

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté : Sciences de L'Ingéniorat

Département : génie des procédés

## MÉMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de: **MASTER**

Domaine: Sciences et Technologie

Filière: génie des procédés

OPTION génie chimique

Thème

*Etude cinétique de l'électrodéposition d'un  
alliage Zn-Co en milieu acide*

Présenté par:

ACHOURI Linda

Dirigé par:

M.A.A. M<sup>elle</sup> Hamouche Karima

Jury de soutenance :

DJERAD SOUAD      Président,      PROFESSEURE.      U.B.M. Annaba

BENMANSOUR      Examineur,      DOCTEUR.      U.B.M. Annaba

HAMOUCHE KARIMA      Examineur,      M.A.A.      U.B.M. Annaba

Année: 2016/2017

## Remerciements

Mes remerciements vont d'abord à *Allah*, le tout puissant, clément et miséricordieux pour m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir nos études.

Mes remerciements vont particulièrement à mon encadreur *M<sup>elle</sup> Hamouche Karima* pour la confiance et l'intérêt qu'elle m'a témoigné tout au long de ce travail, par son aide précieux et ses conseils pertinents.

J'exprime ma reconnaissance au directeur du laboratoire d'électrochimie

Monsieur *Rabeh Rhamnia* pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire d'électrochimie et me permis de réaliser mon stage de master 2 dans les meilleures conditions

Je tiens à remercier les membres du jury qui m'ont fait le grand honneur de juger mon travail.

Je tiens aussi à remercier Madame *S. Amirat*, enseignante au département de chimie, pour son aide et ses conseils judicieux

Mes meilleurs remerciements s'adressent à Madame *Roubila* ingénieur de laboratoire pour ses encouragements et ses conseils judicieux toute la période du travail

Je ne peux pas oublier le soutien de toute ma famille, mes parents : *Habib* et *Fatiha* sont la source de ma réussite et de ma fierté. Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance et de mon grand amour. Mes frères *Amine*, *Bilel* et *Fares*, mes oncles et mes tantes, tous mes cousins et mes cousines, ma grande-mère *Salha*, mon mari *Alaa eddine*, et leurs famille

Enfin, que *Warda*, *Chaima*, *Sanaâ* et tout le reste de la famille. Sachent qu'ils comptent beaucoup pour moi. Leurs encouragements pendant mon long parcours d'études et de recherche m'ont été inestimables.

MERCI de tout mon cœur !

LINDA ACHOURI

# **Sommaire**

---

---

## Sommaire

### Liste des figures

### Liste des tableaux

|   |    |
|---|----|
| <b>Introduction générale</b> .....                                      | 1  |
| <b>Chapitre I : Aperçus théoriques</b>                                  |    |
| <b>I.1 Introduction</b> .....   | 3  |
| <b>I.2 Les différents types revêtement métallique</b> .....             | 3  |
| I.2.1 Les revêtements anodiques.....                                    | 3  |
| I.2.2 Les revêtements cathodiques.....                                  | 4  |
| <b>I.3 Techniques d'obtention</b> .....                                 | 4  |
| <b>I.4. Electrodeposition des métaux</b> .....                          | 5  |
| I.4.1.Principe.....   | 5  |
| <b>I.5 Rappel électrochimie</b> .....                                   | 6  |
| I.5.1 Réactions électrochimiques.....                                   | 6  |
| I.5.2 Potentiel d'électrode.....  | 6  |
| I.5.3 La double couche électrique.....                                  | 7  |
| I.5.4. Electrolyse.....   | 10 |
| I.5.5 Courant à l'interface électrolyte-électrode.....                  | 10 |
| <b>I.6.Mécanisme de formation des dépôts électrolytiques</b> .....      | 10 |
| I.6.1.Transfert de masse.....   | 10 |
| I.6.1.1. La migration.....  | 11 |
| I.6.1.2. La diffusion.....  | 11 |
| I.6.1.3. La convection.....   | 11 |
| I.6.2. Transfert de charge.....   | 11 |
| I.6.3. L'électrocristallisation.....                                    | 12 |
| <b>I.7. Influence des divers facteurs sur l'électrodeposition</b> ..... | 13 |
| I.7.1. La nature du métal.....  | 13 |
| I.7.2. Influence de la concentration en espèces électro actives.....    | 14 |
| I.7.3. Influence des additifs.....                                      | 14 |
| I.7.4. Densité de courant.....  | 14 |
| I.7.5. Concentration des ions d'hydrogène.....                          | 14 |
| <b>I.8 Préparation de la surface</b> .....                              | 15 |

---

|  |           |
|--|-----------|
| I.8.1. Polissage mécanique.....                                      | 15        |
| I.8.2 Dégraissage.....   | 15        |
| I.8.3 Décapage.....  | 16        |
| I.8.4 Polissage électrochimique.....                                 | 16        |
| <b>I.9. L'électrodéposition du cobalt.....</b>                       | <b>17</b> |
| I.9.1. les propriétés physico-chimique et électrochimique de Co..... | 18        |
| <b>I.10. Electrodeposition de zinc.....</b>                          | <b>18</b> |
| I.10.1 les propriétés physico-chimique et électrochimique de Zn..... | 19        |
| <b>I.11. Déposition de l'alliage Co-Zn.....</b>                      | <b>19</b> |
| <b>I.12. Effet des additifs organiques sur l'alliage Zn-CO .....</b> | <b>21</b> |
| <b>I.13 Comportement à la corrosion.....</b>                         | <b>21</b> |
| <br><b>Chapitre II Techniques conditions expérimentales</b>          |           |
| <b>II.1. Introduction.....</b>                                       | <b>22</b> |
| <b>II.2. Dispositif expérimental.....</b>                            | <b>22</b> |
| II.2.1. Montage et appareillage électrochimique .....                | 22        |
| II.2.2. Cellule électrochimique .....                                | 22        |
| II.2.3. Les électrodes .....   | 23        |
| II.2.4. Préparation de la surface d'échantillon.....                 | 24        |
| II.2.5. Produits chimiques utilisés.....                             | 24        |
| II.2.6. choix du bain électrolytique.....                            | 25        |
| II.2.7. Protocole utilisé.....                                       | 26        |
| <b>II.3. Techniques électrochimiques .....</b>                       | <b>26</b> |
| II.3.1. La voltampérométrie cyclique.....                            | 26        |
| II. 3.1.1. Aspect théorique.....                                     | 26        |
| II.3.2. Chronopotentiométrie.....                                    | 27        |
| II.3.2.1. Principe général .....                                     | 27        |
| II.3.3. Méthode de dissolution anodique(ALSV).....                   | 28        |
| <b>II.4. Mesure de corrosion .....</b>                               | <b>29</b> |
| <br><b>Chapitre III Résultats et Discussions</b>                     |           |
| <b>III. 1. Introduction.....</b>                                     | <b>30</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>III.2. Optimisation des conditions expérimentales d'électrodéposition.....</b>    | <b>30</b> |
| III.2.1. Sans l'ajout d'additif.....   | 30        |
| III.2.1.1. Etude cinétique d'électrodéposition.....                                  | 30        |
| III.2.1.2. Influence de vitesse de balayage.....                                     | 33        |
| III.2.1.3. Influence du potentiel des bornes cathodiques.....                        | 34        |
| III.2.1.4. Etude chronopotentiométrique et ALSV.....                                 | 35        |
| III.2.2 L'ajout des citrates .....   | 37        |
| III.2.2.1. Effet de citrate de sodium sur la déposition de l'alliage Zn-Co.....      | 37        |
| III.2.2.2. Formation et dissolution des revêtements(Zn-Co) en présence de citrate... | 39        |
| <b>III.3. Etude du comportement a la corrosion de l'alliage Zn-Co.....</b>           | <b>41</b> |
| <b>Conclusion générale.....</b>  | <b>43</b> |
| <b>Références bibliographiques</b>   |           |

# Index des figures et des tableaux

## Liste des tableaux

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau I.1</b> : Conditions influençant les caractéristiques des revêtements.....  | 13 |
| <b>Tableau I.2</b> Principales propriétés physiques et chimiques du cobalt.....  | 18 |
| <b>Tableau 1.3</b> Principales propriétés physiques et chimiques du zinc.....  | 19 |
| <b>Tableau II.1</b> : les compositions des bains utilisés.....   | 25 |
| <b>Tableau III.1</b> : Paramètres cinétiques électrochimiques obtenus par la technique potentiodynamique sur des dépôts Zn-Co préparés à $i=2.5A/dm^2$ en présence et en absence de citrate, dans une solution de NaCl (0,5 M) à température ambiante..... | 42 |

## Liste des figures

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure I.1</b> : Représentant le revêtement anodique.....  | 3  |
| <b>Figure I.2</b> : Représentant le revêtement Cathodique.....  | 4  |
| <b>Figure I.3</b> : Modèle de la double couche électronique d'après Helmholtz.....                            | 8  |
| <b>Figure I.4</b> : Modèle de la double couche électronique d'après Gouy.....                                 | 9  |
| <b>Figure I.5</b> : Modèle de la double couche électronique d'après Stern.....                                | 9  |
| <b>Figure I.6</b> : Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse.....                           | 12 |
| <b>Figure I.7</b> : Stades initiaux intervenant lors de l'électrocristallisation.....                         | 12 |
| <b>Figures (I.7)</b> Diagramme de Pourbaix du système Co-H <sub>2</sub> O à 25°C.....                         | 17 |
| <b>Figures (I.8)</b> Diagramme de Pourbaix du système Zn-H <sub>2</sub> O à 25°C.....                         | 18 |
| <b>Figure (I.9)</b> Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion.....                 | 21 |
| <b>Figure (II.1)</b> Schéma de principe d'un montage à trois électrodes.....                                  | 22 |
| <b>Figure (II.2)</b> Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.....                                       | 23 |
| <b>Figure(II.3)</b> schéma d'une électrode au calomel saturé.....   | 23 |
| <b>Figure(II.4)</b> schéma d'une électrode de travail.....  | 24 |
| <b>Figure (II.5)</b> Description du protocole.....  | 26 |
| <b>Figure (II.6)</b> L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques..... | 27 |
| <b>Figure III-1</b> Voltampérogramme du substrat d'acier dans l'électrolyte support à 25mV/s...31             | 31 |

---

## Liste de figures

---

- Figure III-2:** Voltampérogramme du substrat d'acier plongé dans : 1) 0.2 M ZnSO<sub>4</sub> et 2) 0.2 M CoSO<sub>4</sub> avec l'électrolyte support (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), pH = 5.7 et  $v_b = 25$  mV/s.....31
- Figure III-3** Voltampérogramme du substrat d'acier plongé dans : 1) 0.2 M ZnSO<sub>4</sub>, 2) 0.2 M CoSO<sub>4</sub> et 3) 0.2 M ZnSO<sub>4</sub> + 0.2 M CoSO<sub>4</sub> avec l'électrolyte support (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), pH = 5.7 et  $v_b = 25$  mV/s.....33
- Figure III.5** Influence du potentiel des bornes cathodiques sur le comportement anodique de dépôt de 0.2 M ZnSO<sub>4</sub> + 0.2 M CoSO<sub>4</sub> avec l'électrolyte support (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) à pH = 5.7 ;  $v = 25$  mV/s.....34
- Figure III-6** a) Courbes E(t) d'acier dans (1) 0.2 M ZnSO<sub>4</sub> et (2) 0.2 M CoSO<sub>4</sub> avec l'électrolyte support (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), à  $i = 2.5$  A/dm<sup>2</sup> et pH 5.7. b) ALSV de dissolution de Zn et Co in situ déposés par chronopotentiométrie, vitesse de dissolution  $v = 1$  mVs-1.....35
- Figure III-7:**a) Courbes E(t) d'acier dans 0.2 M ZnSO<sub>4</sub> + 0.2 M CoSO<sub>4</sub> avec l'électrolyte support (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) à différentes densités de courant et pH 5.7. b) ALSV de dissolution de Zn -CO in situ déposés par chronopotentiométrie, vitesse de dissolution  $v = 1$  mVs-1.....36
- Figure III-8** Voltampérogramme du substrat d'acier plongé dans : a) 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, b) 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0,2 M Citrate, respectivement.....37
- Figure III-9** Voltampérogrammes cycliques de l'électrode d'acier lors de l'électrodéposition de l'alliage Zn-Co en présence de différentes concentrations de citrate : a) 0M, b) 0.10M, c) 0.15M et d) 0.20M, respectivement.....38
- Figure III-10:** ALSV de dissolution de Zn -CO in situ déposés par chronopotentiométrie en électrolyte 3 en présence de différentes concentrations de citrate, vitesse de dissolution  $v = 1$  mVs-1.....40
- Figure III.11** : Courbes de polarisation anodique et cathodique, obtenus à température ambiante dans une solution NaCl (0,5M), pour des dépôts préparés à  $i = 2.5$  A/dm<sup>2</sup> en présence de différentes concentrations de citrate.....41
-

# *Introduction générale*

## Introduction générale

La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction physico-chimique avec leur environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal, souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques,.....) [1].

Les moyens de lutte contre la corrosion sont multiples, la manière la plus commune d'empêcher un métal de se corroder ou retarder sa corrosion est d'appliquer un revêtement imperméable sur sa surface ; généralement par voie électrochimique.

L'électrodéposition est un processus dans lequel une différence de potentiel est appliquée à une électrode en contact avec un électrolyte aboutissant à un transfert électronique entre l'électrode et une espèce ionique dans électrolyte et la déposition ultérieure des atomes de cette espèce sur l'électrode [2].

Depuis une dizaine d'années, l'électrodéposition d'alliages fait l'objet d'un nombre de publications très élevé. La raison provient du nombre important de combinaisons possibles d'alliages et des applications pratiques potentielles très diverses. Cette technique est relativement simple à mettre en œuvre et elle permet, non seulement, de modifier les propriétés de surface des métaux, mais aussi de créer des structures variées de nano structures ayant des propriétés spécifiques et de revêtir des substrats de formes complexes [3-4].

L'alliage Zn-Co sont importants en raison de l'amélioration de la résistance à la corrosion des substrats d'acier par rapport aux revêtements de Zn pur [5].

Ces alliages sont surtout utilisés comme revêtements protecteurs dans l'industrie de l'automobile et pour les contacts électriques dans le domaine de l'électronique, leurs propriétés anticorrosion dépendent essentiellement de leurs teneurs en cobalt et leurs structures cristallographiques [5].

