



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA

جامعة باجي مختار
- عنابة -

Faculté des Sciences
Année : 2018

Département de chimie

THÈSE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences

ELECTRODEPOSITION DU ZINC ET SES ALLIAGES :

Zn-Co et Zn-Ni SOUS CHAMP MAGNETIQUE

Option

APPLICATIONS ELECTROCHIMIQUES

Par

KERMOUNE hamida

DIRECTEUR DE THÈSE : R. REHAMNIA Prof U.B.M. ANNABA

Devant le jury

PRESIDENT :A.G Messalhi	Prof	U. ANNABA
EXAMINATEUR :A.M Affoun	Prof	U. GUELMA
EXAMINATEUR :M.S Medjram	Prof	U. SKIKDA
EXAMINATEUR :Y. Berdjam	Prof	U. SOUK-AHRAS
EXAMINATEUR :S. Amirat	M.C.A	U. ANNABA

Remerciement

Chaque personne doit ses progrès à son entourage, qui intervient pour la soutenir au cours d'étapes cruciales dans sa vie. Ce travail n'aurait pas abouti sans l'aide de nombreuses personnes, même si cette aide a été quelquefois minime.

Pour la préparation de cette thèse, j'ai bénéficié du soutien du Professeur Jean Paul Chopart qui m'a accueilli au sein du laboratoire de Dynamique des Transferts aux Interfaces (DTI) université de Reims sous sa direction. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour les facilités dont j'ai pu bénéficier au cours de mon séjour en France et qui m'ont permis de mener ce travail à son terme.

J'exprime ma sincère gratitude à Monsieur le Professeur Jaque Douglade, professeur des universités et membre du DTI pour son aide et ses conseils fructueux.

Ma reconnaissance et ma considération envers Mme Alexandra Levesque maitre de conférences et membre du laboratoire DTI pour ses discussions fructueuses et pour son aide prodigieuse tout au long de la réalisation de ce travail sont immenses ; mes sincères remerciements vont à toute l'équipe de DTI pour son accueil et sa collaboration.

Je remercie M. A. Mesalhi, professeur à l'Université d'Annaba, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

Je remercie M. A. Mohamed Affoun, professeur à l'Université de Guelma, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être examinateur dans le jury de ma thèse.

J'adresse également mes remerciements à monsieur Mohammed.S. Medjram professeur à l'université de Skikda. Je lui exprime ma gratitude pour sa participation à mon jury de thèse en tant qu'examineur

J'exprime ma vive reconnaissance à :

M^{me}Berejam yamina professeur à l'université de Souk Ahras ;

M^{me} Amirat Samia MCA à l'université d'Annaba ;

pour leur participation au jury, l'intérêt porté à ces travaux de recherche, leurs observations et commentaires constructifs.

Je tiens également à remercier la personne qui a encadré mon travail tout au long de ces années de thèse Monsieur le Professeur Rabah. Rehamnia pour m'avoir donc dirigée, pour ses conseils et son soutien constant pendant l'avancement et la rédaction de cette thèse. Un grand merci pour le temps qu'il m'a accordé, pour sa générosité. de m'avoir fait confiance pendant ces années.

Un grand merci à tous ceux, et ils sont nombreux, qui par leurs encouragements m'ont permis de finaliser ce travail.

Enfin je tiens à remercier au plus profond de mon cœur mes parents, mes frères et sœurs auxquels je dédie totalement ce travail et leur exprime ma plus sincère reconnaissance. J'espère qu'ils trouveront dans l'aboutissement de cette thèse un objet de satisfaction et de fierté après leur soutien matériel et moral permanent à mon égard durant toutes mes années d'études.

Un grand merci à mes trois petits anges d'avoir supporté mes sautes d'humeur et mon absence.

