] S. S. Abd El-Rehim, S. M. Abd El-Wahab, S. M. Rashwan and Z. M. Anwar, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75 (2000) 237-244.
- [18] S. Fashu and R. Khan, *Trans. IMF.* 94 (2017) 237-245.
- [19] J. C. Liu, Z. H. Wang, J. Y. Xie, J. S. Ma, Q. Y. Shia, G. Zhang and K. Suganuma, *Corr. Sci.* 112 (2016) 150-159.
- [20] S. Fashu, R. Khan and S. Zulfiqar, *Trans. IMF.* 95 (2017) 217-225.

- [21] S. Dubent, M. De Petris-Wery, M. Saurat, H. F. Ayedi, *Mater. Chem. Phys.*, 104 (2007) 146-152.
- [22] H. Faid, L. Mentar, M.R. Khelladi and A. Azizi, *Surf. Eng.* 33 (2017) 529-535.
- [23] A. Kherfi, A. Madani, D. Chalal and S. Benidir, *Synth. Met.* 277 (2021) 116795.
- [24] J. C. Liu, G. Zhang, J. S. Ma and K. Suganuma, *J. of Alloys and Comp.* 644 (2015) 113-118.
- [25] S. Cramer, B. Covino, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, ASM. *Handbook. ASM International: Geauga County, OH, Vol. 13A, (2003).*
- [26] E. Gausand J. Torrent-Burgués, *J. Electroanal. Chem.* 549 (2003) 25-36.
- [27] S. Fashu, C. D Gu, J. L. Zhang, M.L. Huang, X. L. Wang, J. P. Tu, *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China.* 25 (2015) 2054.
- [28] K. Wang, H. W. Pickering, K. G. Weil, *Plating and Surf. Finish.* 91 (2004) 34-37.
- [29] H. Kazimierczak, P. Ozga, M. Słupska, Z. Swiatek and K. J. Berent, *Electrochem. Soc.* 161 (2014) 309-320.

Conclusion

Conclusion générale

L'électrodéposition à partir d'un bain de chlorure a été réalisée pour étudier l'effet du potentiel appliqué, sur le comportement d'électrodéposition de l'alliage Zn-Sn sur l'électrode en acier (304L) et leur résistance à la corrosion à pH égal à 3.5. Les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique et par voltampérométrie linéaire anodique montrent que l'augmentation du potentiel anodique appliqué augmente la teneur en Zn et réduit la quantité de Sn dans les revêtements Zn-Sn.

L'analyse morphologique par MEB indique que la morphologie de la surface des revêtements Zn-Sn a complètement changé quand le potentiel appliqué augmente de -1.1 à -1.3 V/ECS. Avec l'augmentation du potentiel appliqué, les spectres d'analyse élémentaire EDX ont prouvé la pureté des dépôts préparés, l'augmentation du potentiel de dépôt de -1.1 à -1.3 V/ECS conduit à une augmentation de la teneur en Zn de 9.9 à 76.4 wt % dans l'alliage (de $Zn_{10}Sn_{90}$ à $Zn_{76}Sn_{24}$), tandis que la quantité de Sn diminue de 89.7 à 22.6 wt %.

D'autre part, la quantité de Zn dans l'alliage Zn-Sn augmente tandis que la quantité de Sn diminue. D'après l'analyse par les rayons X (DRX), les dépôts formés à partir de tous les potentiels de dépôt ont montré un mélange de structures hexagonales de Zn et tétragonal de β -Sn.

Les tracés de Tafel et les mesures SIE montrent que le dépôt obtenu à un potentiel plus positif (-1.1 V/ECS) présente une meilleure résistance à la corrosion correspondant à la teneur plus élevée en Sn. Finalement, nous avons conclu que le dépôt de Zn-Sn obtenu à -1.1 V/ECS présente une protection sacrificielle avec un faible taux de dissolution dans un environnement corrosif, comparé aux autres potentiels (-1.2 et -1.3 V/ECS).

L'ajout de l'additif dans les bains à causer des changements remarquables sur le processus d'électrodéposition de l'alliage Zn-Sn. En effet, l'électrodéposition des films de Zn-Sn est caractérisée par une diminution des densités du courant sur les courbes voltampérométriques 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.

L'électrodéposition de l'alliage Zn-Sn avec diverses compositions, a été effectuée sur des substrats d'acier dans des bains sans et avec du citrate comme agent complexant électrodéposé à potentiel de déposition -1.3 V/ECS. L'étude de l'effet de l'addition de citrate sur la structure de phase, la morphologie, la composition chimique et le comportement à la corrosion des revêtements Zn-Sn est l'un des objectifs principaux de ce travail.

Le comportement électrochimique a conduit aux conclusions suivantes :

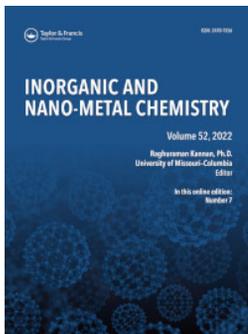
- L'étude des dépôts par voltampérométrie cyclique et linéaire anodique (dissolution) ont montré que les pics d'oxydoréduction sont reliés aux phases Zn et Sn.
- L'utilisation du bain de citrate conduit à des revêtements Zn-Sn lisses, compacts, adhérents, uniformes et contient des quantités plus élevées de Sn.
- L'analyse par les rayons X (DRX) a montré que les dépôts de Zn-Sn résultent d'une combinaison mécanique simple de plusieurs phases Zn et Sn, avec une diminution de la taille des particules, lors de l'augmentation de la concentration de citrate à un potentiel de dépôt de -1.3 V/ECS.
- Les courbes de Tafel et les mesures de SIE ont montré que les dépôts obtenus avec 0.1 M de Na₃-citrate dans le bain présentent une meilleure résistance à la corrosion correspondant à la teneur plus élevée en Sn.
- Le film Zn-Sn formé en présence de citrate comme agent complexant, dans les conditions ci-dessus, est un bon candidat pour la protection des aciers.

Les résultats présentés dans cette étude montrent que la présence de l'étain dans les alliages de zinc offre une meilleure protection des aciers contre la corrosion.

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

- Effet de plusieurs paramètres tels que : densité de courant imposé, température de bain, pH, bain ultrason, l'agitation, ...
- L'élaboration des dépôts d'alliages par méthode pulsée (indirecte).
- Elaboration des alliages Zn-Sn dans un bain en présence d'autres additifs organiques tels que (tartrate, gluconate...). Ces additifs ont une influence énorme sur la morphologie des dépôts (forme et taille des grains).
- L'élaboration des revêtements de Zn-Sn en présence des tensio-actifs dans le bain tels que : SDS, CTAB, ...
- Utilisation des dépôts de Zn-Sn élaborés dans différentes applications en électronique.

Annexes



Influence of applied potential on tin content in electrodeposition of Zn–Sn alloy coatings and its effect on corrosion protection

Sofiane Benidir, Ahmed Madani, Ouidad Baka, Amine Kherfi, Joseph Delhalle & Zineb Mekhalif

To cite this article: Sofiane Benidir, Ahmed Madani, Ouidad Baka, Amine Kherfi, Joseph Delhalle & Zineb Mekhalif (2022) Influence of applied potential on tin content in electrodeposition of Zn–Sn alloy coatings and its effect on corrosion protection, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 52:7, 899-909, DOI: [10.1080/24701556.2021.2025105](https://doi.org/10.1080/24701556.2021.2025105)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/24701556.2021.2025105>



Published online: 10 Jan 2022.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 68



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Influence of applied potential on tin content in electrodeposition of Zn–Sn alloy coatings and its effect on corrosion protection

Sofiane Benidir^{a,b} , Ahmed Madani^a, Ouidad Baka^{c,d}, Amine Kherfi^a, Joseph Delhalle^b, and Zineb Mekhalif^b

^aLaboratory of Electrochemistry and Materials (LEM), Processes Engineering Dept., Faculty of Technology, Ferhat Abbas-Setif 1 University, Setif, Algeria; ^bLaboratory of Chemistry and Electrochemistry of Surfaces (CES), Namur Institute of Structured Matter (NISM), University of Namur, Namur, Belgium; ^cLaboratory of Chemistry, Molecular Engineering and Nanostructures (LCIMN), Processes Engineering Dept., Faculty of Technology, Ferhat Abbas-Setif 1 University, Setif, Algeria; ^dDepartment of Processes Engineering, Kasdi Merbah Ouargla University, Ouargla, Algeria

ABSTRACT

In the present work, the electrochemical deposition of Zn–Sn alloy at different applied potentials is studied. The deposits were prepared from a chloride bath on a stainless steel substrate (SS) using cyclic voltammetry, chronoamperometry and anodic linear stripping voltammetry methods. X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive were used to study the structural, morphological and chemical composition of the deposits. The corrosion behavior of the elaborated samples was studied by open circuit potential (OCP), Tafel plot and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 3.5 wt-% NaCl solution. Results indicated that the Zn–Sn alloy coatings exhibit a synergistic property combining the barrier behavior afforded by Sn and strong passive behavior of Zn. Electrochemical measurements obtained by Tafel and EIS plots revealed that Zn–Sn alloy coatings obtained at more positive potential of -1.1V present best corrosion resistance.

ARTICLE HISTORY

Received 10 June 2021
Accepted 25 November 2021

KEYWORDS

Applied potential; cyclic voltammetry; corrosion resistance; electrodeposition; Zn–Sn alloy coatings

Introduction

Electroplated Zn is considered as a major approach for corrosion protection of steel substrates in aggressive environments. Nowadays, this procedure is well established and broadly used in many industrial applications.^[1] This is because electrodeposition is a simple and low cost technique in comparison with other methods such as mechanical alloying.^[2] The electrodeposition process is simple, easy, and economical to upgrade from laboratory to commercial scales and at the same time, it can be applied to a large variety of alloys.^[3] Additionally alloy's thickness and morphology are easily controlled by adjusting the electrodeposition parameters such as potential, time and electrolyte temperature during this procedure.