Plusieurs électrolytes acides, neutres ou alcalins ont été utilisés pour l'électrodéposition des alliages Zn-Co, ces dernières ont été développées spécialement pour éviter les bains à base de cyanure. Leurs formulations comprennent souvent de petites quantités de composés organiques comme additifs .ces composés jouent un rôle important dans la composition des bains car ils modifient la croissance des cristaux et par la suite les propriétés mécanique et physico-chimiques des revêtements [3]

Pour toutes ces raisons nous proposons d'étudier la cinétique de l'électrodéposition de l'alliage Zn-Co dans un milieu légèrement acide contenant le citrate de sodium ensuite nous avons entamé a étudier le comportement des revêtements élaborés dans un milieu agressif.

Pour cela nous avons structuré ce mémoire de la manière suivante :

- Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le processus d'électrodéposition des métaux et alliages
- Le second chapitre comporte les méthodes et les différentes techniques utilisées pour la réalisation de ce travail.
- Les résultats et leurs discussions sont présentés dans le troisième chapitre.
- Enfin une conclusion, résumant les résultats obtenus.

*Chapitre I*  
*Aperçus théoriques*

## I.1. Introduction

Parmi les moyens de protection anticorrosion des aciers, la modification de l'interface métal-solution par élaboration d'un revêtement protecteur métallique ou organique, a souvent été et resté encore une solution retenue pour de nombreuses applications. Le choix d'un matériau protecteur dépend de ses propriétés physicochimiques et essentiellement de sa tenue à la corrosion. L'adhérence, l'uniformité, l'épaisseur et suivant le cas la porosité sont les caractéristiques les plus importantes d'un revêtement métallique [6].

## I.2. Les différents types de Revêtement métallique [6-7]

Dans le revêtement métallique on a deux types de revêtement (Anodique et cathodique).

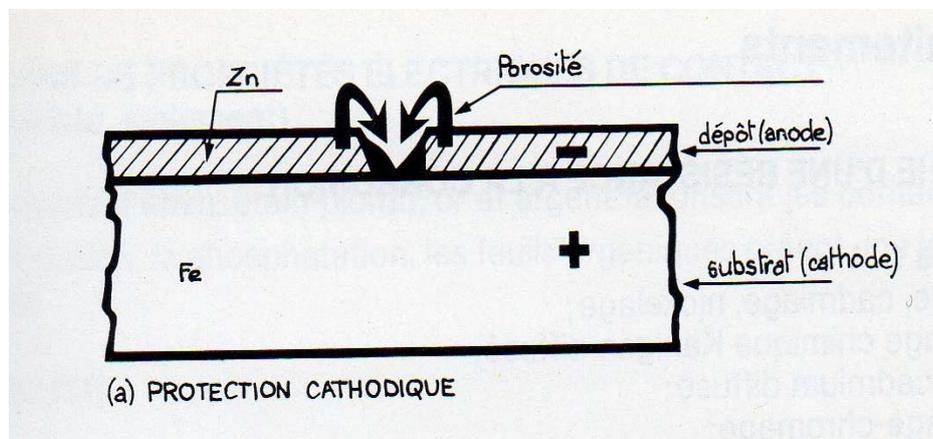
### a. Le revêtement Anodique

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger.

C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) qui consiste à appliqué une couche de zinc sur la surface du métal.

En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base.

La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente, donc dans ce type de revêtement l'épaisseur joue un rôle important en général, elle est comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ .



Figure(I.1) Représentant le revêtement anodique.

### b. Le revêtement Cathodique

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

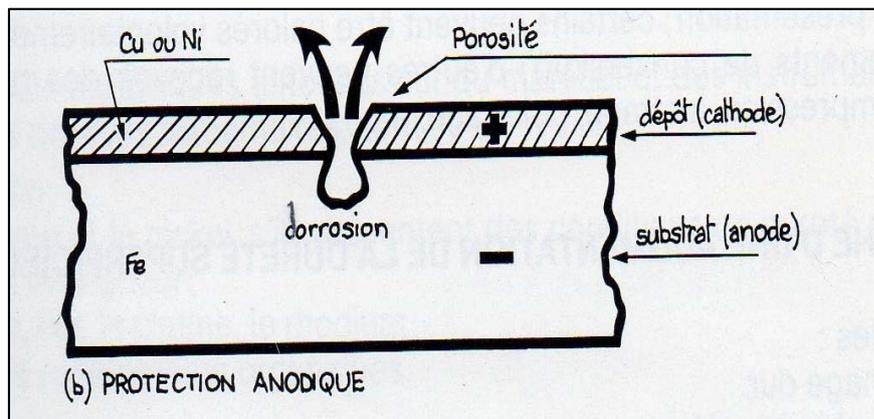


Figure (I.2) Représentant le revêtement Cathodique.

### I.3. Techniques d'obtention

Suivant le type matériau à protéger et le matériau de revêtement envisagé, différentes techniques de mise en place peuvent être utilisées. Dans ce paragraphe, nous citerons les méthodes les plus couramment employées et nous décrirons brièvement la méthode des dépôts électrolytiques mise en œuvre dans ce travail.

#### a) Les dépôts chimiques ou auto-catalytiques

Le principe de cette méthode consiste à réduire les ions en solution du métal à déposer soit par réaction avec la surface du matériau à recouvrir, soit par réaction avec un autre corps présent dans la solution. Dans le premier cas par exemple on déposera du cuivre sur un substrat d'acier selon la réaction



Le deuxième procédé sert surtout à effectuer un revêtement de nickel (nickel Kaginen) à l'aide d'une solution contenant un sel de nickel et de l'hypophosphite de sodium comme agent réducteur selon la réaction :



#### b) Les dépôts électrolytiques

Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé.

### I.4. Electrodeposition des métaux

Ce procédé consiste en l'immersion de la structure à protéger dans une solution contenant les cations du métal à déposer et de faire passer un courant entre cette structure et une autre électrode. Le substrat conducteur d'électricité ou rendu superficiellement conducteur, est branché comme cathode dans la cellule d'électrolyse [8].

#### I.4.1. Principe

Le but de l'électrodeposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées : esthétique, magnétique et ou électrique. Le principe de l'électrodeposition est très simple: c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions redox (oxydoréduction), qui sont déclenchées par une source de courant. Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels. Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique. L'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques  $\text{M}^{n+}$  de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction (I.3) [9]

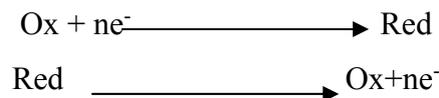


## I.5. Rappel d'électrochimie

### I.5.1 Réactions électrochimiques [10-11]

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

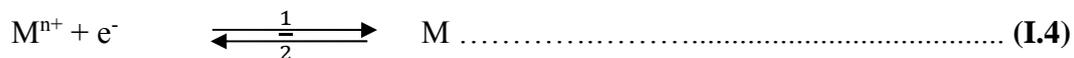
Des réactions d'oxydation et de réduction suivent le schéma ci- dessous :



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

### I.5.2 Potentiel d'électrode

Lorsqu'on plonge une électrode composée d'un métal M dans une solution électrolytique contenant un de ses sels  $\text{M}^{n+}$ , il se produit à l'interface électrode électrolyte un échange électronique traduisant un équilibre entre le métal et l'ion métallique :



La réduction de l'ion  $\text{M}^{n+}$  et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. L'équation (1.4) est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{\text{ox}}|a_{\text{red}}) \dots\dots\dots \text{(I.5)}$$

Où  $E_0$  ; le potentiel standard du couple Ox/red (V),

R : la constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ),

T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K),

n : le nombre d'électrons mis enjeu,

F : la constante de Faraday ( $96485,338 \text{ C / mole d'électrons}$ ),

a : l'activité du réactif ou du produit ( $a = \gamma \cdot \text{concentration} [\text{mol. L}^{-1}]$ , où  $\gamma$  n'est que très rarement égal à un. On confond cependant très souvent activité et concentration).

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel  $E_I$  différent du potentiel  $E_{\text{eq}}$ , on favorise la réaction (I.4) soit dans le sens 1 de la réduction, soit dans le sens 2 de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à  $E_{\text{eq}}$ , il y a

réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode. La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = E_I - E_{eq} - IR_s \dots\dots\dots (I.6)$$

Où  $E_I$  : le potentiel appliqué (V),

$R_s$ : la résistance de solution (Q),

$I$ : le courant d'électrolyse, considéré négatif par convention dans le cas d'une réduction (A).

Le terme  $IR_s$  représente le terme de chute ohmique. La résistance de solution est propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes (travail-référence) [12].

### I.5.3 La Double couche électrique

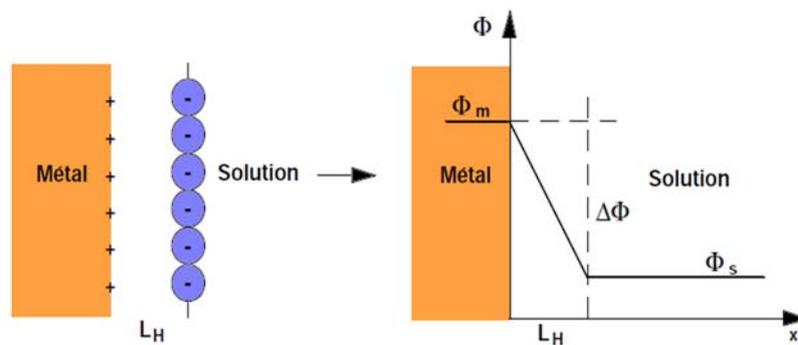
Un métal peut être considéré comme un composé globalement neutre formé d'ions positif occupant les positions du réseau cristallin et d'électrons mobiles. Malgré cette mobilité, les électrons ne peuvent s'éloigner à une trop grande distance du cristal car les noyaux positifs exercent une force d'attraction. Toutefois, en l'absence de milieu extérieur, la surface d'un matériau métallique peut être considérée comme la superposition de deux couches minces, l'une de charge positive située sur la surface du solide et l'autre de charge négative adjacente à la surface. Cette zone de séparation des charges constitue la double couche électrique [11].

Plusieurs modèles théoriques sont proposés pour décrire la double couche électrochimique. Nous présentons brièvement les modèles de Helmholtz en (1853). Grouy-Chapman (1910 -1913) et stern (1924).

- **Modèle de Helmholtz**

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

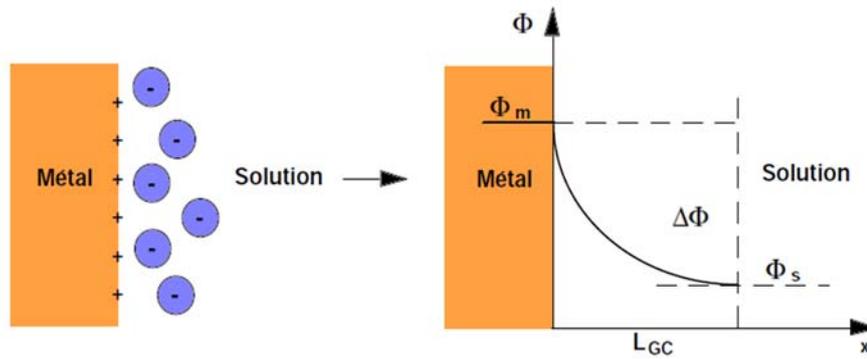
Expression qui représente la permittivité diélectrique du solvant, et d'épaisseur de la couche double électrique, assimilable dans le cas présent au diamètre moléculaire du solvant. Ainsi obtient-on théoriquement, pour un électrolyte aqueux ( $\epsilon_r = 78$ ,  $d = 0.2 \text{ nm}$ ), une capacité surfacique de  $340 \text{ F.cm}^{-2}$ , laquelle valeur est supérieure de plus d'un ordre de grandeur à celles observées expérimentalement, typiquement comprises entre  $10 \text{ uF.cm}^{-2}$  et  $30 \text{ uF.cm}^{-2}$ . En outre, ce modèle ne rend nullement compte de la variation de la capacité avec la tension appliquée. Le problème majeur de l'approche de Helmholtz réside dans l'hypothèse délocalisation des charges au voisinage immédiat de l'interface, hypothèse certes légitime côté électrode [13].



**Figure (I.3)** Modèle de la double couche électronique d'après Helmholtz

- **Modèle de Gouy et Chapman - Couche diffuse**

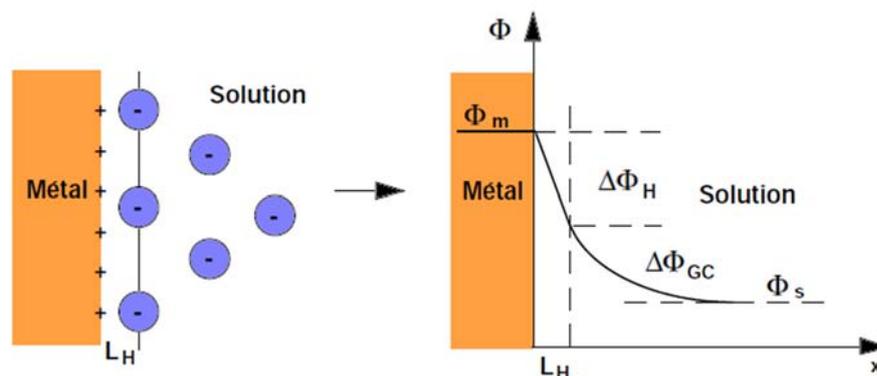
Gouy interpréta, en 1910, le comportement capacitif de la double couche électrique en tenant compte du phénomène de distribution des charges (ions) dans le volume de la phase liquide, En effet, à cause des forces d'interaction entre les différents ions et de l'agitation thermique, la charge qui apparaît dans l'électrolyte, à l'interface électrode-électrolyte, ne peut être que diffusée, d'où l'appellation de double couche diffusée. La formulation mathématique de la couche diffusée de Gouy fut établie par Chapman en 1913. Formulation basée sur le traitement conjoint de l'équation de Poisson et de la statistique de Boltzmann. À savoir ici la probabilité de présence d'un ion de valence  $Z$  en un point de l'espace, compte tenu de l'agitation thermique [13].