Pour finir je tiens à remercier vivement ma petite famille, surtout mon époux qui a cru en moi, qui m'a beaucoup aidée, suivie et encouragée à ne pas baisser les bras dans les moments de doute. Merci de m'avoir soutenue durant cette thèse et d'avoir supporté les moments de peur et de joie.

ملخص

تمت عملية الطلاء الكهربائي لخلائط الزنك بالكوبالت في وجود مجال مغنطيسي مواز للقطب العامل ابتداء من حمام الكبريتات. تمت دراسة هذه السبائك باستخدام الكرونوبوتوسيوم تري و هي تقنية من بين التقنيات المعروفة جدا. و قد تبين ان المجال المغنطيسي يحول كمون الكهروطلاء لخلائط الزنك كوبات إلى قيم أكثر ايجابية. أظهرت دراسات طلاء سبائك الزنك كوبات بواسطة التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية بوضوح تأثير المجال مغنطيسي على الطلاء الكهربي. كما كشفت التراكيب البلورية للسبائك المحللة بالأشعة السينية وجود ثلاثة أطوار ($Zn_{13}Co$ و Zn و η)

و قد تبين أيضا أن وجود و غياب كل مرحلة تعتمد إلى حد كبير على كل من مكونات الكهروليت و شدة المجال المغنطيسي المطبقة و هذه الأخيرة قد أثرت أيضا على الأبعاد الشعيرية للخلية. في الواقع فان الزيادة في سعة المجال المغنطيسي تقلل من حجم البلورات. تم تأكيد هذه النتائج من خلال دراسة شكلية باستخدام المجهر الالكتروني الماسح.

في الخطوة الثانية يتم دراسة تأثير المجال المغنطيسي على خصائص خلائط الزنك نيكل. يظهر التحليل الهيكلي و المرفولوجي تغيرات واضحة عند تطبيق حقل مغنطيسي.

الكلمات الرئيسية

سبائك $ZnCo$ ، سبائك $ZnNi$ المجال المغنطيسي عملية الطلاء الكهربائي هيكل المرحلة.

Résumé

Les alliages Zinc-Cobalt (Zn-Co) ont été électrodéposés sous un champ magnétique parallèle à l'électrode de travail à partir d'un bain de sulfate. Ces alliages ont été étudiés en utilisant la chronopotentiométrie, une technique bien connue parmi les techniques galvanostatiques. Il a été démontré que le champ magnétique déplace le potentiel d'électrodéposition des alliages vers des valeurs anodiques. Les études de revêtement alliages Zn-Co par spectroscopie d'impédance électrochimiques ont clairement montré les effets du champ magnétique sur le processus d'électrodéposition. Les structures cristallographiques des dépôts examinés par diffraction des rayons X (DRX) a révélé l'existence de la phase CoZn_{13} , de la phase de zinc pur et de la phase η . Il a aussi été démontré que la présence et l'absence de chacune des phases dépendent largement à la fois de la composition de l'électrolyte et de l'amplitude du champ magnétique appliqué et ce dernier ayant également affecté les paramètres de maille la cellule réticulaire. En effet, une augmentation de l'amplitude du champ magnétique diminue la taille des grains. Ces résultats ont été confirmés par étude morphologique utilisant l'électron de balayage microscopie (MEB).

Dans un deuxième temps, l'effet du champ magnétique sur les propriétés des dépôts de Zn-Ni est étudié. L'analyse structurale et morphologique présente des modifications apparentes lors de l'application d'un champ magnétiques.

Mots-clés : Alliage Zn-Co, Alliage Zn-Ni, Champ magnétique, Galvanoplastie, Structure de phase.