The use of Zn coatings is common and largely developed for corrosion protection of steel substrates,^[4] however Zn coatings quickly dissolve in corrosive environments.^[5] The problem of this dissolution has been solved to some extent by alloying it with noble metals to make the standard electrode potential of the alloy higher to the one of Zn. It has been shown that Zn, when alloyed with metals like Sn, Fe, Ni, and Co, imparts improved corrosion resistance of steel substrates.^[6–13]

Marino et al. deposited the Sn–Zn alloy for the primary time in 1915 as Dubent^[14,15] has reportable it. It has boomed through to electrolytes “stannate/cyanide”.^[14]

However, throughout the sixties, the utilization of Sn–Zn alloy coatings minimized significantly because of the toxicity of cyanide baths, issue of implementation and value. Tin was thought-about on the globe market as a valuable and so costly.^[14] The revived interest in Sn–Zn alloy coatings within the past decade is attributed to the efforts of the many researchers to develop electrolytic baths no noxious and certain to produce bright and unvaried deposits.^[14–18] It is well known that Sn forms a barrier to steel which resists atmospheric corrosion, nevertheless it is quite porous. Zn–Sn alloy coatings with a high amount of Sn have good corrosion resistance, acceptable frictional properties and ductility, and good solderability provided they are deposited as a continuous layer.^[19,20] Zn–Sn alloys are nontoxic in contrast to those of cadmium (toxic) and nickel (allergenic).^[9,20] Because of these numerous advantages, Zn–Sn coatings are used in various applications including automotive and electronic industries.^[21,22]

The corrosion protection of steel by Zn–Sn alloys coatings is a result of a two-combined effect: a barrier protection of Sn, on the one hand, and a galvanic protection offered by Zn, on the other hand. Electrodeposition of Zn–Sn alloys is interesting because they exhibit significantly higher corrosion resistance and better coverage of the surface than pure Zn coatings.^[18] It has been shown that Zn–Sn alloys with 20–30wt-% Zn, elaborated by electrodeposition exhibit the

Table 1. Basic baths composition and experimental parameters for binary Zn–Sn alloy electrodeposition.

Bath/(M)	ZnCl ₂	SnCl ₂	H ₃ BO ₃	Na ₂ SO ₄	pH	HCl
1	0.05	–	0.4	1	3.5	0.01
2	–	0.01	0.4	1	3.5	0.01
3	0.05	0.01	0.4	1	3.5	0.01

highest corrosion resistance. Moreover, Sn and Zn–Sn alloys are well known for their stability in various corrosive environments, due to the formation of a thin and stable passive oxide layer.^[23,24]

The reduction potential of Zn is far apart from that of Sn, such that co-deposition of these metals requires application of high overpotentials.^[25] The alternative to narrow the reduction potential gap between these two metals is through the use of appropriate additives or to reduce the concentration of the noble metal (Sn), they have been used for electrodeposition of binary Zn–Sn coatings^[23] have lower dissolution rates. The alloys composition and structure are directly related to the deposition potential. The plating baths, since the objective of the work, was to investigate the influence of different deposition potentials, and tries to determine how a change of Sn²⁺ ion content effects on composition, morphology and structure and to identify the one with the best corrosion resistance properties.

The results of the present study describe the first stages of tin, zinc, and tin-zinc deposits on stainless steel substrate at various deposition potentials. Cyclic voltammetry, current transients, and anodic linear stripping voltammograms (ALS) were used to study the electrochemical behavior of Sn–Zn alloy. In addition, X-Ray Diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electron dispersive analysis (EDX) were used to analyse the structure, the surface morphology and the composition of Sn–Zn films, respectively.

Experimental

Chemicals composition

The chemical compositions of the basic electrolyte used for Zn–Sn alloy deposition is composed of zinc chloride [ZnCl₂], (Aldrich, 98%), tin chloride [SnCl₂, 2H₂O], (Aldrich, 98%), boric acid [H₃BO₃], (Aldrich, 99.5%), sodium sulfate [Na₂SO₄], (Aldrich, 99%) and hydrochloric acid [HCl], (Aldrich, 36.5–38%). The pH of the electrolyte is fixed at 3.5 at room temperature (Table 1). These baths are chosen after some preliminary investigations on the chemical stability in order to avoid precipitation.

The electrolysis cell is glass (Pyrex®) with five apertures, three of them were used for the electrodes, and the other two allow deaeration of the solution by bubbling nitrogen and temperature control. The stainless steel (SS) used as substrates were cut from a sheet of AISI 304 L with a chemical composition (in wt-%) of Cr-18, Ni-10, Mn-2, P-0.045, S-0.01, N-0.05 (Fe = balance).

Before the deposition, the substrates were cleaned in nitric acid HNO₃, thoroughly polished. Water based diamond suspension (9, 3 and 1 μm) solutions are then used to

achieve a mirror polished surface without eye-visible defects, with 2500 and 4000 grade emery paper, and then degreased in an alkaline solution containing, NaOH and Na₂CO₃ followed by rinsing with distilled water.^[21]

The electrochemical study was performed at room temperature (25 °C) in a conventional three-electrodes cell using a PC controlled Voltalab 40 (PGZ301) potentiostat/galvanostat. An activated carbon pencil, used as counter electrode, was positioned parallel to the SS working electrode (1 cm²), with 2 cm constant distance. All potentials are referred to saturated calomel electrode (SCE).

Electrodeposition

To establish the appropriate potentials for Zn, Sn, and Zn–Sn depositions (0.05Zn–0.01Sn), cyclic voltammetry experiments were carried out at 20 mV.s^{−1} in the potential range from 0 to −1.5 V, anodic dissolution by linear stripping voltammetry (ALS) of deposits in a voltammetric mode was conducted at a scan rate of 5 mV.s^{−1}. The deposits are then prepared potentiostatically at various potentials and times but at same charge density 5 C.cm^{−2}.

The corrosion behavior of Zn–Sn alloy coatings was studied in 3.5 wt-% NaCl solution using the open circuit potential (OCP) evolution with time, potentiodynamic polarization (Tafel) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Anodic polarization experiments were carried out by sweeping the potential at a scan rate of 2 mV.s^{−1} from −1.2 to 0 V. Tafel plots were analyzed to determine the corrosion potential (E_{corr}), the corrosion current (I_{corr}) and the polarization resistance (R_p) for the coatings. The EIS measurements were obtained at OCP in the frequency range from 50 kHz to 10 mHz with an applied AC signal of 10 mV amplitude, to determine resistance of charge-transfer (R_{ct}). All experiments were duplicated and the reproducibility for this type of measurements was found to be satisfactory, the equivalent circuit elements obtained by simulation using the regression calculation ZSimpWin (3.21) software.

The morphologies and chemical compositions of the Zn–Sn coatings, were observed using a scanning electron microscope SEM (JEOL JSM-5500LV), coupled with an energy dispersive X-ray EDX analysis, having a gun with 0–10 keV of voltage accelerating to obtain information about the phase structure of the Zn–Sn deposits. X-ray diffraction measurements XRD (Empyrean, Malvern PANalytical), with Cu target ($\lambda = 0.15406$ nm) at a scanning rate of 4° min^{−1} and step of 0.02°, were done and they were performed in the 2θ range from 20° to 90°.

Results and discussion

Cyclic voltammetry results

In this part, the electrodeposition mechanism of metal ions was studied by cyclic voltammetry (CV), Figure 1 shows the cyclic voltammogram of SS electrode immersed in solutions of 0.4 M boric acid and 0.1 M sodium sulfate at pH = 3.5. The scan rate and bath temperature were fixed at 20 mV.s^{−1}

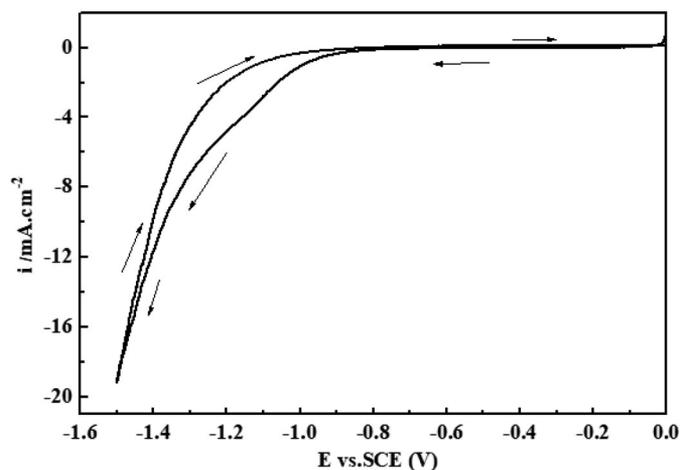


Figure 1. Cyclic voltammogram of SS working electrode in a support electrolyte (0.4 M H₃BO₃ and 1 M Na₂SO₄) at 25 °C and scan rate = 20 mV.s⁻¹.

and 25 °C, respectively. As demonstrated in Figure 1, there were no apparent redox current peaks at potential ranges from -0.85 V to 0 V. Therefore, the electrochemical window of SS working electrode was -0.85 V within which no apparent electrochemical reaction associated with the solution occurred.