**Figure (I.4)** Modèle de la double couche électronique d'après Gouy

- **Modèle de Stern**

Stern améliora en 1924 la théorie de Gouy et Chapman, en tenant compte des dimensions des ions et des molécules de solvant dans l'électrolyte. Ainsi, lors de la formation de la double couche électrique, ces ions n'existent qu'à partir d'une certaine distance de la surface de l'électrode. Ses travaux le menèrent à diviser la couche double électrique en deux zones distinctes. La première appelée couche compacte, ou encore couche de Helmholtz, est constituée d'ions adsorbés à la surface de l'électrode. La seconde correspond à la couche diffusée telle que l'ont définie Gouy et Chapman. Ces deux couches se présentent en série, de sorte que la capacité surfacique totale Coassociée à la couche double électrique s'exprime par :



**Figure (I.5)** Modèle de la double couche électronique d'après Stern

Le modèle de Stern donne une bonne description du comportement électrique de l'interface métal-solution pour de nombreux systèmes, mais il ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante de l'influence de la nature chimique des anions et de l'orientation cristalline de la surface du métal sur la capacité de la double couche [13].

### I.5.4. Electrolyse

L'électrolyse est la transformation chimique d'une substance par le passage d'un courant électrique. Au cours d'une électrolyse, il se produit un déplacement des espèces ioniques vers les électrodes et par la suite une réaction électrochimique se produit. L'électrolyse se manifeste par la circulation d'un courant électrique dont l'intensité peut être mesurée [14].

### I.5.5 Courant à l'interface électrolyte-électrode

Comme Faraday l'a démontré, un processus d'électrodéposition est équivalent à un courant qui passe à travers une interface électrolyte /électrode [15]; Quand une électrode est plongée dans une solution électrolytique, s'il s'établit à l'équilibre thermodynamique une différence de potentiel entre une électrode et l'électrode de référence; le potentiel d'équilibre de l'électrode, est alors donné par la relation de Nernst [12] :

$$E_{ox/red} = E^{\circ}_{ox/red} + RT/zF \left( \ln \frac{a_1}{a_2} \right)$$

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

$E_{ox/red}$  : Potentiel standard du couple oxydo-réducteur.

R : Constante des gaz parfaits.

F : Constante de Faraday.

T : Température.

z : Nombre d'électrons.

$a_1$ : activité de l'espèce oxydante.

$a_2$ : activité de l'espèce réduite.

## I.6. Mécanisme d'électrodéposition

### I.6.1. Transfert de masse

Le transport de masse vers l'électrode joue un rôle essentiel dans le processus de dépôt puisque le réactif présent à l'interface métal/électrolyte est continuellement

consommé par la réaction de réduction de l'espèce métallique. Ce transport de matière s'effectue par migration, convection et diffusion [9].

**I.6.1.1. La migration:** On appelle migration le déplacement des espèces sous l'effet du champ électrique. Au sein de la solution électrolytique la migration assure le passage du courant électrique pendant l'électrolyse c'est pour cela qu'il est important d'avoir en solution des espèces de grande conductibilité électrique si on veut augmenter ce courant [12].

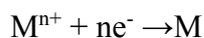
**I.6.1.2. La diffusion:** les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électro active à la cathode [15].

**I.6.1.3. La convection :** elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique.... [10].

## **I.6.2. 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 (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés [10].

Le transfert de charge dans le cas d'un dépôt métallique réalisé par voie électrochimique se produit de la manière suivante : Le métal se dépose sur la cathode selon la réaction simplifiée:



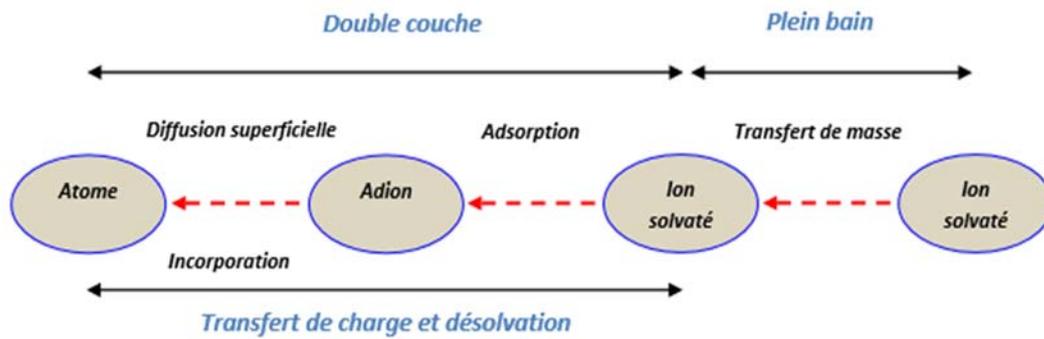
$M^{n+}$ : Ion métallique.

M: Atome métallique.

n : Charge de l'ion métallique.

$e^{-}$ : Électron.

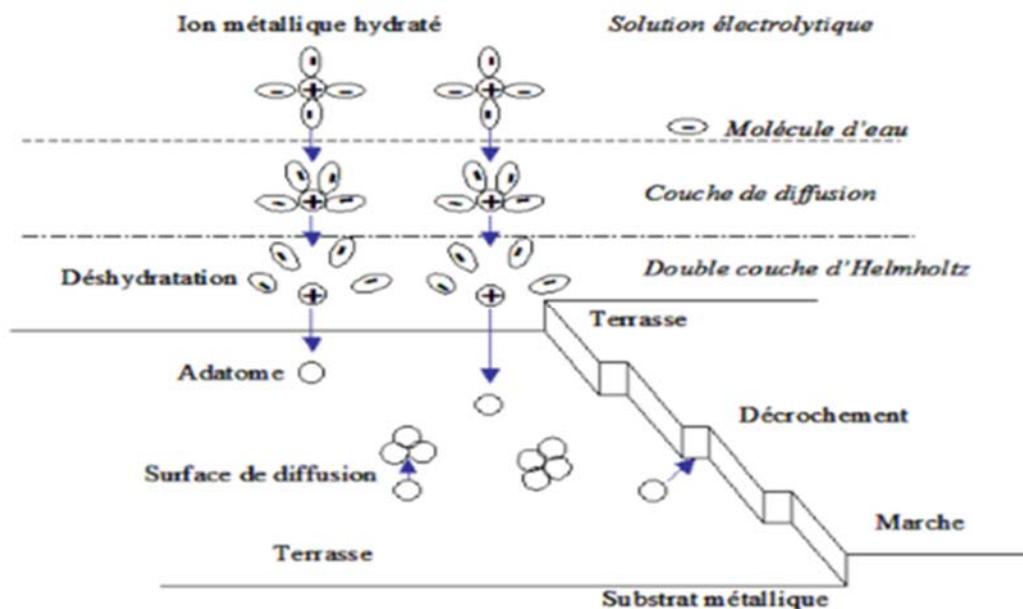
La figure ci-dessus récapitule les différents types de transfert au cours d'une électrolyse.



**Figure (I.6)** Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse

### I.6.3. L'électrocristallisation

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, ...) [9].



**Figure(I.7)** Stades initiaux intervenant lors de l'électrocristallisation

### I.7. Influence des divers facteurs sur l'électrodéposition

Différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques de dépôts. Ces paramètres sont généralement classés suivant deux catégories : les conditions initiales qui sont imposées par l'expérimentateur et les conditions dites temporelles qui dépendent de l'évolution du système, **tableau I.1**. Le rôle de ces paramètres est complexe et dépend du système considéré [16].

**Tableau I.1** : Conditions influençant les caractéristiques des revêtements.

| Conditions initiales   | Conditions temporelles  |
|--|---|
| -nature du substrat<br>- préparation du substrat<br>-type d'anode<br>-électrolyte (concentrations, pH, additifs, pureté des sels, ...)<br>- paramètres électriques<br>- distance entre cathode et anode<br>- agitation<br>- température du bain<br>- autres conditions | -électrolyte (concentration, pH .....)<br>- évolution de la surface<br>- paramètres électriques<br>- réactions parasites<br>- autres conditions |

#### I.7.1. La nature du métal

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

-Le premier groupe correspond aux métaux [Hg, Ag, Ti, Pb, Cd, Sn) qui donnent des dépôts à gros grains. Ils se déposent soit sans surtension, soit avec une faible surtension  $< 10^{-2}$  V et les courants d'échanges sont élevés

-Le deuxième groupe correspond aux métaux (Br, Cu, Zn) qui donnent des dépôts fins. Ces métaux sont caractérisés par une surtension d'électrode de l'ordre de  $10$  à  $10^{-1}$  et par des courants d'échange inférieurs a ceux du premier groupe

-Le troisième groupe correspond aux métaux [Ça, Fe, Ni) qui donnent des dépôts très fins et très compacts, la surtension est élevée et les courants d'échanges sont très faibles [8].

**I.7.2. Influence de la concentration en espèces électro actives**

Il est préférable d'avoir dans un électrolyte peu d'ions électro actifs libres et de disposer en même temps de beaucoup de molécules non dissociées, servant de réservoir d'ions métalliques à déposer.

Pour les électrolytes bien ionisés, qui contiennent à l'état libre beaucoup d'ions électro actifs, on ajoute généralement des sels conducteurs qui réduisent la dissociation du sel métallique, diminuant aussi la concentration d'ions libres tout en maintenant une réserve importante qui peu se dissocier en cas de besoin. Dans les électrolytes complexes, la concentration d'ion libre est très faible. La tension d'équilibre est alors déplacée vers des valeurs plus négatives, du fait de la diminution de la concentration des ions électro actifs libres, et la surtension augmente, entraînant la formation de dépôts constitués de cristaux très fins [8].

**I.7.3. Influence des additifs**

Les additifs peuvent être de différentes natures, organiques ou inorganiques. Ils sont généralement ajoutés en faible quantité au bain d'électrolyse. L'utilisation d'additifs dans les bains d'électrolyse est nécessaire afin d'améliorer les propriétés du revêtement telles que la micro structure, les propriétés mécaniques et électrochimiques. Cependant, nous ne pouvons pas établir de mode d'action général des additifs, chaque additif a sa propre façon d'agir qui dépend fortement du milieu où il se trouve. Néanmoins, nous savons que les additifs peuvent agir soit sur les cinétiques de réaction, soit par adsorption, adsorption réactive ou complexation [9].

**I.7.4. Densité de courant**

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

- ✓ géométrie d'électrolyseur
- ✓ conductivité des électrolytes et des électrodes
- ✓ cinétique des réactions : surtension d'activation, surtension de concentration.

Dans le cas où plusieurs éléments sont déposés, la distribution des densités de courant partielles détermine l'uniformité de la composition chimique du dépôt et l'homogénéité de l'épaisseur [12].

### **I.7.5. Concentration des ions d'hydrogène**

Lorsqu'on dépose électrolytiquement un métal sur une cathode le dépôt des ions du métal est souvent accompagné par un dépôt d'ion d'hydrogène. Lorsque le dégagement d'hydrogène est très important, il influe négativement sur le rendement de courant, car celui-ci diminue avec l'augmentation de l'acidité. L'emprisonnement de l'hydrogène dans le dépôt produit des tensions internes qui peuvent provoquer des déchirures dans un revêtement et parfois même un décollement du revêtement. (En particulier le revêtement est épais) [8].

### **I.8. Préparation de surface**

La préparation des surfaces est destinée principalement à mettre en condition de réception la couche superficielle du solide. Le but le plus important de cette opération est d'éliminer de la surface tous les corps étrangers qui peuvent la recouvrir et aussi dissoudre ou/et détacher les composés chimiques présents. L'idéal d'une bonne préparation est de permettre un contact aussi intime que possible entre la surface à recouvrir et le revêtement à exécuter, ou de conduire à une surface suffisamment active chimiquement pour faciliter la réaction. Les techniques mises en œuvre, en préparation de surface sont [17]:

#### **I.8.1. Polissage mécanique**

Le polissage mécanique est utilisé soit comme « prétraitement », pour éliminer les imperfections géométriques de la surface (rugosité), soit en finition pour lui conférer un aspect ou un « brillant » particulier. Il se réalise en plusieurs étapes successives : tout d'abord avec un abrasif grossier (par exemple carbure de silicium) de granulométrie décroissante, puis avec un abrasif fin (alumine en suspension aqueuse, pâte diamantée...), il se pratique avec des meules, des brosses, des tampons ou sur bandes abrasives, sur feutres ou sur tissus. Le polissage « en vrac », au tonneau, est très utilisé pour des charges constituées de très nombreuses petites pièces [18].

#### **I.8.2. Dégraissage**

Cette technique est évidemment utilisée pour éliminer les corps gras, graisses animales et végétales saponifiables ou huile minérale non grasse qui souillent la surface. Très et « trop » souvent, c'est la seule méthode de traitement de la surface avant tout revêtement, Le dégraissage peut être soit chimique, soit électrolytique [19]

**a. Dégraissage chimique :**

Il est très souvent utilisé, mais pour qu'il s'avère efficace, il doit être parfaitement adapté au matériau à dégraisser, car son rôle n'est pas uniquement de nettoyer la surface, mais aussi de la conditionner au traitement ultérieur. Les produits dégraissant couramment utilisés peuvent être classés en deux catégories. D'une part, les dégraissants à base de solvants organiques (trichloréthylène. perchloréthylène. benzène...) qui assurent un prédegraissage de la surface par solubilisation des matières grasses, plus spécialement les huiles minérales non saponifiables. D'autre part, des solutions alcalines de pH 7 à 14 (soude, carbonate de soude) qui enlèvent la salissure (graisses animales saponifiables) suivant un processus plus complexe. Le choix du dégraissant dépend essentiellement de la nature de la salissure et du matériau. Après un dégraissage, il faut éliminer tous les produits formes lors des réactions. Cette étape est très importante, car il n'est pas toujours facile d'éliminer ces produits comme par exemple les composés colloïdaux hydrophiles. Aussi, les conséquences d'un mauvais dégraissage peuvent être plus catastrophiques que celles de la pollution initiale [19],

**b. Dégraissage électrochimique :**

La surface à traiter est reliée à la cathode d'une cuve d'électrolyse. L'anode est en acier l'ensemble baigne dans un bain de soude à 20 g/l.

On fait passer le courant pendant 2 à 3 minutes, l'hydrogène qui se dégage au niveau de la pièce facilite le décollement des molécules grasses [17].