Abstract

Zinc-cobalt (Zn-Co) alloys were electrodeposited under a magnetic field parallel to the electrode from a sulfate bath. These alloys were investigated using chronopotentiometric measurement as one of the well-known galvanostatic techniques. The magnetic field was found to shift the potential of electrodeposition of alloys toward anodic values. The Zn-Co electrochemical impedance spectroscopy studies clearly showed the effects of the magnetic field on the electrodeposition process. The crystallographic structures of the deposits examined by X-ray diffraction (XRD) revealed the existence of CoZn₁₃ phase, pure zinc phase, and η phase. The presence and absence of each of the phases were found to be greatly dependent on both the electrolyte composition and on the magnetic field amplitude and the latter of which also affected the lattice cell parameters. Indeed, an increase in the magnetic field amplitude decreases the size of the grains. These results were confirmed by morphological study using scanning electron microscopy (SEM).

In a second step, the effect of a magnetic field on the properties of deposits Zn-Ni alloys is studied. The structural and morphological analyzes show apparent changes when a magnetic field is applied

Keywords: Zn-Co alloys, Zn-Ni alloys, Magnetic field, Electroplating, Phase structure.

SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

Chapitre I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction.....	3
I.2 Généralités sur l'électrodéposition d'un métal.....	3
I.3 Formation des dépôts par électrodéposition.....	4
I.3.1 Les mécanismes de transfert ionique dans les électrolytes.....	5
I.3.1.1 Systèmes électrochimiques.....	5
I.3.1.2 Le transport de masse.....	5
I.3.1.3 Profil de concentration.....	6
I.3.1.4 le transfert de charge.....	6
I.3.2. L'incorporation au réseau cristallin.....	7
I.3.2.1 La formation de germes (nucléation).....	7
I.3.2.2 Stades initiaux à la croissance.....	7
I.3.2.3 La croissance des germes.....	9
I.4. Aspects cinétiques.....	10
I.4. 1 Equation de la cinétique électrochimique.....	10
I.4.2 Facteurs influents la cinétique des réactions électrochimiques.....	11
I.4.2.1 Influence du transport de masse.....	11
I.4.2.2 Influence des additifs.....	13
I.4.2.2.1 Les agents mouillants.....	13
I.4.2.2.2 Les brillanters.....	13

I.4.2.2 3 Les nivelants.....	13
I.4.2.3 Influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure...	14
II. Electrodeposition d'alliage.....	16
II.1. Généralité sur l'électrodeposition d'alliage.....	16
II.1.1 Condition de codéposition.....	16
II.1.2 Les différents types de codéposition.....	17
II.1.2.1 Codéposition régulière.....	17
II.1.2.2 Codéposition irrégulière.....	17
II.1.2.3 Codéposition équilibrée.....	17
II.1.2.4 Codéposition normale	18
II.1.2.5 Codéposition anormale	18
II.1.2.6 Codéposition induite.....	18
II.2. Codéposition de l'alliage Zn-Co.....	19
II.2.1. Les bains d'alliage Zn-Co.....	20
II.2.2 Influence des paramètres principaux.....	22
II.2.3. Les phases de Zn-Co.....	23
II.3. Codéposition de l'alliage Zn-Ni.....	24
II. 3.1. Elaboration.....	24
II. 3.1.1 Les électrolytes acides.....	24
II.3.1.2. Les électrolytes alcalins.....	25
II.3.2. Les phases de Zn-Ni.....	25
III Magnétoélectrochimie.....	27
III.1 Les phénomènes magnétiques.....	27
III.1.1 La susceptibilité magnétique dans la matière.....	27
III.1.2 Les comportements magnétiques dans la matière.....	28

III.2. Action de la force électromagnétique (force de Lorentz).....	29
III. 3 L'effet du champ magnétique en électrochimie.....	32
III. 3.1 Sur les processus interfaciaux.....	32
III.3.2 Sur le transport de matière.....	33
III.3.3 Sur la qualité des dépôts.....	34
III.3.4. Effet de bord.....	36