On the forward scan of the voltammogram, we observed an increasing in the cathodic current from -0.85 V, at more negative potentials due to hydrogen evolution reaction from the following reaction (Equation (1)):



This hydrogen evolution will form air bubbles on the surface of the SS electrode, resulting in spongy deposits.^[26]

Before the study of the Zn-Sn alloy, the electrochemical behavior of the individual Zn²⁺ and Sn²⁺ ions were undertaken for the purpose of comparisons. Figure 2a and b shows typical cyclic voltammograms of SS substrate immersed at room temperature in three baths solutions containing Zn²⁺, Sn²⁺ and Zn²⁺ + Sn²⁺ (Table 1), the scan rate was fixed at 20 mV.s⁻¹. As zinc is less noble than tin, it deposits at higher negative potentials than tin.^[1]

Figure 2 shows a comparison between the CV of the Sn-Zn alloy and the CV of a single ion at the same concentration. From the cathodic scan, the first peak appears in -0.62 V corresponds to the reduction of Sn ions to Sn metallic on the SS electrode, while the reduction of Zn ions is near -1.23 V (Equations (2) and (3)). Similar reduction potentials have been reported for Sn, Zn, and Sn-Zn thin films electrodeposited on Pt electrode from a sulfate bath.^[27]

The reverse scan, for the single ion, shows a single anodic peak at -0.87 and -0.47 V corresponding to the dissolution of deposit Zn and Sn, respectively. This electrochemical behavior is in agreement with those observed by Pereira et al.^[28]



We also notice in the voltammograms (Figure 2a and b), the presence of a crossing of the cathodic branches in the

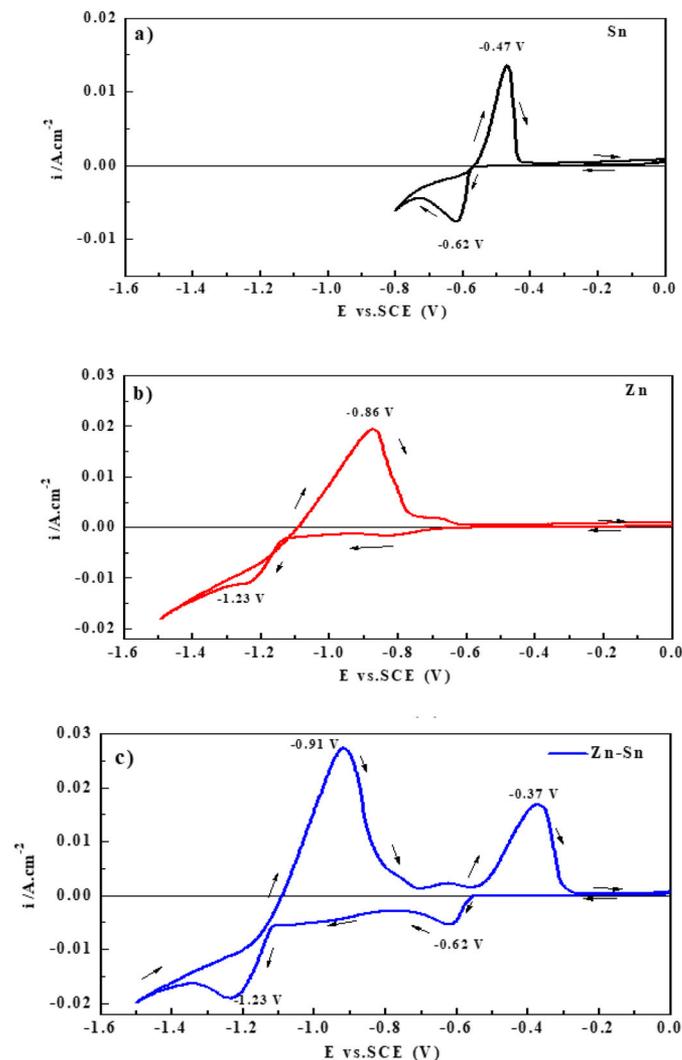


Figure 2. i-E cyclic voltammograms for SS in (a) Sn²⁺, (b) Zn²⁺ and (c) Zn²⁺ + Sn²⁺ at room temperature and scan rate 20 mV.s⁻¹.

round trip, this is due to the phenomena of nucleation and crystal growth of the new phases of Zn and Sn. The response curve of the zinc in the presence of tin ions is not as sharp as that seen in Figure 2b for pure zinc; this result was expected because the deposition of zinc is now occurring on a fresh tin surface rather than SS electrode. In addition, the cathodic peak of Sn reduction is followed by a large potential region, where the cathodic process is diffusion controlled. On the other hand, we noticed that the cathode current of Zn deposition in the presence of Sn has increased from 0.011 mA to 0.019 mA.

In the reverse scan, two oxidation peaks appearing at -0.91 V and -0.37 V correspond to the dissolution of Zn and Sn, respectively. In order to obtain Zn-Sn co-deposits, it is required to potential allowing the reduction of the less noble element.^[1]

Effect of scan rate

As shown in Figure 3, the influence of scanning rate on the cyclic voltammetry of 0.05Zn-0.01Sn prepared into SS electrode was studied, and it was found that the reduction peaks

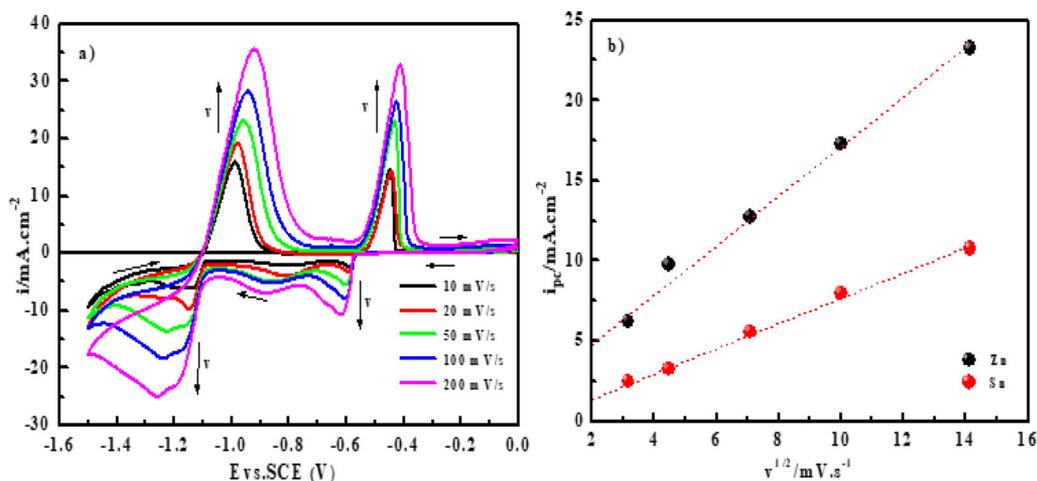


Figure 3. (a) Cyclic voltammetry of SS electrode with different scan rates in mixed bath containing 0.05Zn–0.01Sn, 0.4 M H₃BO₃ and 1 M Na₂SO₄, and b) the relationship between the cathodic peak current density (i_{pc}) and the square root of scan rate ($v^{1/2}$).

of Zn and Sn moved with the increase of scanning rate. Similarly, we can see that the intensity of these peaks increases as the scan rate increases. The obvious change in the deposition potential of Zn and Sn (Figure 3a), with the increase in scan rate is probably due to the fact that the electrodeposition has not experienced any significant influence of mass diffusion, in which electron transfer or surface chemical reaction steps are the controlling mechanism.^[29]

In the reverse scan, two oxidation peaks appear, which correspond to the oxidation of pure Zn (the zinc metal turns into a zinc ion at about -0.9 V, as shown in Figure 3). The second dissolution peak appears at about -0.4 V, corresponding to the dissolution of pure Sn into Sn²⁺ ions.

With the increase of the scanning rate, the reduction peak, and the oxidation peak potentials of Zn and Sn move to more negative and positive directions, respectively, this is a sign of an irreversible reaction. In addition, as shown in Figure 3b, a good linear relationship is obtained between the cathode peak current density (i_p) and the square root of the scan rate ($v^{1/2}$), which indicates that according to the Langmuir isotherm model, the reduction process of Sn and Zn is a diffusion-controlled adsorption process.^[30]

Effect of cathodic potential

In order to study the influence of the cathode limit on the electrochemical deposition of Zn–Sn alloy, several cyclic voltammograms were recorded in Figure 4. It can be seen that the cathodic peaks move towards the most negative potentials and the anodic peaks towards the more positive potentials when the limit potential increases in the cathodic direction. The anodic current density increases, from 6.5 to 19.1 mA for the dissolution of Zn and from 15.5 to 19.7 mA for the Sn oxidation, when the limit potential varies from -1.15 to -1.5 V versus SCE.

During the cyclic voltammetry of the SS electrode immersed in chloride electrolyte at various cathode limits, the current efficiency (R_c) is calculated. The R_c of the deposition reaction is obtained by performing the ratio between the dissolution peak charge Q_a and the deposition peak

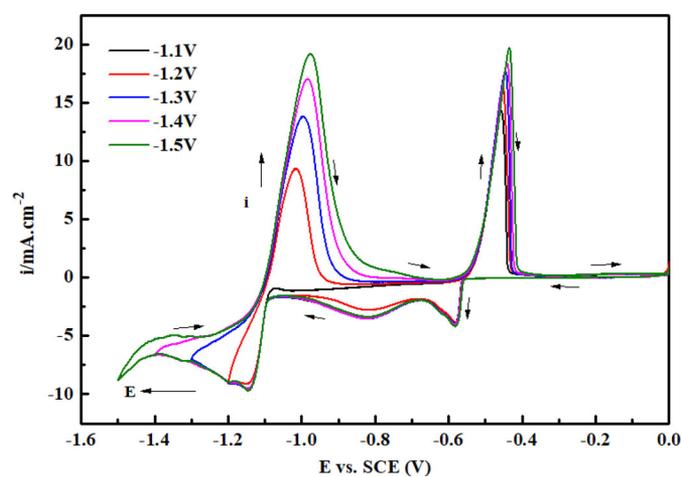


Figure 4. Voltammogram obtained from 0.05Zn–0.01Sn in the presence of 1 M Na₂SO₄ and 0.4 M H₃BO₃ at different limiting potentials.

charge Q_c when depositing the Zn–Sn alloy at different applied potentials (Equation (4)). This R_c is calculated according to the relationship:^[31,32]

$$R_c(\%) = (Q_a/Q_c) \times 100 \quad (4)$$

Figure 5 quantifies the contribution of the hydrogen evolution reaction during the Zn–Sn alloy electroplating process at different applied potentials. In general, the increase in current efficiency is explained by the low reduction of the proton in the presence of the metals.^[32–34] In our case, the R_c current efficiency increases with the increase of the applied potential (from -1.2 to -1.35 V vs. SCE) to reach 73% at -1.35 V versus SCE. The low efficiency of 47% at $E = -1.15$ V versus SCE, is due to the fact that at this potential the quantity deposited is mostly tin. Figure 01 shows that the potential for Zn deposition is not reached.