**I.8.3. Décapage**

C'est une opération destinée à éliminer les couches d'oxyde qui couvrent une surface métallique. Ces dernières ne confèrent pas au métal à déposer une bonne adhérence sur la surface à protéger, ce qui nécessite leur élimination totale par décapage chimique avant de passer aux opérations de galvanisation. On utilise souvent l'acide chlorhydrique à température ambiante. Le procédé est simple mais lent sur acier fortement calaminé. C'est pourquoi on recommande l'utilisation de l'acide sulfurique chauffé à 75 - 80 °C car il permet l'élimination de la calamine et par conséquent diminue considérablement le temps de décapage [17],

**I.8.4. Polissage électrochimique**

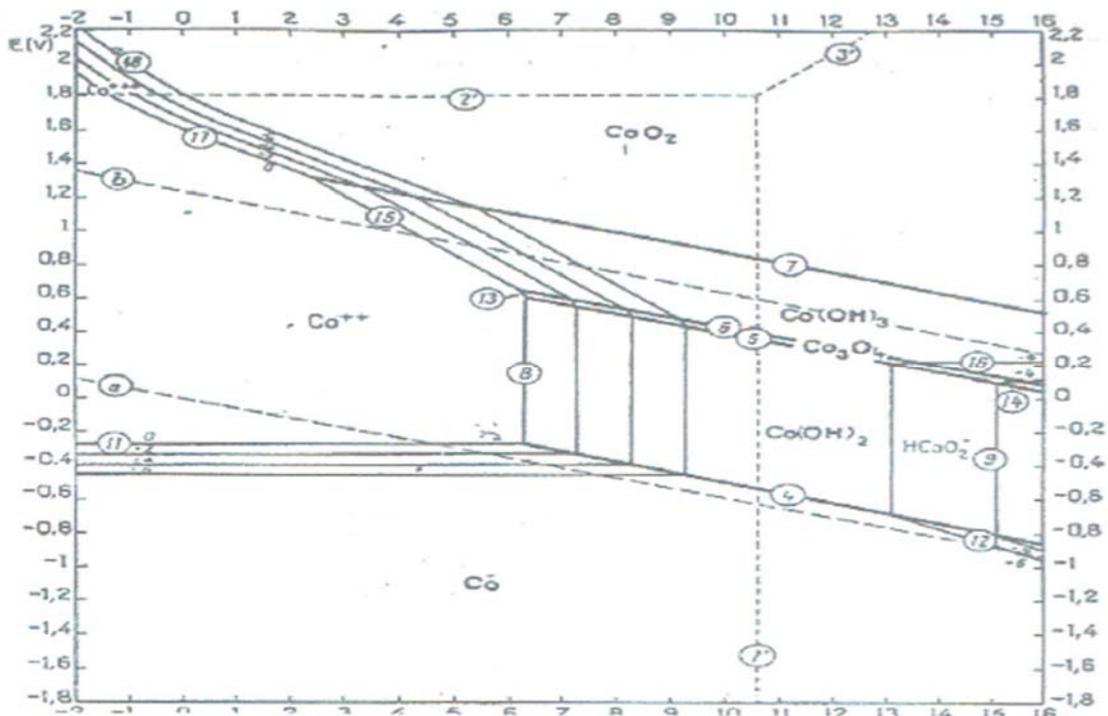
Pour le polissage électrochimique, la pièce constitue l'anode et les paramètres opératoires (composition de l'électrolyte. température et agitation du bain, conditions

et durée de polarisation,...) sont choisis pour conduire à une dissolution préférentielle des aspérités et donc à une surface plane, sans ondulation, il convient de signaler que les procédés de polissage, tout particulièrement le polissage mécanique. «Perturbent» la surface et peuvent induire des transformations structurales ou des modifications mécaniques locales. Une restauration physico-chimique, par un traitement thermique, est parfois nécessaire pour diminuer par exemple le niveau de contraintes en surface [18].

### I.9. L'électrodéposition du cobalt

Le cobalt est quand à lui nettement plus noble que le zinc. son potentiel d'équilibre vaut  $E_{eq} = -0.277 + 0,0295 \log ([Co^{2+}])$ . La stabilité thermodynamique du Co avec l'eau s'étend sur une gamme de pH allant de 0 à 6.3 pour une solution molaire en  $Co^{2+}$  (figure I.8).

Pour une surtension suffisante par rapport au potentiel d'équilibre, la réduction  $Co^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Co$  est possible pour toute cette gamme [10].



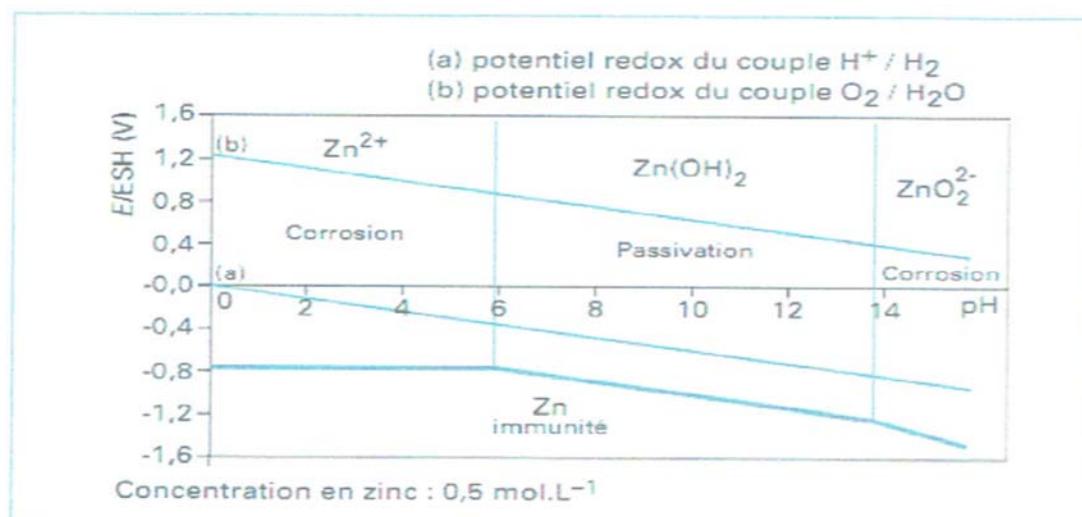
Figures (I.8) Diagramme de Pourbaix du système Co-H<sub>2</sub>O à 25°C

**I.9.1. les propriétés physico-chimique et électrochimique de Co****Tableau I.2** Principales propriétés physiques et chimiques du cobalt

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| numéro atomique                 | 27   |
| Masse atomique                  | 58,9332 g.mol <sup>-1</sup>  |
| Electronégativité de Pauling    | 1,8  |
| Masse volumique                 | 8,9g.cm <sup>-3</sup> à 20°C   |
| Température de Fusion           | 1495°C   |
| Température d'ébullition        | 2900 °C  |
| Rayon atomique (Van der Waals)  | 0,125nm  |
| Rayon ionique                   | 0,078 nm (+2) ; 0,063 nm (+3)  |
| Energie de première ionisation  | 757 kJ.mol <sup>-1</sup>   |
| Energie de deuxième ionisation  | 1666,3 kJ.mol <sup>-1</sup>  |
| Energie de troisième ionisation | 3226 kJ.mol <sup>-1</sup>  |
| Potentiel standard              | - 0,28 V ( Co <sup>2+</sup> / Co ) ; +1,84 V ( Co <sup>3+</sup> / Co <sup>2+</sup> ) |

**I.10. Electrodeposition de zinc :**

Le zinc est quand à lui nettement moins noble que le cobalt .son potentiel d'équilibre vaut  $E_{eq} = -0.76 - 0.0295 \log ([Zn^{2+}])$ . Leur diagramme de pour bain est représenté dans la figure I.8 [12].

**Figures (1.9)** Digramme de Pourbaix du système Zn-H<sub>2</sub>O à 25°C

**I.10.1. les propriétés physico-chimique et électrochimique de Zn****Tableau I.3** Principales propriétés physiques et chimiques du zinc

|                                       |                                       |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Symbole chimique                      | Zn                                    |
| Numéro atomique                       | 30                                    |
| Groupe, période,                      | bloc 12, 4, d                         |
| Configuration électronique            | [Ar] 3d104s2                          |
| Masse atomique                        | 65,37g.mol <sup>-1</sup>              |
| Masse volumique (à 25 °C)             | 7 133kg.m <sup>-3</sup>               |
| Structure cristalline                 | Hexagonale, c/a = 1,856               |
| Electronégativité                     | 1,65 (Echelle de Pauling)             |
| Etats d'oxydation                     | 0, II                                 |
| Potentiel standard/ESH                | - 0,76 V                              |
| Température de fusion                 | 419 °C                                |
| Température d'ébullition (760 mm Hg)  | 907 °C                                |
| Résistivité électrique (20 °C)        | 5,96                                  |
| Conductivité thermique (solide 18 °C) | 113W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> |
| Isotopes stables                      | 6                                     |

**I.11. Déposition de l'alliage Co-Zn**

Le processus de la déposition d'alliage est encore plus complexe que dans le cas d'un seul métal .Par voie électrolytique, pour que deux métaux Co et Zn se dépose est simultanément, il est nécessaire que leurs potentiels thermodynamiques ne soient pas trop éloignés.

Les processus de Co-déposition électrolytique de deux éléments peuvent être classés en deux types:

- Co-déposition normale : les deux éléments se déposent dans l'ordre de leurs potentiels thermodynamiques.

- Co-déposition anormale : les deux éléments ne se déposent pas suivant leurs potentiels mais le moins noble se dépose préférentiellement; c'est le cas des alliages Zn-Co [20],

### **I.12. Effet des additifs organiques sur l'alliage Zn-CO**

En pratique, lors de l'électrodéposition de métaux et d'alliage, 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. L'action générale d'additifs est exprimée par la réduction de la rugosité de la surface et l'amélioration de la brillance du dépôt, l'amélioration de la structure cristalline, la taille de grain et les contraintes résiduelles réduites.

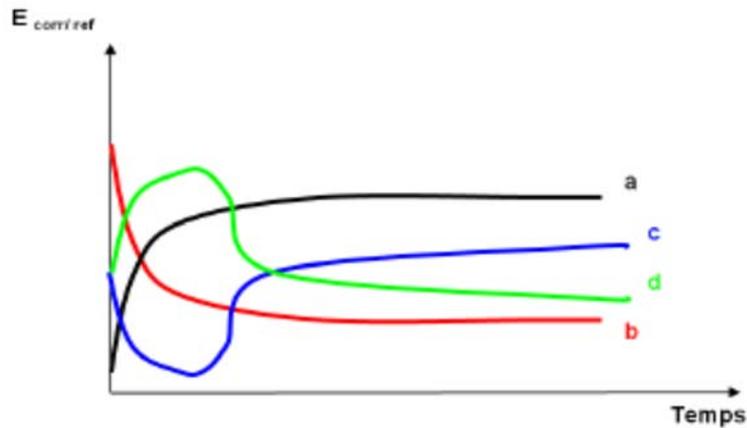
### **I.13. Comportement à la corrosion**

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

La corrosion est donc définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même [12].

Le potentiel mixte d'une électrode est une grandeur dépendant des facteurs cinétiques des réactions contrairement au potentiel de Nernst qui dépend de facteurs thermodynamiques. Lorsqu'un métal est en contact avec une solution, son potentiel varie en fonction du temps avant d'atteindre un état stationnaire. On l'appelle aussi potentiel de dissolution ou potentiel en circuit ouvert.

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



**Figure (I.10)** Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion.

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

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

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

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

## *Chapitre II*

### *Techniques et conditions expérimentales*

## II.1. Introduction

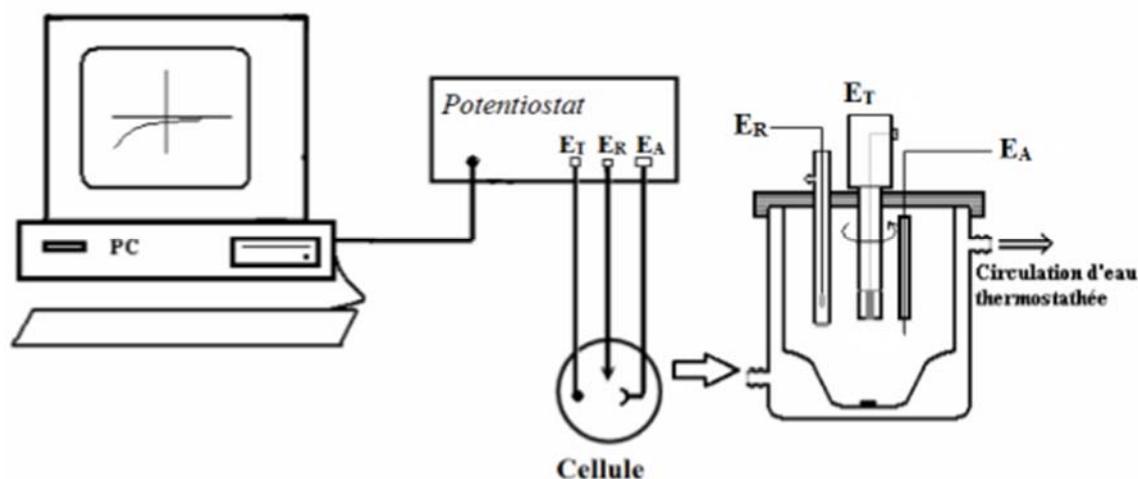
Dans ce chapitre nous présentons les produits chimiques, l'appareillage et les méthodes électrochimiques, mis en œuvre pour l'étude du dépôt électrolytique de l'alliage Zn-Co sur un substrat en acier ordinaire.

## II.2. Dispositif expérimental

### II.2.1. Montage et appareillage électrochimique

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (Voltalab PGZ 301) piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster 4, prédestiné pour commander le potentiostat précité.

Ce potentiostat est qualifié comme un circuit électronique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa (**Figure II.1**).



**Figure (II.1):** schéma de principe d'un montage à trois électrodes

### II.2.2. Cellule électrochimique

Toutes nos expériences sont réalisées dans une cellule à trois électrodes [1], une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé [11]. Le schéma de principe [2], présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents

complexant ou des additifs, .., Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre [9].