Chapitre II METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Introduction.....	38
II.2. Elaboration des dépôts et mesures électrochimiques.....	38
II.2.1. Caractéristique du montage.....	38
II.2.1.1 La Cellule électrochimique.....	38
II.2.1.2 Le champ magnétique.....	38
II.2.1.3 Appareillage électrochimique.....	40
II.2.2. Bain de sulfate de zinc.....	41
II.3. Protocole de travail suivi.....	43
II.4. Techniques électrochimiques.....	43
II.4.1 Techniques stationnaires.....	43
II.4.1.1 Chronopotentiometrie.....	44
II.4.1.2 Voltamétrie.....	44
II.4.2. Technique dynamique : impédance électrochimique.....	44
II.4.2.1 Définition et principe.....	44
II.4.2.2 Circuits électriques équivalents.....	47
II.5 Techniques physiques de caractérisation.....	48
II.5.1 Diffraction aux rayons X.....	48
II.5.2 Microscope électronique à balayage (MEB).....	50
II.5.3 Fluorescence X.....	50
II.5.3.1 Principe.....	50
II.5.3.2 Dispositif expérimental.....	51
II.5.3.3 Mesure de l'épaisseur.....	51

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Electrodeposition de Zn-Co sous champ magnétique.....	53
III.1.1 Etude stationnaire	53
III.1.1. 1 Effet de la densité de courant.....	54
III.1.1. 2 Effet du champ magnétique.....	55
III.1.1. 3 Effet de la concentration.....	57
III.1.1. 4 Discussion des résultats stationnaires.....	58
III.1. 1. 5 Conclusion de l'étude stationnaire.....	59
III.1.2 Etude dynamique.....	60
III.1.2 .1 Effet du champ magnétique.....	61
III.1.2 .2 Effet de la densité de courant.....	63
III.1 .2 .3 Effet de la concentration en Zn^{2+}	64
III. 1.2.4 Conclusion.....	64
III. 1.3 Etude morphologique.....	65
III. 1.3.1 Effet du champ magnétique.....	65
III.1.3 .2 Effet de la densité de courant.....	66
III.1.4 Etude structurale.....	67
III.1.4. 1 Effet du champ magnétique.....	67
III.1. 4. 2 Détermination des paramètres de maille.....	69
III.1. 4. 3 Evolution de la dimension moyenne des cristallites.....	70
III.1.4. 4 Effet de la densité de couran.....	72
III.1. 5 Effet de la concentration des ions Zn^{2+} et Co^{2+}	73
III.1. 5. 1 Sur la structure.....	73
III.1. 5. 2 Sur la morphologie.....	75
III.1.6 Profil 3D des revêtements de Zn-Co.....	76
III.1.7 Diffraction X en incidence rasante.....	80
III.1. 8Attaque chimiques des codépôts de Zn-Co.....	81

III. 9 Conclusion.....	82
III.1.10 Comportement anticorrosif des codépôts Zn-Co	83
III.1. 10 .1 Conditions expérimentales.....	83
III.1. 10 .2 Etude électrochimique stationnaire.....	83
III.1. 10 .3 Discussion des résultats de corrosion.....	85
III. 1.10 .4 Conclusion.....	87
III.2 Electrodeposition de Zn-Ni sous champ magnétique.....	87
III.2.1 Introduction.....	87
III.2.2 Etude stationnaire.....	87
III.2.2 .1 Effet de la densité de courant.....	87
III.2.2 .2 Effets du champ magnétique	88
III.2.3 Etude structurale.....	90
III.2.3. 1 Effet de la densité de courant sur la texture des dépôts.....	90
III.2.3. 2 Effet de la densité de courant sur les paramètres de maile.....	91
III.2.3. 3 Effet du champ magnétique sur la texture des dépôts.....	92
III.2.3.4 Etude de la texture des codépôts.....	94
III.2.4 Etude morphologique.....	95
III.2.4.1 Effet de la densité de courant.....	95
III.2.4.2 Effet du champ.....	96
III.2.5 Discussion des résultats.....	97
Conclusion générale.....	99

Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
Etude bibliographique		
Figure I.1	Principaux paramètres influents sur l'électrodéposition	3
Figure I.2	Profil de concentration stationnaire dans le modèle de la couche de Nernst	6
Figure I.3	Formation d'îlots 3D précédé par une couche 2D M_{ads} sur S	8
Figure I.4	Profil de concentration pour différentes densités de courant au voisinage de la cathode	12
Figure I.5	Effet de nivelant activant des sites de croissances	14
Figure I.6	Principaux modes de croissance de dépôts cristallins	15
Figure II.1	Relation entre la composition du bain et la composition du dépôt selon Brenner.	18
Figure II.2	Les différentes phases de Zn-Co	24
Figure II.3	Les différentes phases de Zn-Ni	26
Figure III.1	Expérience de R.Aogaki et al ; vue générale de la cellule Dépôt électrochimique sous champ magnétique	30
Figure III.2	Dépôt électrochimique sous champ magnétique	35
Figure III.3	Configuration des écoulements générés aux bords des électrodes circulaires	37

Méthodes et techniques d'analyses		
Figure II.1	Emplacement de la cellule électrochimique dans l'électroaimant DRUSH	39
Figure II.2	Schéma du montage expérimental de la cellule électrochimique pour la mesure stationnaire sous champ magnétique.	40
Figure II.3	Type d'électrode	41
Figure II.4	Schéma de cellule électrochimique avec l'électrode de travail dirigée horizontalement (a) ou verticalement (b)	42
Figure II.5	Schéma de l'électrode de travail dirigée horizontalement	42
Figure II.6	Description du protocole	43
Figure II.7	Système électrochimique soumis à une perturbation sinusoïdal	45
Figure II.8	Représentation de l'impédance dans le plan complexe (Diagramme de Nyquist	45
Figure II.9	Représentation de l'impédance dans le plan complexe (Diagramme de Bode)	46
Figure II.10	Exemple de circuit équivalent	47
Figure II.11	La diffraction des rayons X par un cristal	49
Résultats et discussions		
Figure III.1.1	Courbes chronopotentiométriques de Zn-Co (0.25 M Zn) pour différentes densités de courant	55
Figure III.1.2	Courbes chronopotentiométriques de Zn-Co (0.25 M en Zn ²⁺ à J=20mAcm ⁻²) pour différentes amplitudes de champ magnétique.	56
Figure III.1.3	Variation des potentiels de l'électrode avec l'amplitude du champ magnétique pour différents temps d'immersion dans la solution (0.25 M en Zn ²⁺) et à I=20mAcm ⁻²	57
Figure III.1.4	. Courbes chronopotentiométriques de ZnCo à J=20mAcm ⁻² B=0T T=35°C pour différentes concentrations en Zn ²⁺	58
Figure III.1.5	Impédance électrochimique de Zn-Co à J= 20 mAcm ⁻² et B	60