At more cathodic potentials (from -1.35 to -1.5 V vs. SCE), the R_c current efficiency gradually decreases from 73% to 50%. This decrease in R_c can be explained by the appearance of hydrogen co-reduction at these potentials where part of Q_c has contributed, as mentioned above, to the discharge of H⁺ protons. Contrary to our results, Vaes et al.^[33] have shown that inhibition of proton reduction occurs with nickel

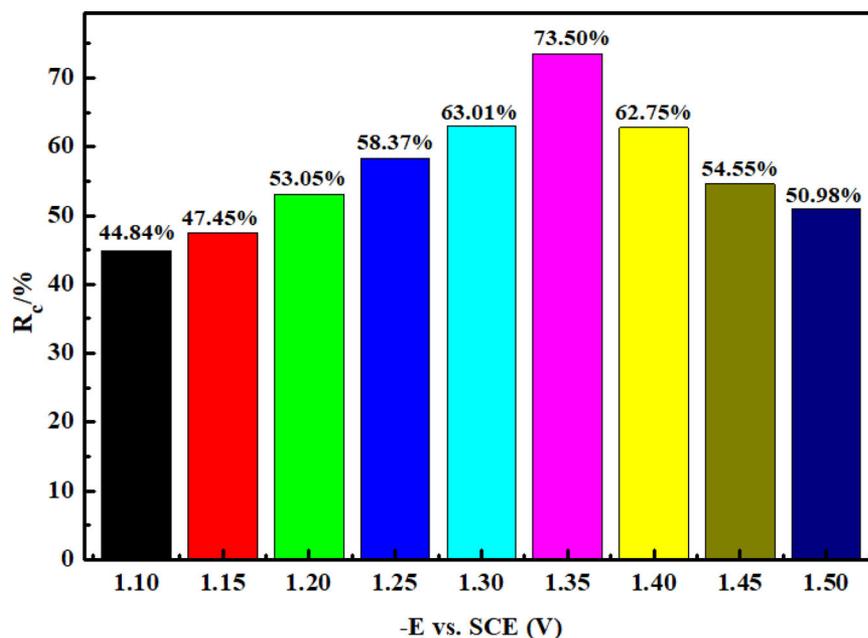


Figure 5. Current efficiencies obtained from the cathodic charge to anodic charge ratios during cyclic voltammetry of SS electrode immersed in 0.05Zn–0.01Sn, at various cathodic potentials limits.

or iron reduction due to partial occupation of the H⁺ adsorption sites by the intermediate reduction of metals.

Chronoamperometry

According to the results obtained from the cyclic voltammetry study, a suitable range of cathodic potentials is chosen for the subsequent deposition of 0.05Zn–0.01Sn alloys. Zn–Sn films were electrodeposited on SS electrode from a chloride bath at room temperature and various cathodic potentials of –1.1, –1.2 and –1.3 V. The electrodeposition time was adjusted to maintain the same charge density of 5 C.cm^{–2} to obtain same thicknesses (about 3 μm). The charge densities were derived from the average densities using Faraday's law and the densities of the elements under study Equation (5), Zn (7.2 g.cm^{–3}) and Sn (7.4 g.cm^{–3}):

$$e = \frac{itM}{nF\rho S} = \frac{QM}{nF\rho S} \quad (5)$$

where, e is the coating thickness, i is the plating current, S is the surface area, Q is the charge density, F is the faraday constant = 96,500 C, and ρ is the alloy density (average).

Figure 6 shows the current density-time dependence of Zn–Sn alloy deposited on the SS electrode at different deposition potentials in the range of –1.1 to –1.3 V.

It can be seen from the figure that all the curves have roughly similar shapes. At deposition potential of –1.1 V and –1.2 V, the current density increases rapidly from –24.8 to –4.7 mA.cm^{–2} and from –28.1 to –8.2 mA.cm^{–2}, respectively, during the first 40 s due to the nucleation process. By increasing the deposition time, the current density gradually decreases until it reaches –7.4 and –9.5 mA.cm^{–2} for a cathodic potential of –1.1 V and –1.2 V, respectively. This decrease is due to covering of SS surface by Zn–Sn alloy or may be due to the diffusion process.^[34]

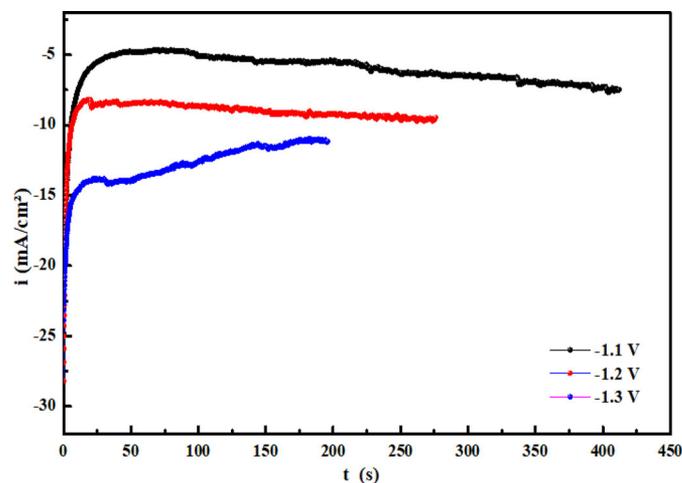


Figure 6. i -transients obtained at different deposition potential for 0.05Zn–0.01Sn electrodeposited on SS at room temperature.

It is clear that the shape of the curve changes slightly at deposition potential of –1.3 V and the current density increases rapidly during the first 20 s due to the nucleation process. Furthermore, as the deposition time increases, a small increment was noticed for the current density from –13.7 to –11 mA.cm^{–2}.

XRD analysis

XRD analysis was used to identify the crystalline phases and the picks orientation of the deposit. Figure 7 shows the XRD patterns of the Zn–Sn prepared on SS substrates from 0.05Zn–0.01Sn electrolytes at different deposition potentials (–1.1 V to –1.3 V).

The SS electrode is denoted with a star. According to the Zn–Sn equilibrium phase diagram,^[28] Zn and Sn have very low mutual solubility, which leads to the formation of a

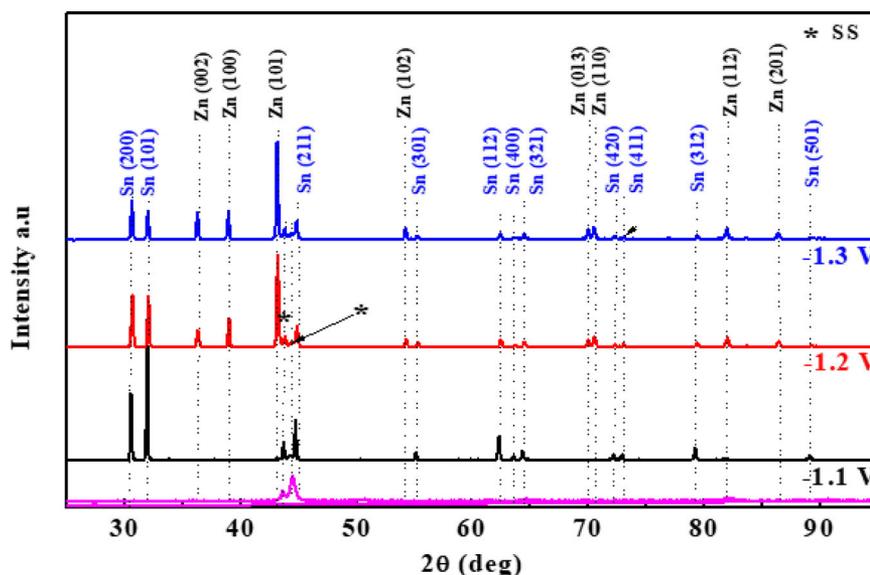


Figure 7. XRD patterns for 0.05Zn–0.01Sn alloys electrodeposited at various deposition potentials.

Zn–Sn mixture at room temperature instead of a single-phase compound.^[28] All XRD patterns for Zn–Sn thin film showed the (002), (100), (101), (102), (013), (110), (112), and (201) planes for hexagonal close-packed Zn (JCPDS 04-0831) and the (200), (101), (211), (301), (112), (400), (321), (420), (411), (312), and (501) planes for Sn tetragonal β -Sn (JCPDS 04-0673). When the deposition potential increased, no new phases were observed, and no specific displacement was observed in the XRD patterns of the Zn–Sn deposits.^[35]

This means that the mixture of Zn and Sn phases formed during deposition from a chloride bath. As can be seen in Figure 7, both Zn and Sn phases have a stronger X-ray intensity for (101) planes. While, the deposition potential varies from -1.1 to -1.3 V, the intensity of the Sn (101) peak decreases due to the gradually reducing of Sn amount in the alloy. On the other hand, an increasing proportion of Zn with an applied potential was found.

SEM and EDX analysis

SEM and EDX were used to characterize the influence of applied potential on the surface morphology and chemical composition of 0.05Zn–0.01Sn electrodeposited on SS electrode at room temperature. Figure 8 shows that the deposit morphology changes significantly with the deposition potential. At a value of -1.1 V, the deposits form a uniform and homogenous coating with a fine granular shape corresponding Sn film. Similarly, we can see that some large-sized grains distributed irregularly on the tin deposits (red circles), which may be due to the formation of the first zinc grains at this potential. These results were confirmed by EDX analysis (Figure 8A'), in which it was found that the amount of Sn (90 wt-% Sn) was found greater than Zn (5 wt-% Zn) quantity.

At more negative deposition potentials (-1.2 V and -1.3 V), the surface morphology has completely changed compared to the deposition obtained at a potential equal to -1.1 V. In the two images (b and c), it can be seen that the

two coatings completely cover the substrate and no cracks are formed. It is obvious that the first tin layer obtained at -1.1 V is covered by the new phase of Zinc. The latter has lower homogeneity and uniformity. This may be due to the increase in the deposition rate at this potential. It can be clearly seen from these two figures that due to the increase in the height of the EDX peaks, an increasing of the deposition potential from -1.2 V to -1.3 V will result an increase in the Zn content from 52.5 wt-% to 75.6 wt-% in the alloy, while the Sn amount decrease 45.5 wt-% to 21.7 wt-%.