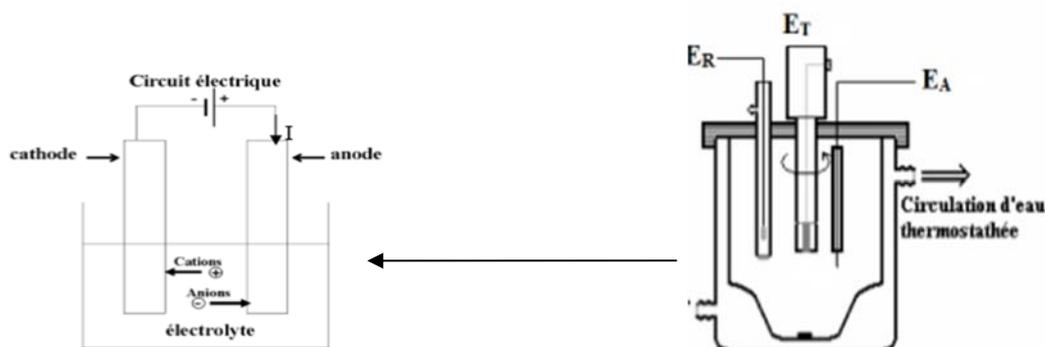


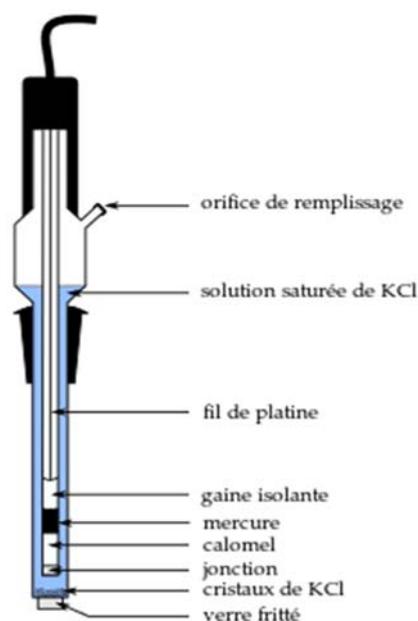
Figure (II.2) Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse

### II.2.3. Les électrodes

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

#### ➤ Electrode de référence (ER)

Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode saturée en chlorure de potassium (KCl), Elle est située à proximité de l'électrode de travail dans le but de minimiser la résistance de solution dans les conditions normales, son potentiel est égal à 0.241 V par rapport à l'électrode normal à hydrogène dont le potentiel est pris égal à 0.



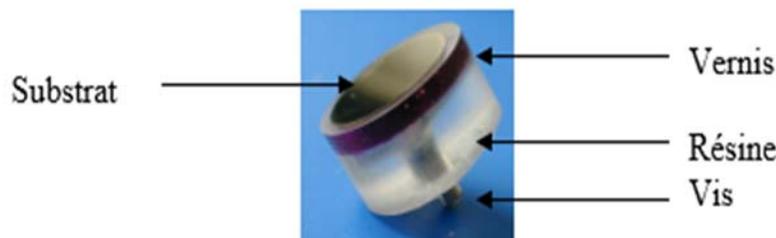
Figure(II.3) schéma d'une électrode au calomel saturé

➤ **Electrode auxiliaire (EA)**

Ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est une contre électrode de platine est placée en face de l'électrode de travail afin d'assurer une répartition aussi homogène que possible des lignes de courant.

➤ **Electrode de travail (ET)**

Dans notre cas l'électrode de travail qui sert comme substrat de dépôt est un disque d'acier ordinaire enrobée dans une résine époxy avec une surface de  $0.196\text{cm}^2$  ouverte à l'électrolyte.



**Figure(II.4)** schéma d'une électrode de travail.

#### II.2.4. Préparation de la surface d'échantillon

Pour obtenir une bonne reproductibilité des expériences, la face non recouverte de substrat suit les étapes de préparation suivantes :

- 1- Polissage par le papier abrasif de différent granulométrie
- 2- Dégraissage à l'aide d'une solution de l'eau savonneuse
- 3- Décapage et activation par HCl (10% en volume) pendant 5 minutes.
- 4- Rinçage avec l'eau distillé et séchage

#### II.2.5. Produits chimiques utilisés

Dans toute notre étude nous avons utilisé les produits chimiques suivants :

- **L'espèce électroactive** : elle est introduite dans l'électrolyte sous forme des sels. Pour nos travaux, le sulfate de zinc [ $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ ], comme précurseur du zinc, le sulfate de cobalt [ $\text{CoSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ ], comme précurseur du cobalt.

- **L'agent complexant** : il permet de maintenir l'espèce électroactive sous forme ionique (en influençant la solubilité de l'espèce active) et modifie le potentiel de décharge, nous retenons comme complexant, citrate de sodium.
- **Acide borique** : c'est un tampon et les sulfates de sodium utilisé comme sels de font.
- **L'hydroxyde de sodium(NaOH)** : pour régler le pH.
- **Acétone** : utilisé pour nettoyer les électrodes et verreries.
- **L'eau distillée** : utilisé pour la préparation des électrolytes et pour le lavage et **Le chlorure de sodium (NaCl)**, comme milieu agressif pour les testes de corrosion.

### II.2.6. Choix du bain électrolytique

La composition du bain d'électrolyse joue un rôle prépondérant dans l'élaboration électrochimique des métaux et alliages. A l'heure actuelle, plusieurs types de bains sont utilisés pour l'électrodéposition d'alliage Zn-Co, à partir d'un bain acide (sulfaté, chloruré,...), ou bien d'un bain alcalin (sulfaté, chloruré,...), sans additifs organiques [21.22.23], ou bien avec l'ajout des additifs organiques à ces types de bain[24.25.26], pour améliorer les propriétés des revêtements et aussi chercher un alliage qui contenant de **0.7-1%** du cobalt puisque il est trouvé que la meilleure revêtement qui résiste à la corrosion comporte 1% du cobalt [27.28]. Les bains que nous avons choisis se caractérisent par la présence d'un additif qui est le citrate de sodium, qui joue un double rôle :

Un complexant pour les deux éléments électroactives  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ .

Un tampon Le cobalt étant plus noble que le zinc c'est-à-dire son potentiel d'équilibre est plus électropositif, il est donc introduit en faible quantité pour éviter un dépôt très riche en cobalt. Dans cette étude, nous avons utilisés les bains acides sulfatés pour l'électrodéposition du Zn, Co et Zn-Co à température ambiante. Les compositions utilisées pour c'est bains sont résumées dans le **tableau II.1**

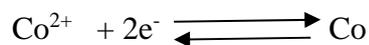
Tableau II.1 : les compositions des bains utilisés

| Electrolyte-composition                 | Electrolyte 1           | Electrolyte 2 | Electrolyte 3  |
|---|-------------------------|---------------|----------------|
| ZnSO <sub>4</sub> ,7H <sub>2</sub> O(M) | 0.2                     | 0             | 0.2            |
| CoSO <sub>4</sub> ,7H <sub>2</sub> O(M) | 0                       | 0.2           | 0.2            |
| NaSO <sub>4</sub> (M)                   | 0.2                     | 0.2           | 0.2            |
| Citrate (M)                             | 0.2                     | 0.2           | 0.1, 0.15, 0.2 |
| Acide borique(M)                        | 0.4                     | 0.4           | 0.4            |
| pH                                      | 5.7                     | 5.7           | 5.7            |
| Densité de courant (A/dm <sup>2</sup> ) | 0.5 , 0.7, 1.5, 2.5 , 3 |               |                |

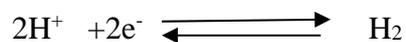
Les espèces électroactives sont Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>. Le zinc se dépose suivant la réaction



Tandis que le cobalt se dépose suivant la réaction



Sans oublier la réaction inévitable qui correspond à la réduction des protons (H<sup>+</sup>)



### II.2.7. Protocole utilisé

Une procédure d'élaboration des revêtements a été mise en place, décrit par la figure II.5 suivante :

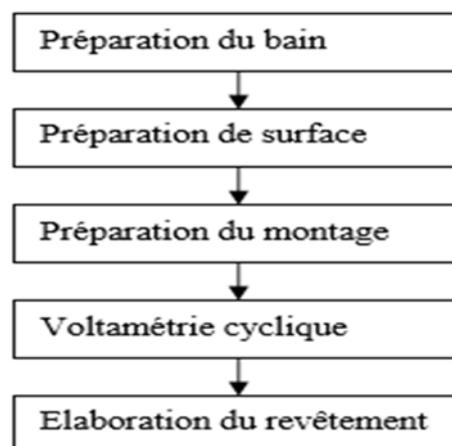


Figure II.5. : Description du protocole

### II.3. Techniques électrochimiques

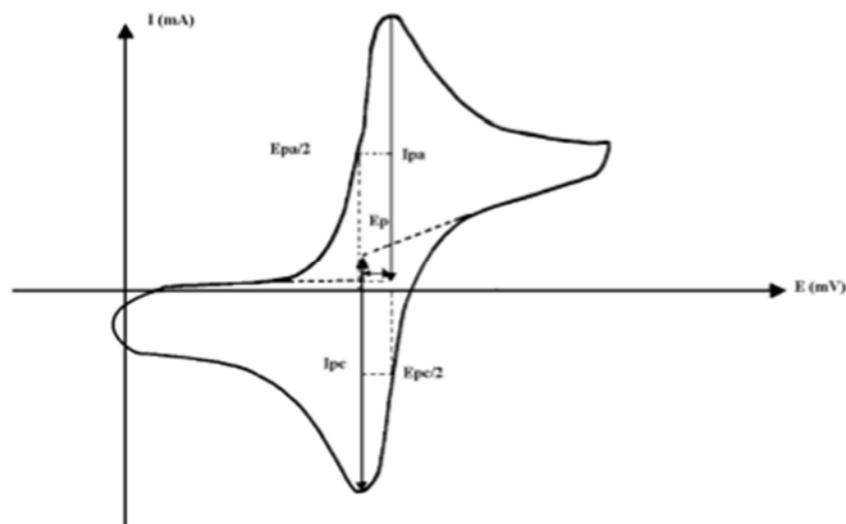
#### II.3.1. La voltampérométrie cyclique

##### II.3.1.1. Aspect théorique

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

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

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode [12].



**Figure II.6:** L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs Caractéristiques.

### II.3.2. Chronopotentiométrie

#### II.3.2.1. Principe général

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps à un courant imposé. Lorsque le courant global imposé est nul, la courbe obtenue représente l'évolution du potentiel de corrosion spontané en fonction du temps. Le potentiel comporte, dans ce cas, plusieurs dénominations selon les auteurs : potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), potentiel d'abandon ( $E_{ab}$ ) ou encore potentiel en circuit ouvert ( $E_{co}$ ) [29], La

Chronopotentiométrie consiste aussi à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à une surtension. Cette technique est intéressante dans le cadre des études des revêtements (mesure de la porosité du revêtement, le décollement du revêtement) [30].

### II.3.3. Méthode de dissolution anodique(ALSV) [31] :

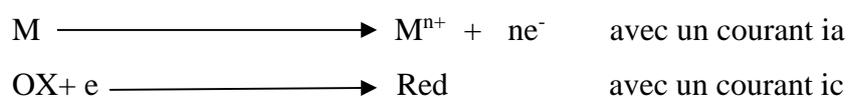
La dissolution linéaire anodique ALSV (voltamétrie à balayage linéaire anodique) a été réalisé juste après la synthèse des dépôts .tous les revêtements sont déposés à peu près aux mêmes épaisseurs. Un balayage en potentiel anodique à une vitesse de 1 mV/s a été ensuite appliqué depuis la valeur du potentiel d'abandon du revêtement jusqu'à sa dissolution complète .la dissolution s'effectue dans le même milieu servi à l'élaboration des revêtements .lorsque les revêtements sont polarisés anodiquement les composants se dissolvent à des potentiels différents en fonction de leur morphologie et leur structure.

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

### II.4. Mesure de corrosion

L'étude du comportement à la corrosion des dépôts a été réalisée dans un bain de NaCl à 0.6M. Le milieu d'étude est naturellement aéré et à une température ambiante. Les courbes de polarisation  $i(E)$  sont tracées à une vitesse de balayage 0.5mV/ s sur une gamme de potentiel de  $\pm 250$  mV/ECS autour du potentiel d'abandon, les courbes obtenus après 30 min d'immersion en milieu salin.

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



D'après la loi de Tafel, ces courants varient en fonction du potentiel E, on obtient des courbes élémentaires qui ne sont pas accessibles par l'expérience. C'est la courbe globale (résultante des courbes élémentaire) qui donne  $i = i_a - |i_c|$  en fonction de E. Le courant est le courant qui passe entre l'électrode de travail et électrode auxiliaire. Le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  correspondant au cas où

$$|i_c| = |i_a| = i_{\text{corr}}$$

En ce point la vitesse de corrosion est donnée.

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussions**

### III.1.Introduction

Dans ce chapitre nous allons exposer et interpréter l'essentiel de nos résultats expérimentaux sur l'électrodéposition de Zn-Co en milieu légèrement acide en absence et en présence de citrate de sodium par différents méthodes électrochimiques, en basant sur l'influence de la densité du courant sur la formation du revêtement de l'alliage Zn-Co.

### III.2. Optimisation des conditions expérimentales d'électrodéposition

Le montage électrochimique mis en œuvre pour l'élaboration des films de l'alliage Zn-Co est composé d'une cellule à trois électrodes avec une électrode auxiliaire de platine et une électrode de référence au calomel saturée (ECS). Notre électrode de travail est constituée d'une plaque d'acier ordinaire d'une surface totale égale à  $0.196 \text{ cm}^2$ .

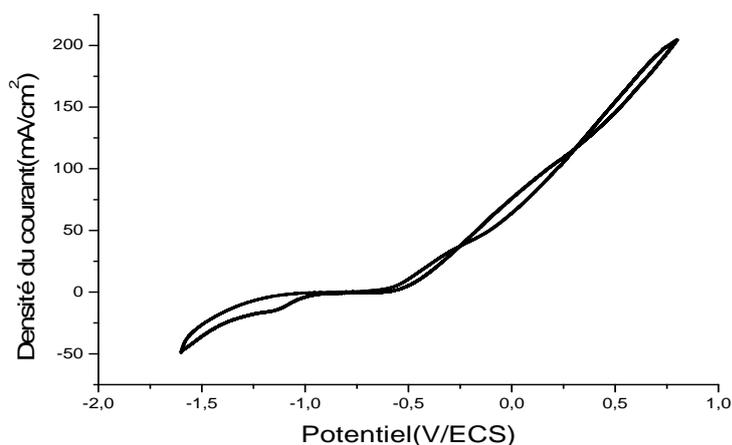
#### III.2.1. Sans l'ajout d'additif

##### III.2.1.1.Etude cinétique d'électrodéposition

Comme on a vu dans le chapitre II, la voltamétrie consiste à étudier la variation de la densité de courant en fonction de potentiel, les voltampérogrammes obtenus nous permettent donc de déterminer la gamme de potentiel dans laquelle l'électrodéposition est possible.

Nos premières expériences ont été faites dans le but d'étudier le comportement électrochimique de notre substrat d'acier et de déterminer son domaine de stabilité. *La figure III.1* présente le voltampérogramme de notre substrat plongé dans une solution contenant seulement l'électrolyte support (1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0.4 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).

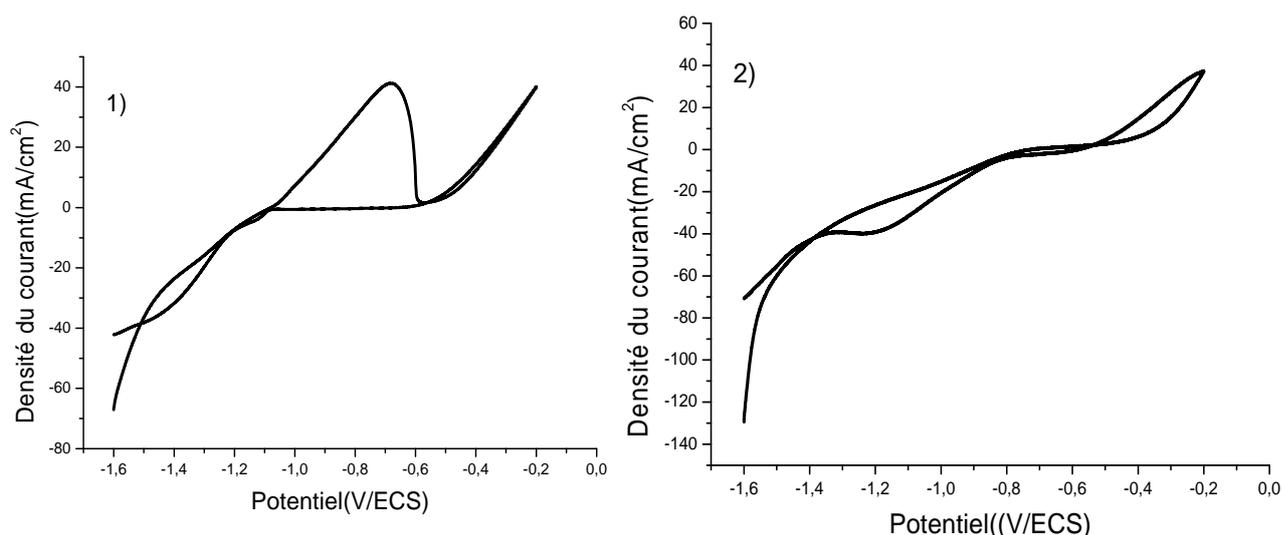
On voit bien sur cette courbe que notre substrat est stable dans la gamme de potentiel entre (-1.6et -0.6V) en absence des ions métalliques dans la solution, aucune réaction ne se produit à la surface de l'électrode à l'exception de celle de dégagement d'hydrogène qui est commencé à partir -0.9V [32].



**Figure III-1** Voltampérogramme du substrat d'acier dans l'électrolyte support à  $25\text{mV/s}$

Avant de passer à l'étude de l'alliage Zn-Co, une étude par voltammétrie cyclique de notre substrat dans des bains contenant respectivement des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  semblerait nécessaire. La figure III.2 présente les voltammogrammes de notre substrat plongé dans l'électrolyte 1 et 2 respectivement.

1)  $0.2\text{ M ZnSO}_4$  et 2)  $0.2\text{ M CoSO}_4$  plus l'électrolyte support composé de  $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.4\text{ M H}_3\text{BO}_3$ . La valeur du pH a été ajustée à 5.7 par l'ajout de NaOH et la vitesse de balayage a été de  $25\text{ mV/s}$ .



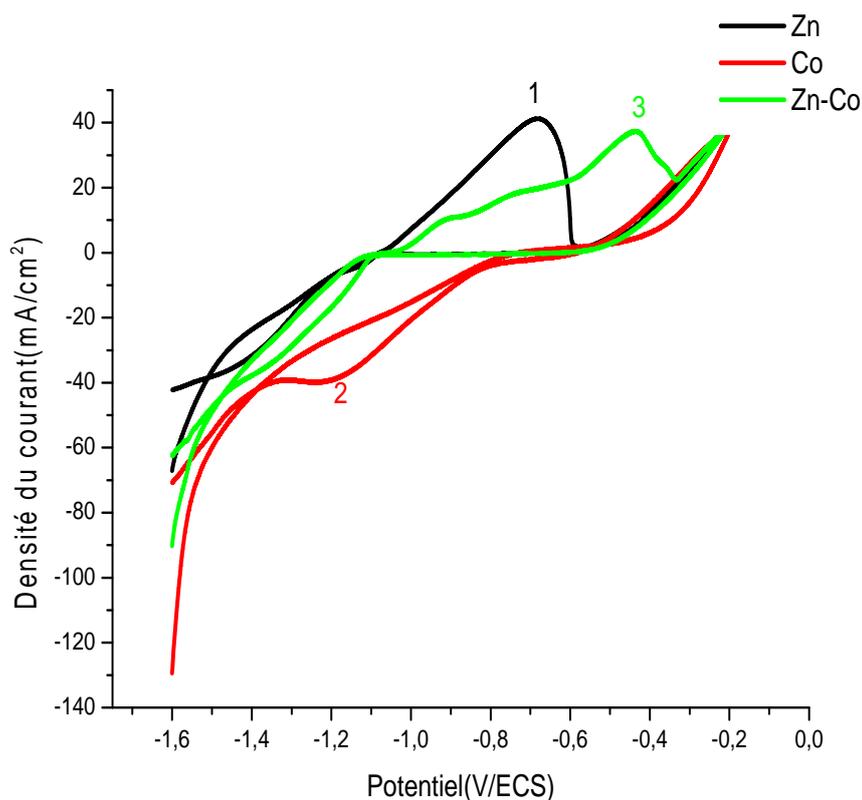
**Figure III-2:** Voltampérogramme du substrat d'acier plongé dans : 1)  $0.2\text{ M ZnSO}_4$  et 2)  $0.2\text{ M CoSO}_4$  avec l'électrolyte support ( $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.4\text{ M H}_3\text{BO}_3$ ),  $\text{pH} = 5.7$  et  $v_b = 25\text{ mV/s}$

Par comparant avec la figure III- 1, on observe l'apparition d'un seul pic situé à (-0.68V )dans la partie anodique de la courbe1 correspondant au pic de dissolution de zinc déjà formé dans le balayage aller, tandis que pour la courbe 2 (electrolyte2) aucune pic apparait dans la partie anodique considérée .la réduction massique de  $Zn^{2+}$  et  $Co^{2+}$  est commencé a(-1.2V) et a (-0.89V) respectivement .

➤ **Pour l'alliage Zn-Co**

La figure III-3représente les voltampérogrammes cycliques de réaction d'oxydoréduction de l'ensemble de Zn, Co et Zn-Co à 25mV/s.

Pour Zn-Co, dans le balayage inverse, on observe l'apparition de trois pics d'oxydation localisés à : -0.9,-0.75et à-0.43V qui sont situes entre le pic d'oxydation de zinc et de cobalt .l'apparition de ces pics s'explique par la formation de différents phases tel que le pic le plus proche de zinc présente un revêtement riche en zinc alors que le pic qui proche de cobalt présente une phase plus riche de cobalt cette suggestion corrobore les résultats des l'expérience sur l'alliage Zn-Fe déposé dans le sorbitol[19] et les travaux de Gomez sur déposition de Zn-Co[4].

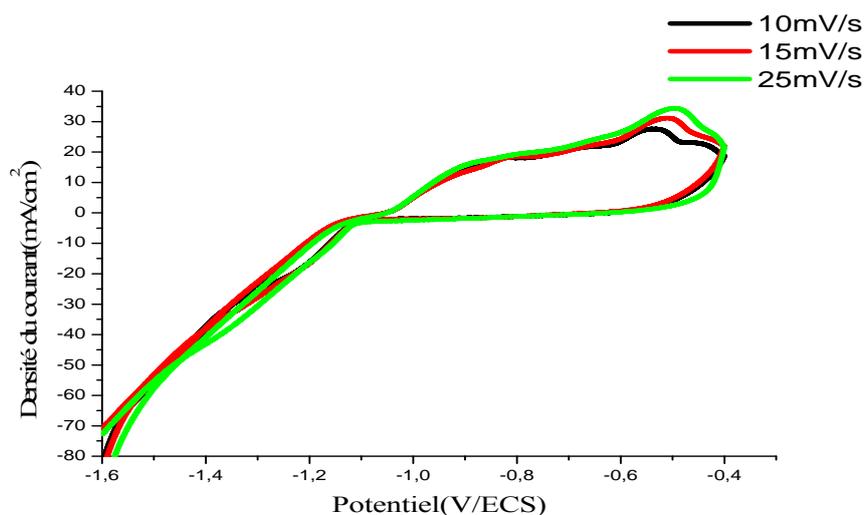


**Figure III-3** Voltampérogramme du substrat d'acier plongé dans : 1) 0.2 M  $ZnSO_4$ , 2) 0.2 M  $CoSO_4$  et 3) 0.2 M  $ZnSO_4$  + 0.2 M  $CoSO_4$  avec l'électrolyte support (1M  $Na_2SO_4$  + 0.4 M  $H_3BO_3$ ),  $pH = 5.7$  et  $vb = 25$  mV/s

### III.2.1.2. Influence de vitesse de balayage

La figure III-4 représente les voltamétries cycliques obtenus à partir d'électrolyte 3 à différents vitesses de balayage (10-25mV/s).

On observe que lorsque la vitesse de balayage augmente les potentiels des pics anodiques se décalent à des valeurs plus positives, alors que les potentiels des pics cathodiques sont inchangés. par conséquent l'augmentation de la vitesse de balayage, la distance entre le pic anodique et le pic cathodique augmente, cette augmentation est liée à la perte de chute ohmique [33].

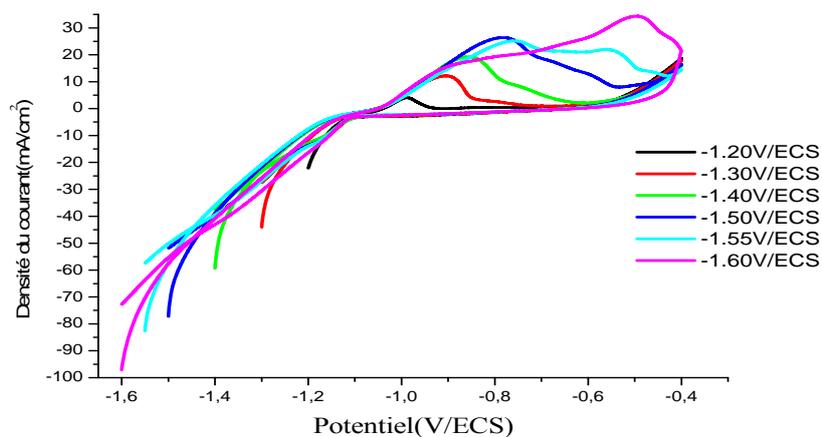


**Figure III-4** Voltampérogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de Zn- Co. Influence de la vitesse de balayage

### III.2.1.3. Influence du potentiel des bornes cathodiques

Pour voir l'effet du potentiel des bornes cathodiques sur la cinétique d'électrodéposition de l'alliage Zn-Co, nous avons effectué une série des mesures des voltamogrammes sur notre substrat avec une vitesse de balayage de 25mV/sec.

La figure III-5 sous-dissous représente l'influence du potentiel des bornes cathodiques sur le comportement anodique de dépôt



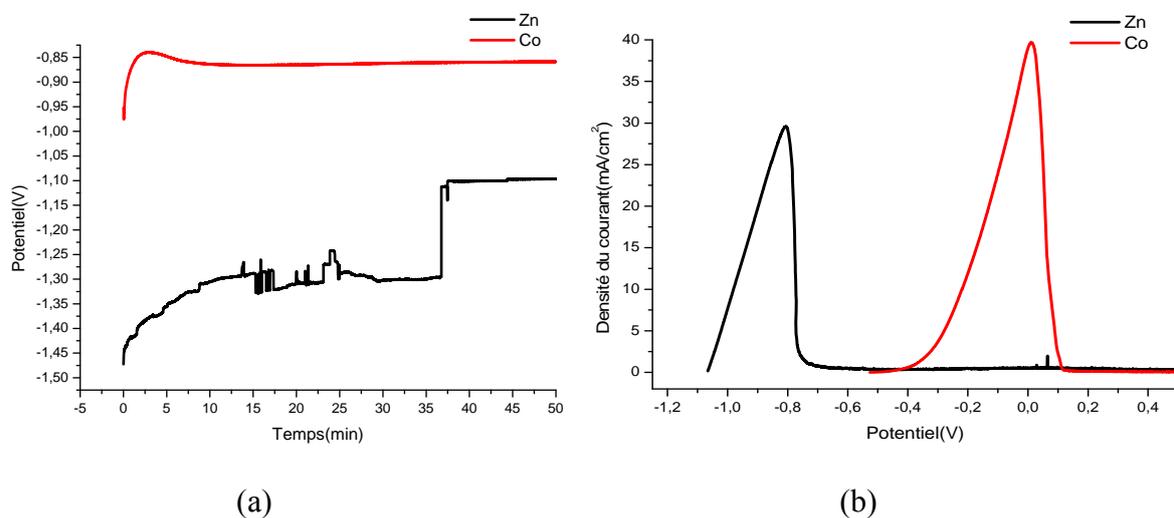
**Figure III.5** Influence du potentiel des bornes cathodiques sur le comportement anodique de dépôt de  $0.2 \text{ M ZnSO}_4 + 0.2 \text{ M CoSO}_4$  avec l'électrolyte support ( $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.4 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ ) à  $\text{pH} = 5.7$  ;  $v = 25 \text{ mV/s}$ .