Anodic linear stripping voltammograms (ALSIV)

The anodic linear sweep voltammograms (ALSIVs) recorded during the dissolution of the 0.05Zn–0.01Sn deposit (Figure 9) shows the phase structure of the alloy obtained at different deposition potentials from -1.1 to -1.3 V. Based on ALSIV, the phase structure existing in the obtained Zn–Sn alloy was identified.

It can be seen from Figure 9 that when the deposition potential is -1.1 V, the dissolution of the Zn–Sn alloy occurs under two voltammetric dissolution peaks at -0.85 and -0.30 V. The first oxidation peak is attributed to the dissolution of Zn from pure metallic zinc; the second one is ascribed to dissolution of Sn from tin phase. When the deposition potential increases from -1.1 to -1.3 V, both dissolution picks were shifted toward the positive direction indicating that the corrosion resistance of Zn–Sn alloy is improved.^[36] Also, the increase in anodic current density indicates that as the cathode potential increases, the content of alloy components (Zn and Sn) also increases.^[36]

Corrosion performance of deposits in 3.5 wt-% NaCl solution: Open circuit potential measurement

OCP measurement is a strong technique for studying the corrosion behavior of alloys,^[23] because it is well known that the OCP measured in the electrolyte is the equilibrium

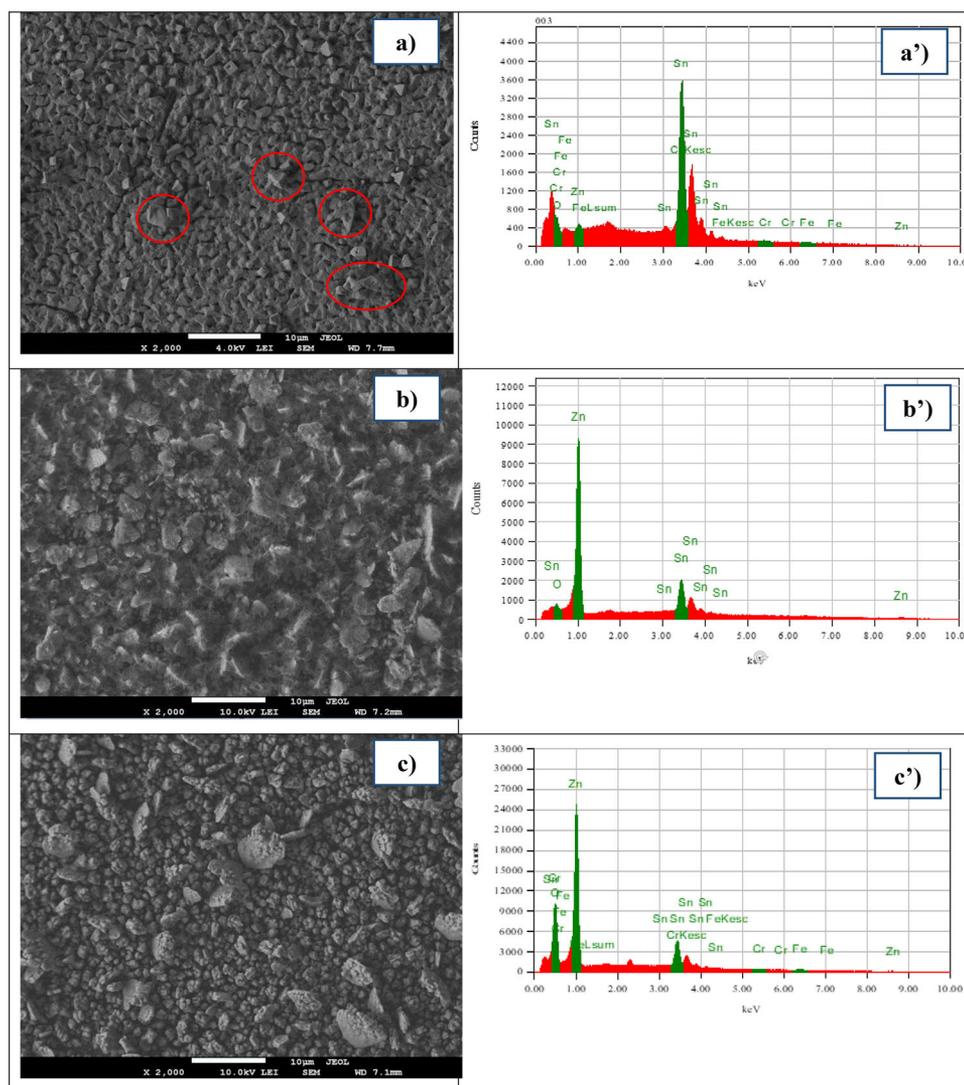


Figure 8. Scanning electron micrographs and EDX of Zn–Sn alloy electrodeposited on SS substrates at potentials of (a) -1.1 V, b) -1.2 V and c) -1.3 V.

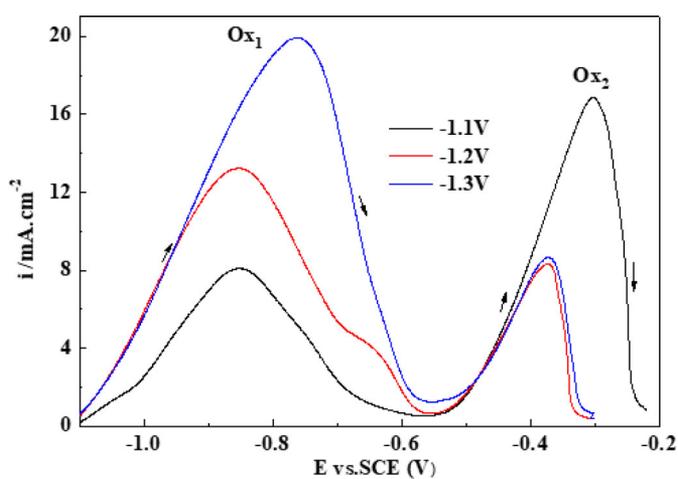


Figure 9. Linear stripping voltammetry ALSV of $0.05\text{Zn}-0.01\text{Sn}$ alloy electrodeposited at various deposition potentials, -1.1 V, -1.2 V, and -1.3 V on SS substrate at $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ scan rate.

potential of the cathodic and anodic reactions. If the electrolyte is a corrosive medium, the measured OCP can be identified as the free corrosion potential of the sample. After

electrodeposition of Zn–Sn thin films on SS electrode, the samples were immersed into a 3.5 wt-% NaCl solution and the open circuit potential (OCP) was recorded (Figure 10).

Under the same conditions, the corrosion potential of all samples is more negative than that of the SS substrate (-0.169 V), which is similar to the observations of several authors.^[19,23] This means that the electrodeposited $0.05\text{Zn}-0.01\text{Sn}$ coatings can provide sacrificial cathodic protection for the SS substrate.^[25] In addition, when the deposition potential increased from -1.1 V to -1.3 V, the OCP value increased from -0.6 V to -1.06 V, which may be due to the increase of the active element Zn in the Zn–Sn coating.

Potentiodynamic polarization analysis (tafel)

The potentiodynamic polarization technique was used to investigate the electrochemical behavior of the coatings in 3.5 wt-% NaCl solution at room temperature. Figure 11 shows the Tafel curves recorded for $0.05\text{Zn}-0.01\text{Sn}$ alloys on SS electrode, this curves were plotted after OCP experiments.

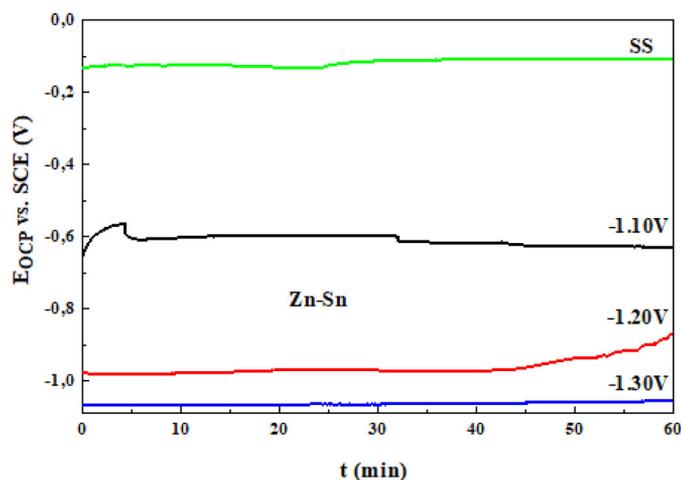


Figure 10. EOCp-t curves obtained for different potentials deposition from 0.05Zn–0.01Sn, on SS substrate at room temperature, in 3.5 wt-% NaCl solution.

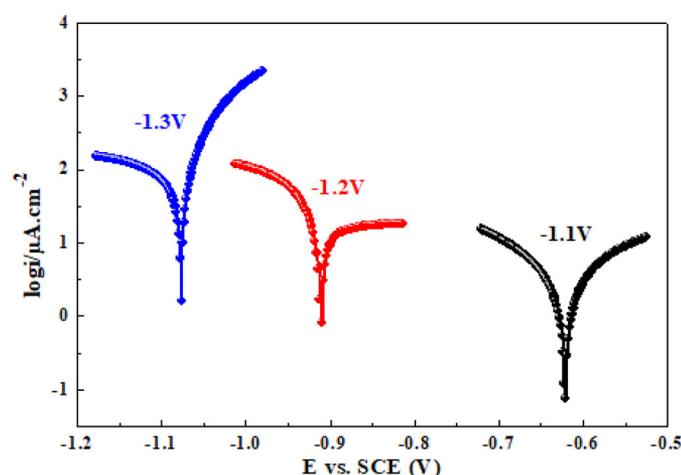


Figure 11. Tafel polarization plots obtained for different potentials deposition from 0.05Zn–0.01Sn, on SS substrate at room temperature, in 3.5 wt-% NaCl solution.