Si on applique un potentiel plus négatif on observe un décalage des pics anodiques vers les potentiels plus positifs avec des densités de courant plus grandes et l'apparition des nouveaux pics anodiques.

### III.2.1.4. Etude chronopotentiométrique et ALSV

#### III.2.1.4.1. Formation et dissolution des revêtements de zinc et de cobalt pur

Les courbes ALSV du Zn et Co confirment bien que les dépôts métalliques se dissolvent respectivement aux potentiels  $-0.9V$  et  $0.0V/ECS$  même résultats trouvés dans les travaux de Bajet [34].



**Figure III-6** a) Courbes  $E(t)$  d'acier dans (1)  $0.2 M ZnSO_4$  et (2)  $0.2 M CoSO_4$  avec l'électrolyte support ( $1M Na_2SO_4 + 0.4 M H_3BO_3$ ), à  $i=2.5A/dm^2$  et  $pH 5.7$ . b) ALSV de dissolution de Zn et Co in situ déposés par chronopotentiométrie, vitesse de dissolution  $v = 1mVs^{-1}$ .

#### III.2.1.4.2. Formation et dissolution des revêtements(Zn-Co)

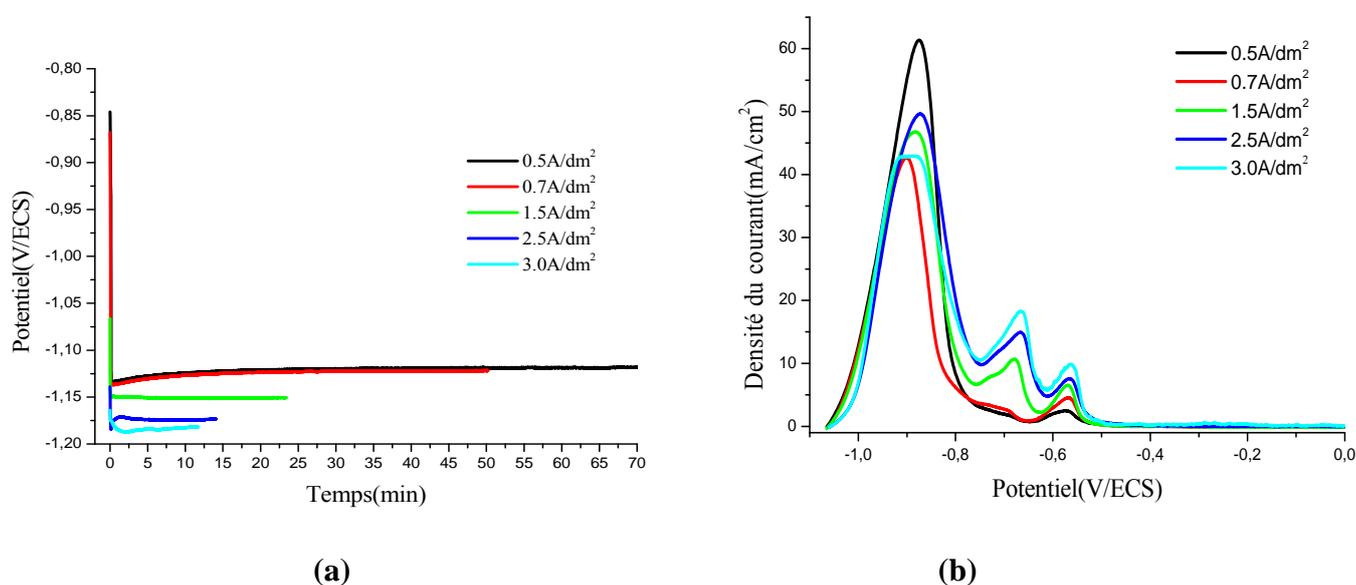
Les dépôts ont été formés sur le carbone vitreux à partir d'électrolyte 3 à  $pH = 5.7$  et à différentes densités de courant (régime galvanostatique) pour une épaisseur de  $5\mu m$ .

La figure III-7 a) montre la dépendance du potentiel en fonction du temps.

On n'observe que l'augmentation de la densité de courant conduit à un déplacement du potentiel vers les valeurs plus négatives. Ensuite le changement

soudain de la pente est une indication que le système est contrôlé par la diffusion. Par contre conséquent, le potentiel de nucléation décale aux valeurs négatives avec augmentation de la densité de courant et le temps de nucléation réduit, quand le potentiel décale aux valeurs négatives, une réaction peu désirée même à une réduction du rendement de courant. On autre, pour plus le temps de cristallisation le potentiel devient très stable, ce qui suggère une croissance uniforme des revêtements.

La dissolution anodique par la technique ALSV des revêtements de l'électrolyte 3 déposés à différentes densités de courant (0.5, 0.7, 1.5, 2.5 et 3A/dm<sup>2</sup>) sont respectivement présentés dans (la figure III.7 b), les allures des courbes de dissolutions des revêtements déposés sont assez semblables (même allure de la partie anodique de voltampérogramme (figure III.4) et sont situés entre les pics de dissolution de zinc et de cobalt pur. On observe aussi l'augmentation de la densité de courant implique une diminution de l'intensité de premier pic et l'apparition d'autres pics à des potentiels plus supérieurs. Le nombre de pics correspond aux nombres des phases formés [4-35].

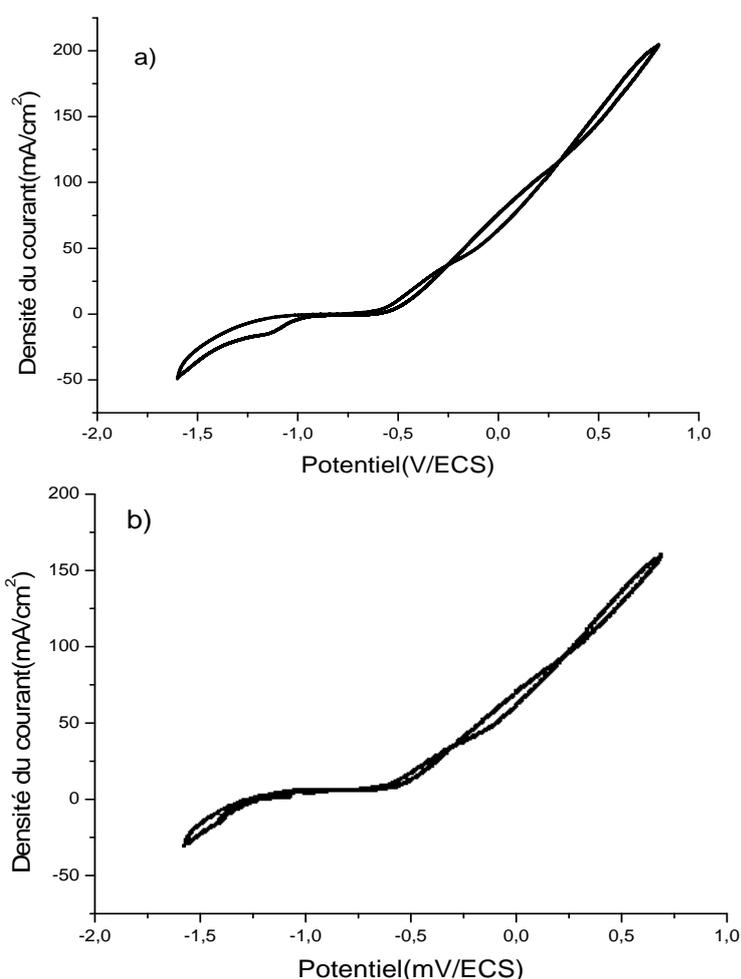


**Figure III-7:** a) Courbes  $E(t)$  d'acier dans 0.2 M ZnSO<sub>4</sub> + 0.2 M CoSO<sub>4</sub> avec l'électrolyte support (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) à différentes densités de courant et pH 5.7. b) ALSV de dissolution de Zn -CO in situ déposés par chronopotentiométrie, vitesse de dissolution  $v = 1\text{mVs}^{-1}$ .

### III.2.2 L'ajout des citrates

#### III.2.2.1. Effet de citrate de sodium sur la déposition de l'alliage Zn-Co

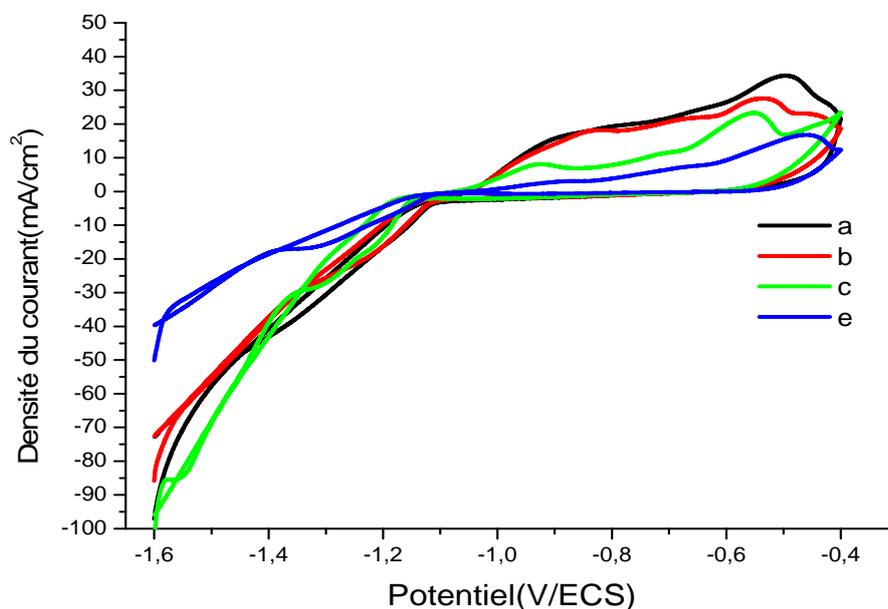
L'ajout de citrate de sodium se fait en premier lieu dans l'électrolyte support afin de voir si le citrate de sodium ajouté subit des réactions électrochimiques ou pas lors du passage du courant à travers la solution électrolytique. La figure III.8 rassemble les voltammogrammes réalisés à partir d'un bain sans l'additif (Figure III.8.a), bain contenant des citrates comme additif (Figure III.8.b). Effectivement, cette dernière figure montre bien qu'aucune réaction électrochimique ne se déroule à la surface de l'électrode que ce soit en présence d'additif ou sans additif à l'exception de celle de dégagement d'hydrogène qui est inévitable dans les solutions aqueuses.



**Figure III-8** Voltampérogramme du substrat d'acier plongé dans :a) 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.4M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , b) 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.4 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,2 M Citrate, respectivement

## Ajout de citrates

La figure III.9 présente les courbe voltamétriques enregistrées en présences de différentes concentrations de citrate pour voir l'effet de cet additif sur la cinétique ainsi que sur le mécanisme de formation de l'alliage Zn-Co. D'après cette dernière figure, il est clair que l'ajout du citrate influe remarquablement sur le mécanisme et la cinétique de déposition de l'alliage Zn-Co. En effet, l'augmentation de la concentration des citrates cause la diminution des densités du courant des pics cathodiques et anodiques ce qui veut dire que le processus de déposition est devenu plus lent par rapport au dépôt sans additif.

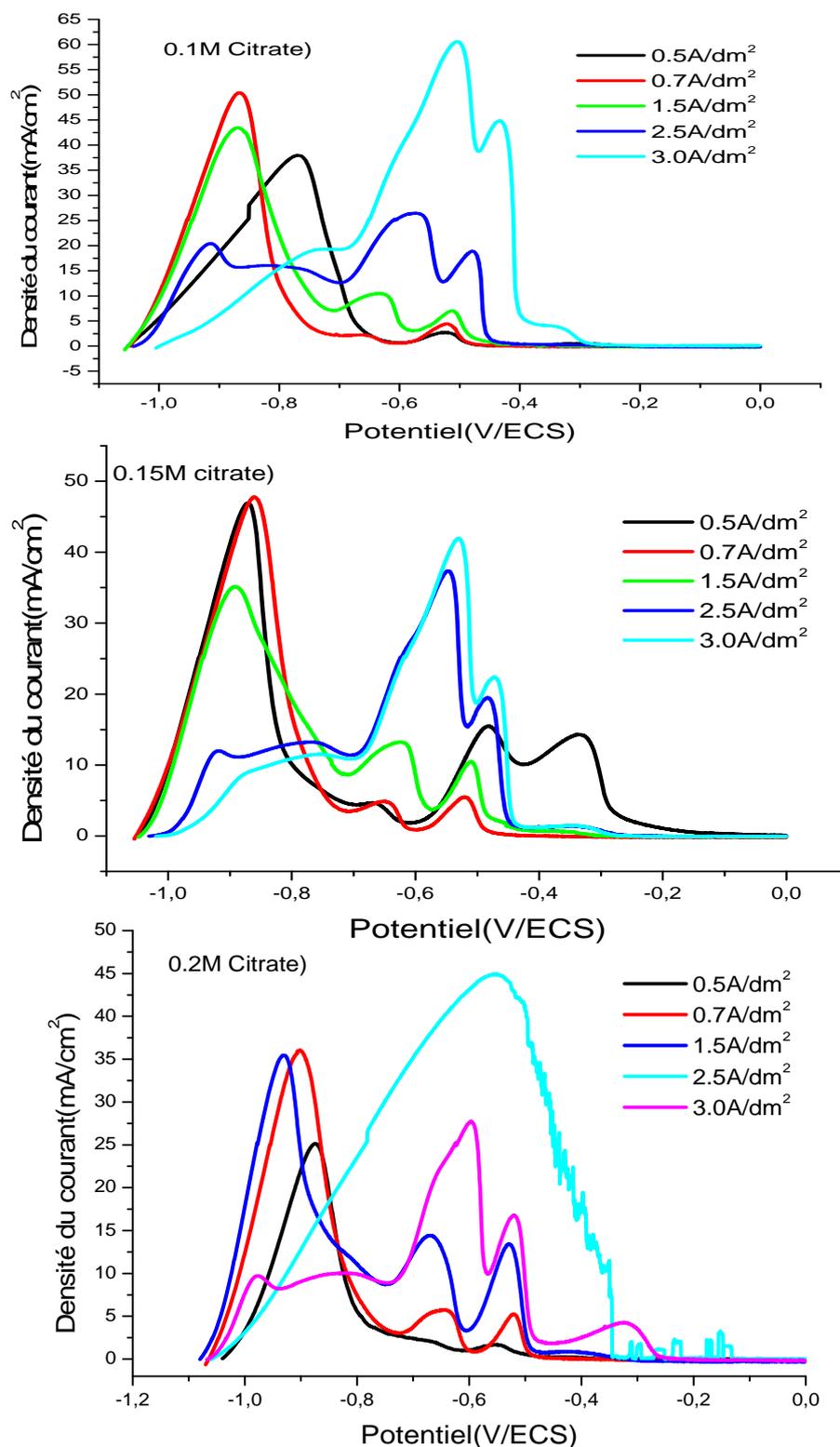


**Figure III-9** Voltampérogrammes cycliques de l'électrode d'acier lors de l'électrodéposition de l'alliage Zn-Co en présence de différentes concentrations de citrate : a) 0M, b) 0.10M, c) 0.15M et d) 0.20M, respectivement.