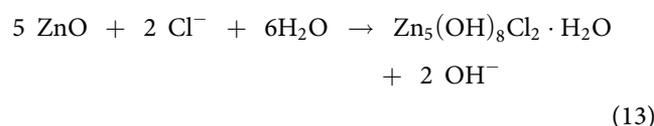
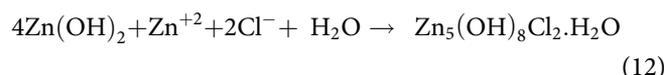
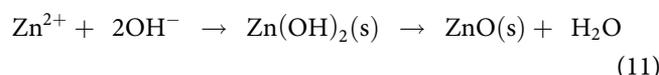
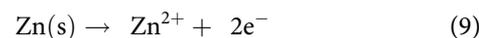
From the Figure 11, it can be seen that the corrosion potentials, for all the 0.05Zn–0.01Sn coatings was shifted to a negative values, with the increase of applied potential (from -0.62 to -1.07 V when the applied potential increased from -1.1 to -1.3 V). This clearly shows that an increase in the Zn content in the alloy leads to property that is more sacrificial. It is obvious from the results, presented in Table 2 of corrosion behavior, which the corrosion potential of the Zn–Sn deposits depends on alloy composition.

The electrochemical parameters such as corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (i_{corr}), polarization resistance (R_p) and corrosion rate values are summarized in Table 2.

The Table 2 shows that 0.05Zn–0.01Sn alloy coatings with higher Sn content, at more positive potential of -1.1 V, are of nobler E_{corr} and of lower corrosion rate and thus are of higher corrosion resistance in the active region. From these results, we suggest that the corrosion resistance of deposited alloys is correlated to several important factors such as chemical composition, phase composition, texture or preferred orientation, grain size, residual stresses, defects (porosity), surface morphology, and roughness. Since tin is

more active element than zinc, it is expected that the electrochemical activity of Zn–Sn alloys (solid solutions) is greater than pure Zn, and is increased by increasing tin content (in the deposit).^[37,38]

Thus, the improvement achieved in the corrosion resistance of the Zn–Sn alloy, deposit can be explained by the presence of Sn, which is consistent with another study,^[18,20] when Zn–Sn is corroded, Zn starts to dissolve according to the followings Equations (9)–(12):^[25]



The reduction of dissolved oxygen Equation (10) lead to formation of adherent protective films of very stable hydroxides $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ and oxides ZnO(s) . Chloride ions migrate to anodic sites, Zinc dissolves preferentially at the beginning of the corrosion process, providing galvanic protection to the steel. This, however, leads to an enrichment of the Zn–Co alloy with the nobler component (dezincification). This newly formed coating acts as a protective barrier layer, which reduces the corrosion rate.^[39] Short et al.^[40] confirmed this mechanism for Zn–Co alloys containing 1–10% Co.

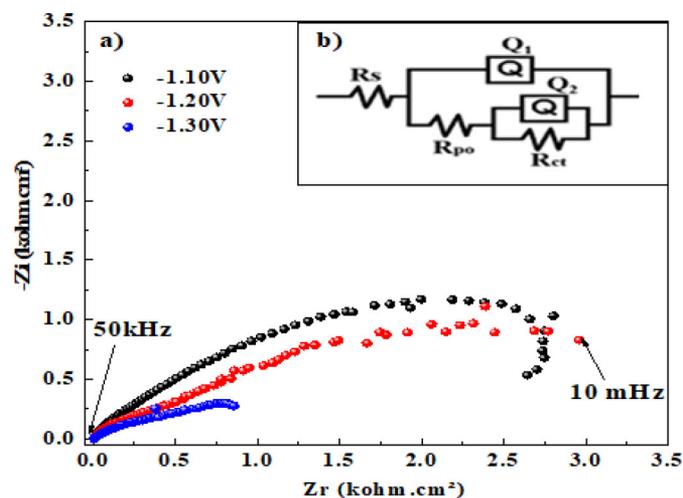
Known that the presence of tin in the Zn–Sn coating, increases the dissolution of zinc in NaCl solution, which causes the metal ion to react with Cl^- to form zinc hydroxychloride (ZHC), resulting the formation of Zinc hydroxyhydrochloric ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) according to Equations (12) or (13),^[41–43] by limiting the dissolution of the alloy, for a significant lowering in its corrosion rate (Figure 9), thereby enhancing protective characteristics.^[20]

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis

The electrochemical impedance spectroscopies (EIS) measurement is used to evaluate the characteristics of the electrochemical process occurring at the electrode/solution interface in corrosive solutions.^[44] Corrosion behavior of 0.05Zn–0.01Sn coatings electrodeposited at various applied potentials was evaluated using EIS. Figure 12 illustrates Nyquist diagrams and equivalent circuit of deposits, after immersion for 1 h in 3.5 wt-% NaCl solution at room temperature. For Nyquist plots, the curves for all deposits have a same shape and we show two depressed capacitive semi-circles. It has been reported that the deviations from circular shape are often referred to the frequency dispersion of interfacial impedance which arises due to different factors, such as surface roughness, impurities, dislocations, grain

Table 2. Corrosion characteristics of the 0.05Zn–0.01Sn deposits, obtained by polarization in 3.5 wt-% NaCl solution^[37].

Deposition potential (E vs. SCE (V))	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	R_p ($\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)	β_a ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	β_c ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	CR ($\mu\text{m}\cdot\text{year}^{-1}$)
–1.1	–0.62	5.9	7.38	137.1	–119.4	95.9
–1.2	–0.91	34.3	1.38	330.5	–216.8	395.2
–1.3	–1.07	98.3	0.22	68.5	–155.5	749.3

**Figure 12.** (a) Nyquist plots obtained for different coatings deposited at different potentials from 0.05Zn–0.01Sn, on SS substrate at room temperature, in 3.5 wt-% NaCl solution. (b) Electrical equivalent circuit using ZSimpWin software for EIS analysis.**Table 3.** R_s , R_{ct} and calculated circuit element values using ZSimpWin software for EIS analysis of the 0.05Zn–0.01Sn coatings obtained from the impedance spectra, in 3.5 wt-% NaCl solution at various potentials deposition, on a SS substrate at room temperature.

Deposition potential (E vs. SCE (V))	R_s ($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)	Q_1 ($\Omega^{-1}\cdot\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)	Q_2 ($\Omega^{-1}\cdot\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$)	R_{po} ($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)
–1.1	6.65	2.4×10^{-4}	4.86	4.6×10^{-4}	600.1
–1.2	6.01	1.3×10^{-3}	1.71	6.1×10^{-4}	389.5
–1.3	5.94	2.2×10^{-3}	0.85	1.4×10^{-3}	44.39

boundaries and the formation of porous layers and in homogenates of the electrode surface.^[45–47]

The first semicircle at high frequency range (HF) was related to the charge transfer resistance (R_{ct}) of the corrosion process and the double layer capacitance (C_{dl}) of the liquid/electrode interface.^[48] The second semicircle, obtained at low frequencies, reveals the formation of a passive film with R_p higher than R_{ct} . It is then possible to believe that a charge transfer occurred without mass transport by dissolution of the coating. This can be explained by preferentially dissolving zinc according to the selective corrosion mode of tin-zinc deposits.^[19] In addition, it is clear that the diameter of the semicircles is reduced by increasing the applied potential from –1.1 to –1.3 V. Deposits with higher corrosion resistance have larger semicircle diameters, the decreasing C_{dl} value suggests increasing the thickness of the double layer which protect the metal by the attack of corrosion.^[49]

The equivalent circuit was used to fit the EIS results, and the values of the equivalent circuit elements obtained by simulation using the regression calculation software ZSimpWin, are represented in Figure 12 and Table 3, respectively. R_s is the resistance of the electrolyte, R_{ct} is the

resistance to charge transfer occurring in the double layer, Q_1 corresponding to the capacitance attributed to the double layer, R_{po} represents the resistance of porous corrosion product layer and finally the Q_2 that relates to the process of diffusion through the oxide film formed on metal.

The best coating with the maximum impedance modulus was found for the coating formed at –1.1 V, this result can be related to the higher amount of Sn in the Zn–Sn alloy, which confirms the anodic dissolution curves and Tafel plots. R_{ct} values obtained using EIS (Table 3) are also in a good agreement with R_p values obtained using linear polarization studies in 3.5 wt-% NaCl solution. The 0.05Zn–0.01Sn deposit obtained at –1.1 V exhibits the highest corrosion resistance. The polarization resistance values obtained using EIS analysis were extremely consistent with the value obtained using the linear polarization study, indicating that both methods can reliably predict corrosion.^[24]

Conclusion

The electrodeposition from a chloride bath was carried out to study the effect of applied potential at pH of 3.5 on the electrodeposition behavior of the 0.05Zn–0.01Sn alloy on SS electrode and their corrosion resistance. Results obtained from cyclic voltammetry and anodic linear stripping voltammetry show that the increasing in applied potential increased the Zn content and reduced the amount of Sn in Zn–Sn coatings.

SEM analysis indicates that the surface morphology of 0.05Zn–0.01Sn coatings has completely changed when the applied potential increases from –1.1 V to –1.3 V. With increase in applied potential, EDX spectra proved the high purity of the prepared deposits. On the other hand, the quantity of the Zn in Zn–Sn alloy increases whilst the Sn amount decreases. From the XRD analysis, the deposits formed from all deposition potentials showed a mixture of hexagonal close-packed Zn and tetragonal β -Sn structures. Tafel plots and EIS measurements show that deposit obtained at more positive potential (–1.1 V) exhibit better corrosion resistance corresponding to the higher content of Sn. Finally, we concluded that the Zn–Sn deposit obtained at –1.1 V exhibits sacrificial protection with low dissolution rate in a corrosive environment, compared to the other potentials (–1.2 and –1.3 V).

Acknowledgements

The authors would like to thank the Algerian Ministry of Higher Education & Scientific Research (MESRS), and General Directorate of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT)-Algeria for financial support.

Disclosure statement

The present manuscript, or its contents in some other form, has not been published previously by any of the authors and/or is not under consideration for publication in another journal at the time of submission. All coauthors have agreed on its contents.

ORCID

Sofiane Benidir  <http://orcid.org/0000-0002-8797-9009>

References

- Brenner, A. *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*, 2nd ed. Academic Press, New York, 1963.
- Antón, R. L.; Fdez-Gubieda, M. L.; García-Arribas, A.; Herreros, J.; Insausti, M. Preparation and Characterisation of Cu-Co Heterogeneous Alloys by Potentiostatic Electrodeposition. *Mater. Sci. Eng. A* **2002**, *335*, 94–100. DOI: [10.1016/S0921-5093\(01\)01914-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01914-1).
- Panagopoulos, C. N.; Papachristos, V. D.; Christoffersen, L. W. Lubricated Sliding Wear Behaviour of Ni-P-W Multilayered Alloy Coatings Produced by Pulse Plating. *Thin Solid Films* **2000**, *366*, 155–163. DOI: [10.1016/S0040-6090\(00\)00749-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)00749-5).
- Conde, A.; Arenas, M. A.; De Damborenea, J. J. Electrodeposition of Zn-Ni Coatings as Cd Replacement for Corrosion Protection of High Strength Steel. *Corr. Sci.* **2011**, *53*, 1489–1497. DOI: [10.1016/j.corsci.2011.01.021](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.021).
- Knotková, D.; Bartoň, K. Effects of Acid-Deposition on Corrosion of Metals. *Atmos. Environ. A. Gen. Top.* **1992**, *26*, 3169–3177. DOI: [10.1016/0960-1686\(92\)90473-X](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90473-X).
- Fratesi, R.; Roventi, G.; Giuliani, G.; Tomachuk, C. R. Zinc-Cobalt Alloy Electrodeposition from Chloride Baths. *J. Appl. Electrochem.* **1997**, *27*, 1088–1094. DOI: [10.1023/A:1018494828198](https://doi.org/10.1023/A:1018494828198).
- Karahan, I. H.; Güder, H. S. Electrodeposition and Properties of Zn, Zn-Ni, Zn-Fe and Zn-Fe-Ni Alloys from Acidic Chloride-Sulphate Electrolytes. *Trans. IMF* **2009**, *87*, 155–158. DOI: [10.1179/174591909X438875](https://doi.org/10.1179/174591909X438875).
- Felloni, L.; Fratesi, R.; Quadrini, E.; Roventi, G. Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloys from Chloride Solution. *J. Appl. Electrochem.* **1987**, *17*, 574–582. DOI: [10.1007/BF01084132](https://doi.org/10.1007/BF01084132).
- Guaus, E.; Torrent-Burgués, J. Tin-Zinc Electrodeposition from Sulphate-Gluconate Baths. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *549*, 25–36. DOI: [10.1016/S0022-0728\(03\)00249-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00249-3).
- Faid, H.; Mentar, L.; Khelladi, M. R.; Azizi, A. Deposition Potential Effect on Surface Properties of Zn-Ni Coatings. *Surf. Eng.* **2017**, *33*, 529–535. DOI: [10.1080/02670844.2017.1287836](https://doi.org/10.1080/02670844.2017.1287836).
- Ding, L.; Chen, C.; Dong, Y.; Cheng, J.; Niu, Y. Theory and Technology for Electroplating a Rose Golden Cu-Zn-Sn Alloy Using a Disodium Ethylenediamine Tetraacetate System. *J. Appl. Electrochem.* **2019**, *49*, 715–729. DOI: [10.1007/s10800-019-01316-z](https://doi.org/10.1007/s10800-019-01316-z).
- Rakitin, V. V.; Gapanovich, M. V.; Kolesnikova, A. M.; Sedlovets, D. M.; Bashkirov, S. A.; Hekkel, V. S.; Osakovich, Y. V.; Gremenok, V. F.; Novikov, G. F. The Influence of High-Temperature Annealing of Electrochemically Deposited Cu-Zn-Sn Layers on the Composition and Structure of Kesterite Films-Absorbing Layers of Solar Cells. *Russ. Chem. Bull.* **2019**, *68*, 1171–1177. DOI: [10.1007/s11172-019-2535-y](https://doi.org/10.1007/s11172-019-2535-y).
- Nayana, K. O.; Prashanth, S. A.; Venkatesha, T. V.; Pandurangappa, M. Effect of Additives on Nanocrystalline Bright Zn-Ni-Fe Alloy Electrodeposit Properties. *Surf. Eng.* **2019**, *35*, 1061–1069. DOI: [10.1080/02670844.2019.1588487](https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1588487).
- Dubent, S.; De Petris-Wery, M.; Saurat, M.; Ayedi, H. F. Composition Control of Tin-Zinc Electrodeposits through Means of Experimental Strategies. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *104*, 146–152. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2007.02.100](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.100).
- Kazmierczak, H.; Ozga, P. Electrodeposition of Sn-Zn and Sn-Zn-Mo Layers from Citrate Solutions. *Surf. Sci.* **2013**, *607*, 33–38. DOI: [10.1016/j.susc.2012.08.010](https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.08.010).
- Blunden, S. J.; Killmeyer, A. J. Sn-Zn Alloy Electroplates Outperform Cadmium Deposits. *Adv. Mater. Processes* **1991**, *140*, 37–39.
- Zanella, C.; Xing, S.; Deflorian, F. Effect of Electrodeposition Parameters on Chemical and Morphological Characteristics of Cu-Sn Coatings from a Methanesulfonic Acid Electrolyte. *Surf. Coat. Technol.* **2013**, *236*, 394–399. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2013.10.020](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.020).
- Dubent, S.; Mertens, M. L. A. D.; Saurat, M. Electrodeposition, Characterization and Corrosion Behaviour of Tin-20wt-% Zinc Coatings Electroplated from a Non-Cyanide Alkaline Bath. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *120*, 371–380. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2009.11.017](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.11.017).
- Guaus, E.; Torrent-Burgués, J. Tin-Zinc Electrodeposition from Sulphate-Tartrate Baths. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *575*, 301–309. DOI: [10.1016/j.jelechem.2004.09.022](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.09.022).
- Miller, P. J.; Cuthbertson, J. W. Tin-Zinc Alloy Plating. *J. Met. Finish* **1949**, *47*, 44–49.
- Lowenheim, F. A.; Macintosh, R. M. The Development of Tin-Zinc Alloy Plating in the USA. *J. Electrodep. Tech. Soc.* **1951**, *27*, 115–128.
- Fashu, S.; Gu, C. D.; Zhang, J. L.; Bai, W. Q.; Wang, X. L.; Tu, J. P. Electrodeposition and Characterization of Zn-Sn Alloy Coatings from a Deep Eutectic Solvent Based on Choline Chloride for Corrosion Protection. *Surf. Interface Anal.* **2015**, *47*, 403–412. DOI: [10.1002/sia.5728](https://doi.org/10.1002/sia.5728).
- Fashu, S.; Khan, R.; Zulfiqar, S. Ternary Zn-Mn-Sn Alloy Electrodeposition from an Ionic Liquid Based on Choline Chloride. *Trans. IMF* **2017**, *95*, 217–225. DOI: [10.1080/00202967.2017.1306371](https://doi.org/10.1080/00202967.2017.1306371).
- Fashu, S.; Khan, R. Electrodeposition of Ternary Zn-Ni-Sn Alloys from an Ionic Liquid Based on Choline Chloride and Their Characterisation. *Trans. IMF* **2016**, *94*, 237–245. DOI: [10.1080/00202967.2016.1209920](https://doi.org/10.1080/00202967.2016.1209920).
- Schlesinger, M.; Paunovic, M. *Modern Electroplating*, 5th ed. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2010.
- Taguchi, A. d S.; Bento, F. R.; Mascaro, L. H. Nucleation and Growth of Tin-Zinc Electrodeposits on a Polycrystalline Platinum Electrode in Tartaric Acid. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 727–733. DOI: [10.1590/S0103-50532008000400017](https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000400017).
- Pereira, N. M.; Salomé, S.; Pereira, C. M.; Silva, A. F. Zn-Sn Electrodeposition from Deep Eutectic Solvents Containing EDTA, HEDTA, and Idranal VII. *J. Appl. Electrochem.* **2012**, *42*, 561–571. DOI: [10.1007/s10800-012-0431-3](https://doi.org/10.1007/s10800-012-0431-3).
- Hasan, F. A.; Hani, K. I.; Naghah, M. S.; Rawaa, A. A.; Luma, M. A.; Mark, J. W.; Karl, S. R. Effects of Additives on the Electrodeposition of Zn-Sn Alloys from Choline Chloride/Ethylene Glycol-Based Deep Eutectic Solvent. *J. Electroanal. Chem.* **2020**, *874*, 114517.
- Cao, X.; Xu, L.; Wang, C.; Li, S.; Wu, D.; Shi, Y.; Liu, F.; Xue, X. Electrochemical Behavior and Electrodeposition of Sn Coating from Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvents. *Coatings* **2020**, *10*, 1154. DOI: [10.3390/coatings10121154](https://doi.org/10.3390/coatings10121154).
- Elsherief, A. E. Effect of Cobalt, Temperature and Certain Impurities upon Cobalt Electrowinning from Sulfate Solutions. *J. Appl. Electrochem.* **2003**, *33*, 43–49. DOI: [10.1023/A:1022938824111](https://doi.org/10.1023/A:1022938824111).
- Matsushima, J. T.; Trivinho-Strixino, F.; Pereira, E. C. Investigation of Cobalt Deposition Using the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 1960–1966. DOI: [10.1016/j.electacta.2005.07.003](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.07.003).
- Soto, A. B.; Arce, E. M.; Palomar-Pardavé, M.; González, I. Electrochemical Nucleation of Cobalt onto Glassy Carbon Electrode from Ammonium Chloride Solutions. *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 2647–2655. DOI: [10.1016/0013-4686\(96\)00088-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(96)00088-6).