**III.2.2.2. Formation et dissolution des revêtements (Zn-Co) en présence de citrate**

Les dépôts ont été formés sur le carbone vitreux à partir d'électrolyte 4 en présence de différentes concentrations de citrate à pH = 5.7 et à différentes densités de courant (régime galvano statique) pour une épaisseur de 5  $\mu\text{m}$ .

La dissolution anodique par la technique ALSV des revêtements de l'électrolyte 4 en présence de différentes concentrations de citrate (0.1M, 0.15M, 0.2M), déposés à différentes densités de courant (0.5, 0.7, 1.5, 2.5 et 3 A/dm<sup>2</sup>) sont respectivement présentés dans (la figure III.10), il est clair que l'ajout de citrate influe sur la composition des revêtements de Zn-Co. l'augmentation de la concentration de citrate dans l'électrolyte de déposition conduit à la formation des autres pics (phases) possédant des potentiels plus positif par rapport au cas d'électrolyte sans additif ; ces pics sont proches au pic de dissolution de cobalt ce qui implique la formation des phases riches en cobalt donc le citrate favorise la déposition du cobalt [36-37]. À l'exception dans l'électrolyte 3+0.2M de citrate ; la dissolution du revêtement élaborée à la densité de courant  $i=2.5\text{A/dm}^2$  nous donne un seul pic ; cela veut dire que le revêtement formé à cette densité constituée d'une phase unique.



**Figure III-10:** ALSV de dissolution de Zn -CO in situ déposés par chronopotentiométrie en électrolyte 3 en présence de différentes concentrations de citrate, vitesse de dissolution  $v = 1\text{mVs}^{-1}$ .

### III.3. Etude du comportement a la corrosion de l'alliage Zn-Co

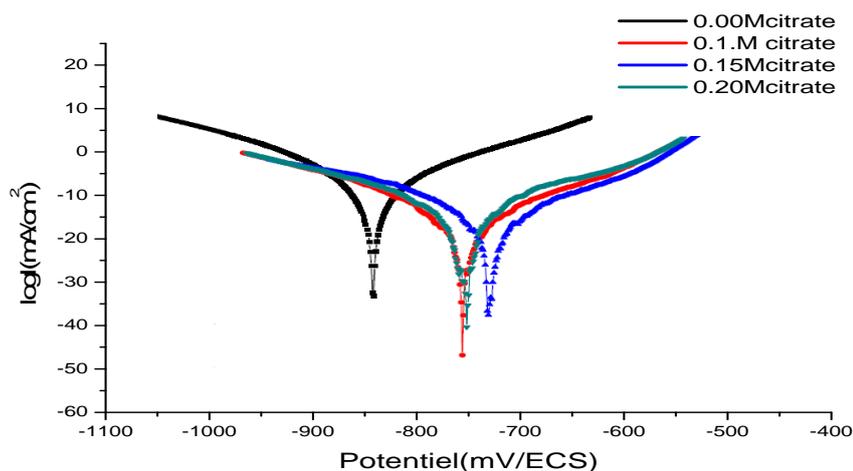
#### Courbes de polarisation (courbes de Tafel)

Des expériences de corrosion ont été effectuées afin de voir si la résistance à la Corrosion était affectée par l'ajout des citrates lors de l'élaboration des dépôts. Les mesures électrochimiques de corrosion ont été réalisées à l'aide de dépôts de Zn-Co élaborés a ( $i=2.5A/dm^2$ ) en absence et en présence de citrate de sodium et avec différentes concentrations. Avant chaque test de corrosion le dépôt a été immergé dans une solution NaCl 0,5 M (milieu corrosif) pendant 30 minutes à température ambiante. Les courbes de polarisation ont été enregistrées en effectuant un balayage linéaire de potentiel de  $\pm 250$  mV du potentiel d'abandon avec une vitesse de balayage de  $.5 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ . Les courbes de Tafel obtenues sont présentées sur la figure III.12. Le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  et la densité du courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  sont tirés directement de la courbe de polarisation par la projection du point d'intersection des droites de Tafel sur les axes des potentiels et des densités du courant respectivement. Quant aux valeurs de la résistance de polarisation  $R_p$ , elles sont calculées à l'aide de l'équation de Stern-Geary [38].

Qui relie  $R_p$  à  $i_{\text{corr}}$  :

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

Avec  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont les pentes anodique et cathodique de Tafel.



**Figure III.11 :** Courbes de polarisation anodique et cathodique, obtenus à température ambiante dans une solution NaCl (0,5M), pour des dépôts préparés a  $i=2.5A/dm^2$  en présence de différentes concentration de citrate.

Les valeurs de  $E_{\text{Corr}}$ ,  $i_{\text{Corr}}$  et  $R_p$  sont rassemblées dans le **tableau III.1** La résistance à la corrosion des dépôts électrodéposés en présence de citrate est beaucoup meilleure que celle du dépôt préparé sans additif dû à leurs potentiels de corrosion plus positif, densités de courant faible et résistances de polarisation élevées.

**Tableau III.1** : Paramètres cinétiques électrochimiques obtenus par la technique potentiodynamique sur des dépôts Zn-Co préparés à  $i=2.5\text{A/dm}^2$  en présence et en absence de citrate, dans une solution de NaCl (0,5 M) à température ambiante.

| Echantillons  | $E_{\text{corr}}$ (mV) | $I_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> ) |
|---------------|------------------------|---|------------------------------|
| Sans additif  | -834.7                 | 0.4956                                  | 114.48                       |
| 0.1M citrate  | -748.9                 | 0.1920                                  | 116.13                       |
| 0.15M citrate | -732.4                 | 0.0230                                  | 537.12                       |
| 0.2M citrate  | -748.2                 | 0.0143                                  | 830.21                       |

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

L'étude de la cinétique d'électrodéposition d'alliage Zn-Co dans un milieu acide sulfaté en absence et présence de citrate a pour but de rechercher les conditions optimales d'élaboration de revêtements pouvant assurer une protection efficace contre la corrosion.

Les mesures électrochimiques : voltamétrie cyclique, chronopotentiométrie et ALSV des alliages Zn-Co obtenus ont permis de conclure :

1. Etude de la cinétique d'électrodéposition de Zn, Co, et leur alliage, nous a permis de déterminer par CV la plage des potentiels de dépôt de chacun des deux éléments et leur alliage.
2. L'électrodéposition des alliages Zn-Co dans le bain étudié est sous contrôle diffusionnel.
3. L'augmentation de la densité de courant implique l'augmentation de cobalt dans l'alliage Zn-Co déposé.
4. L'ajout de citrate avait un effet remarquable sur le processus de déposition de l'alliage Zn-Co. En effet, la présence de citrate a causé une réduction importante de la vitesse de déposition par complexation.
5. L'effet de citrate sur les propriétés anticorrosion des dépôts est très important car les dépôts de Zn-Co préparés en présence de citrate ont montré une grande résistance à la corrosion par rapport au dépôt préparé en absence d'additif.
6. Les meilleures conditions d'élaboration d'un revêtement qui a un pouvoir protecteur contre la corrosion sont :  $0.2 \text{ M ZnSO}_4 + 0.2 \text{ M CoSO}_4$  avec l'électrolyte support ( $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.4 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ ) +  $0.2 \text{ M citrate}$ ,  $i = 2.5 \text{ A/dm}^2$ , température ambiante et sans agitation.

## *Références bibliographiques*

### Références bibliographiques

- [1].CEFRACOR. « Matériaux métalliques : phénomène de corrosion. CEFACOR 2003, pp.33-51, disponible sur : [http://www. Cefracor.org/doc/cours-03/pdf](http://www.Cefracor.org/doc/cours-03/pdf).
- [2].N.LEBOZEC. Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle, influence du biofilm sur les processus de corrosion». Thèse de doctorat. Paris, 2000. Pp. 7-10.
- [3]. Elisabeth Chassaing .Alliages électrodéposés, disponible dans le technique d'ingénieur M 1 620 - 1 pp37.38(2006).
- [4].E.Gomez, X. Alcobe, E. Vallès Journal of Electroanalytical Chemistry N°505 : pp 54-61 (2001).
- [5]. J. BOCKRIS, G. A. RAZUMNEY, Plénum press, New York, 27, (1967).
- [6]. Thèse de Doctorat, Jean-Baptiste, 14 Décembre 2012
- [7].Thèse de doctorat, MERATI Abdennacer, 1994
- [8]. G. Fontana Corrosion Engineering Mc Grau-Hill 3ed Edition. USA. (1985)
- [9] B. Bouzidi «dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces ». Mémoire de Magister de l'université de Ferhat Abbas. Sétif
- [10]. jeremy Mallet. « Electrodeposition et propriétés magnétiques de nanofils d'alliage  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  ». Thèse de doctorat, Université de REIMS CHAMP AGNE-ARDENNE, 2004.
- [11].Boudinar Salem. « Cinétique de l'électrodéposition de phase dure de nanostructure magnétique ». Mémoire de magister, Université M'HAMED
- [12].Amirat Samia. Thèse de doctorat. Département de Chimie, Université BADJI MOKHTAR- Annaba, 2012.
- [13]. F. Belhachemi thèse de Doctorat Institut National Polytechnique de Lorraine. (.2001)
- [14] B. Trémillon. Electrochimie analytique et réaction en solution. Tome 2. Edition Masson. Paris (1993).
- [15].Vasile Heresanu. « Electrodeposition sous champ magnétique de zinc et de fer. Propriétés magnétiques des arborescences de fer ». Thèse de doctorat, Université JOSEPH FOURIER- Grenoble 1, 2003. Version 1 - 8 Jan 2004.
-

## Références bibliographiques

---

- [16].Aurelie Godon. « Relations structure/composition/propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique ». Thèse de doctorat, Université de LA ROCHELLE, 2010. Versions 1-1 Feb 2012. BOUGERA-Boumerdes, 2010.
- [17]. A. Bouzriba mémoire d'Ingénieur d'Etat en Chimie Université Badji Mokhtar Annaba. (1997)
- [18].J.S. Santos, R. Matos, F. Trivinho-Strixino, E.C. Pereira(2007)Electrochimica Acta 53 : pp 644-649
- [19].L. L. Barbosa, Guilherme Antonio Finazzi et al(2008) J Appl Electrochem N°38:pp115-125
- [20].Elbakraoui Toufik. « Etude des propriétés structurales magnétiques et de transport des couches minces et multicouches  $Co_x Zn_{1-x}$ ;  $(Co_x Zn_{1-x}/Cu; Co)_n$ , préparées par électrodéposition », thèse de doctorat, Université MOHAMMED V - AGDAL -Rabat, 2007. N° d'ordre: 2334.
- [21].R. Fratesi, G. Roventi, G. Giuliani (1997) JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY N°27: pp 1088-1094.
- [22].Z.F. Lodhi, J.M.C. Mol et al (2007) Surface and Coatings Technology N°202 : pp 84-90.
- [23].C.N. Panagopoulos, K.G. Georgarakis et S. Petroutzakou(2005) Journal of Materials Processing Technology N° 160 : pp 234-244.
- [24].José Luis Ortiz-Aparicio, Yunny Meas et al (2011) J Appl Electrochem N°41 : pp 669-679.
- [25] .M. Mouanga, L. Ricqet P. Berçot (2008) Surface and Coatings Technology N°202:pp 1645-1651.
- [26].M. Mouanga, L. Ricq et P. Berçot (2008) J Appl Electrochem N°38:pp 231-238
- [27].C.N. Panagopoulos, D.A. Lagaris et P.C. Vatista (2011)Materials Chemistry and Physics N°126 :pp398-403.
- [28].J.Y. Fei, G. D. Wilcox(2005) Electrochim. Acta 50 : pp 2693.
- [29]. Rahal Foudil. « Etude comparative des couches minces de  $tio_2$  prédestinées a la conception des cellules photovoltaïques obtenues par différentes méthodes ». Thèse de magister, Université de M'SILA, 2009.
- [30]. Boudieb Naïma. « Evaluation des performances des peintures par des techniques électro chimiques ». Thèse de magister, Université de BOUMERDES, 2008.
- [31].J.C. Ballesteros, E. Chainet étal (2010) Journal of Electroanalytical Chemistry N°645 : pp94-102
-

## Références bibliographiques

---

- [32]. J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan, " *Surface Electrochemistry*", Plenum Press, New York (1993) 833
- [33]. M. Heydari Gharahcheshmeh , M. Heydarzadeh Sohi(2010) *J Appl Electrochem* 40:1563–1570
- [34]- J.B. Bajat a, S. Stanković , B.M. Jokić , S.I. Stevanović (2010)*J Surface & Coatings Technology* 204: 2745–2753
- [35]. J.L. Ortiz-Aparicio , Y. Meas , G. Trejo , R. Ortega , T.W. Chapman , E. Chainet b, P. Ozil(2007) *Electrochimica Acta* 52 : 4742–4751
- [36]. E. Gomez, E. Vallés(1997) *Journal of Electroanalytical Chemistry* 421 :157-163
- [37] E. Gomez, E. Vallés (1995) *Journal of Electroanalytical Chemistry* 397: 177- 184
- [38]. M. Stern, A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56.
-