33. Jaya, S.; Prasada Rao, T.; Prabhakara Rao, G. Mono- and Multilayer Formation Studies of Cobalt on Glassy Carbon Electrode. *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 1073–1078. DOI: [10.1016/0013-4686\(87\)90035-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)90035-1).
34. Hosseini, M. G.; Ashassi-Sorkhabi, H.; Ghiasvand, H. A. Y. Electrochemical Studies of Zn-Ni Alloy Coatings from Non-Cyanide Alkaline Bath Containing Tartrate as Complexing Agent. *Surf. Coat. Technol.* **2008**, *202*, 2897–2904. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2007.10.022](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.10.022).
35. Cullity, B. D. *Element of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA. **1978**, 102.
36. Abou-Krishna, M. M.; Assaf, F. H.; Alduaij, O. K.; Eissa, A. A. Deposition Potential Influence on the Electrodeposition of Zn-Ni-Mn Alloy. *Trans. Indian Inst. Met.* **2017**, *70*, 31–40. DOI: [10.1007/s12666-016-0859-y](https://doi.org/10.1007/s12666-016-0859-y).
37. Mallikarjuna, N. M.; Keshavayya, J.; Prasanna, B. M. Synthesis, Characterization, and anti-Corrosion Behavior of Novel Mono Azo Dyes Derived from 4,5,6,7-Tetrahydro-1,3-Benzothiazole for Mild Steel in Acid Solution. *J. Bio. Tribo. Corros.* **2020**, *6*, 1–17.
38. Tebbakh, S.; Mentar, L.; Messaoudi, Y.; Khelladi, M. R.; Belhadj, H.; Azizi, A. Effect of Cobalt Content on Electrodeposition and Properties of Co-Ni Alloy Thin Films, *Inorg. Nano-Met. Chem.* **2020**, 1–7. DOI: [10.1080/24701556.2020.1852573](https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1852573).
39. Pech-Canul, M. A.; Ramanauskas, R.; Maldonado, L. An Electrochemical Investigation of Passive Layers Formed on Electrodeposited Zn and Zn-Alloy Coatings in Alkaline Solutions. *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 255–260. DOI: [10.1016/0013-4686\(96\)00152-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(96)00152-1).
40. Short, N. R.; Zhou, S.; Dennis, J. K. Electrochemical Studies on the Corrosion of a Range of Zinc Alloy Coated Steel in Alkaline Solutions. *Surf. Coat. Technol.* **1996**, *79*, 218–224. DOI: [10.1016/0257-8972\(95\)02428-X](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02428-X).
41. Cousy, S.; Gorodylova, N.; Svoboda, L.; Zelenka, J. Influence of Synthesis Conditions over Simonkolleite/ZnO Precipitation. *Chem. Pap.* **2017**, *71*, 2325–2334. DOI: [10.1007/s11696-017-0226-4](https://doi.org/10.1007/s11696-017-0226-4).
42. Gharahcheshmeh, M. H.; Sohi, M. H. Study of the Corrosion Behavior of Zinc and Zn-Co Alloy Electrodeposits Obtained from Alkaline Bath Using Direct Current. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *117*, 414–421. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2009.06.009](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.06.009).
43. Ramanauskas, R.; Juškėnas, R.; Kaliničenko, A.; Garfias-Mesias, L. F. Microstructure and Corrosion Resistance of Electrodeposited Zinc Alloy Coatings. *J. Solid State Electrochem.* **2004**, *8*, 416–421. DOI: [10.1007/s10008-003-0444-2](https://doi.org/10.1007/s10008-003-0444-2).
44. Fashu, S.; Gu, C. D.; Zhang, J. L.; Huang, M. L.; Wang, X. L.; Tu, J. P. Effect of EDTA and NH₄Cl Additives on Electrodeposition of Zn-Ni Films from Choline Chloride Based Ionic Liquid. *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China* **2015**, *25*, 2054–2064. DOI: [10.1016/S1003-6326\(15\)63815-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63815-8).
45. Banuprakash, G.; Prasanna, B. M.; Santhosh, B. M.; Guruprasad, A. M.; Malladi, R. S. Corrosion Inhibitive Capacity of Vanillin-Based Schiff Base for Steel in 1 M HCl. *J. Fail. Anal. And Preven.* **2021**, *21*, 89–96. DOI: [10.1007/s11668-020-01036-z](https://doi.org/10.1007/s11668-020-01036-z).
46. Banuprakash, G.; Prasanna, B. M.; Hebbar, N.; Manjunatha, T. S. Inhibitive Capability of a Novel Schiff Base for Steel in 1 M HCl Media. *J. Fail. Anal. And Preven.* **2020**, *20*, 572–579. DOI: [10.1007/s11668-020-00865-2](https://doi.org/10.1007/s11668-020-00865-2).
47. Rajendraprasad, S.; Ali, S.; Prasanna, B. M. Electrochemical Behavior of N1-(3-Methylphenyl) Piperidine-1,4-Dicarboxamide as a Corrosion Inhibitor for Soft-Cast Steel Carbon Steel in 1 M HCl. *J. Fail. Anal. And Preven.* **2020**, *20*, 235–241. DOI: [10.1007/s11668-020-00824-x](https://doi.org/10.1007/s11668-020-00824-x).
48. Kherfi, A.; Madani, A.; Chalal, D.; Benidir, S. Improvement of the Protective Properties of the Nanocomposite polypyrrole-Zinc Oxide Coating on Mild Steel by Adding the Dispersant Sodium Hexametaphosphate. *Synth. Met.* **2021**, *277*, 116795. DOI: [10.1016/j.synthmet.2021.116795](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116795).
49. Hebbar, N.; Praveen, B. M.; Prasanna, B. M.; Vishwanath, P. Electrochemical and Adsorption Studies of 4-Chloro,8-(Trifluoromethyl) Quinoline (CTQ) for Mild Steel in Acidic Medium. *J. Fail. Anal. And Preven.* **2020**, *20*, 1516–1523. DOI: [10.1007/s11668-020-00944-4](https://doi.org/10.1007/s11668-020-00944-4).

Thèse de Doctorat : Synthèse, caractérisation d'un alliage à base de zinc et étude des propriétés physicochimiques. Application en électrochimie et électronique.

Présenté par : Mr. BENIDIR Sofiane, Encadré par : Prof. MADANI Ahmed.

Résumé

Ce travail a été consacré à l'élaboration et la caractérisation d'un alliage binaire zinc-étain déposé sur un acier de type 304L et à l'étude de la corrosion dans le milieu NaCl 3.5 %, les dépôts d'alliage Zn-Sn à différents potentiels de dépôt a été étudié. L'élaboration des dépôts ont été réalisé par la méthode de chronoampérométrie en appliquant différents potentiels au cours de l'électrodéposition. La caractérisation par DRX montre un mélange de structures hexagonales de Zn et tétragonal de β -Sn, alors que le MEB et EDX montre que la morphologie et la composition des dépôts dépend fortement de potentiel de l'électrodéposition. Les mesures électrochimiques obtenues par le tracé de Tafel et EIS ont révélé que les revêtements en alliage Zn-Sn obtenus à un potentiel plus positif de -1.1 V présentent une meilleure résistance à la corrosion. L'effet du citrate comme agent complexant sur le comportement de l'électrodéposition, la structure du film, la morphologie du dépôt et la résistance à la corrosion ont été étudiés. La meilleure protection anticorrosion obtenue a été observée avec des échantillons de Na₃-cit 0.1 M.

Mots clés : Electrodeposition, Alliage Zn-Sn, Voltampérométrie cyclique, Agent complexant, Résistance à la corrosion.

Abstract

This work was dedicated to the development and characterization of a binary zinc-tin alloy deposited on a 304L type steel, and to the study of corrosion in 3.5 % NaCl medium, the deposition of a Zn-Sn alloy at different deposition potentials being also examined. The deposits were developed using the chronoamperometry method by applying different potentials during the electrodeposition. XRD analysis revealed the presence of a mixture of hexagonal Zn and tetragonal β -Sn. While SEM and EDX showed that the morphology and composition of the deposits was strongly dependent on the electrodeposition potential. Electrochemical measurements obtained by Tafel and EIS plot showed that Zn-Sn alloy coatings located at a more positive potential of -1.1 V exhibited a better corrosion resistance. The effect of citrate as complexing agent on the electrodeposition behavior, the layer structure, the deposit morphology and corrosion resistance, was also investigated. The most satisfying corrosion protection results obtained were observed with 0.1 M Na₃-cit samples.

Key words: Electroplating, Zn-Sn alloy, Cyclic voltammetry, Complexing agent, Corrosion resistance.

ملخص

خصص هذا العمل لدراسة الترسيب الكهربائي لسبائك الزنك-قصدير من حمام الكلوريد ودراسة التآكل في وسط كلوريد الصوديوم 3.5% ودراسة رواسب سبائك الزنك في الجهود التطبيقية المختلفة. استخدام طرق قياس الفولتميتر الدوري وقياس توتر الزمن وقياس الفولتميتر الخطي. تم استخدام حيود الأشعة السينية والمسح المجهر الإلكتروني وتشتت الطاقة لدراسة التركيب البنوي والصرفي والكيميائي للرواسب. كشفت القياسات الكهروكيميائية التي تم الحصول عليها بواسطة تقنية القطبية (Tafel) والممانعة (EIS) أن طلاء سبائك الزنك-قصدير الذي تم الحصول عليه بإمكانية أكثر إيجابية تبلغ -1.1 فولت يُظهر أفضل مقاومة للتآكل. تمت دراسة تأثير إضافة السترات كعامل معقد على سلوك الترسيب الكهربائي وهيكل الفيلم وتشكل الرواسب وحدوث التآكل. لوحظ أفضل حماية من التآكل تم الحصول عليها مع عينات ذات تركيز 0.1 مول من السترات.

الكلمات المفتاحية: التوضع الكهروكيميائي، الزنك-قصدير، قياس الجهد الدوري، عامل معقد، مقاومة التآكل.