	=0,0T	
Figure III.1. 6	Impédance électrochimique de Zn-Co électrodéposé à différentes amplitudes de champ magnétiques	61
Figure III.1.7	Impédance électrochimique de Zn-Co (0.6 M en Zn) électrodéposé à différentes amplitudes de champ magnétiques	62
Figure III.1.8	Impédance électrochimique de codépôt de Zn-Co à différentes densités de courant	63
Figure III.1. 9	Impédance électrochimique de Zn-Co à différentes concentrations en Zn^{2+} à $B=0,0T$ et $J= 20 \text{ mAcm}^{-2}$	64
Figure III.1.10	Image de microscope électronique à balayage des codépôts de Zn-Co à différentes valeurs de champ magnétique : 0,0T, 0,5T et 1,0T. à $J=20\text{mAcm}^{-2}$ (a,b,c) à $J=10\text{mAcm}^{-2}$ (d,e,f), à $J=5\text{mAcm}^{-2}$ (g,h,i)	65-66
Figure III.1. 11	Image de microscope électronique à balayage des codépôts de Zn-Co à différentes densité de courant : 10 mAcm^{-2} (a), 20 mAcm^{-2} (b)	66
Figure III.1. 12	Diffractionogramme du codépôt de l'alliage Zn-Co à $J=20\text{mA}$, $B=0T$, $t=20\text{mn}$, $T=35^\circ\text{C}$, $T=35^\circ\text{C}$	67
Figure III.1. 13	Diffractionogrammes X des codépôts de l'alliage Zn-Co élaborés à partir de l'électrolyte $0,25\text{M}$ en Zn^{2+} et à différentes amplitudes de champ magnétique pour $J= 20 \text{ mA.cm}^{-2}$, $t = 20 \text{ mn}$, $T=35^\circ\text{C}$.	68
Figure III.1. 14	Diffractionogrammes X des codépôts de l'alliage Zn-Co élaborés à partir de l'électrolyte $0,25\text{M}$ en Zn^{2+} , $0,25\text{M}$ en Co^{2+} et à différentes amplitudes de champ magnétique pour $J=10 \text{ mA.cm}^{-2}$, $t = 20 \text{ mn}$, $T=35^\circ\text{C}$	69
Figure III.1. 15	Effet du champ magnétique sur la taille des grains	71
Figure III.1. 16	Effet de la densité du courant sur la structure cristalline des codépôts Zn-Co élaboré à partir de l'électrolyte $0,25\text{M}$ en Zn^{2+} , $0,25\text{M}$ en Co^{2+} et à $B=0T$, $t = 20 \text{ mn}$ et $T=35^\circ\text{C}$.	72
Figure III.1.17	Diffractionogrammes X de l'alliage Zn-Co obtenus pour différentes compositions d'électrolytes : a : $0,25\text{M}$ Zn^{2+} , $0,25\text{M}$ Co^{2+} b : $0,6\text{M}$ Zn^{2+} , $0,25\text{M}$ Co^{2+} c : $0,6\text{M}$ Zn^{2+} , $0,5\text{M}$ Co^{2+}	74
Figure II.1. 18	Image de microscope électronique à balayage des codépôts de Zn-Co électrodéposés à différentes compositions	76

	d'électrolytes : 0,25 M en Zn^{2+} (a) et 0,6 M en Zn^{2+} (b).	
Figure III.1. 19	Profil 3D du revêtement de Zn-Co obtenu à 20 mA/cm ² , (a) B=0.0T, (b) B=0.5T	77-78
Figure III.1. 20	Profil 3D du revêtement de Zn-Co obtenu à B=0.0T : 10 mAcm ⁻² (a), 20 mAcm ⁻² (b)	78-79
Figure III.1. 21	Effet de la concentration sur les épaisseurs des dépôts de Zn-Co	79
Figure III.1. 22	Diffractogramme de codépôt de Zn-Co en incidence normale (a : I.N) et en incidence rasante (b : I.R).	80
Figure III.1. 23	Diffractogramme de codépôt de Zn-Co à différents temps d'électrolyse à : 20mn, b : 120mn.	81
Figure III.1. 24	Diffractogramme de l'attaque chimique du codépôt de Zn-Co à différents temps à: 30s, b: 90s, c: 690s.	82
Figure III.1.25	Courbe de potentiel libre de dépôt de Zn-Co à J=20mA B=0T dans NaCl 3%	83
Figure III.1. 26	Courbe de potentiel libre de dépôt de Zn-Co à J=20mA B=0,5T dans NaCl	84
Figure III.1. 27	Courbes de polarisation de codépôts de Zn-Co (0,25 M en Zn^{2+}) J=20 mAcm ⁻² à différentes amplitudes de champ magnétique dans une solution de NaCl à 3%	85
Figure III.2.1	Courbes chronopotentiometriques des codépôts de Zn-Ni à B=0 T J=5mA cm ²⁻ J=10mA cm ²⁻ J=15mA cm ²⁻ J=20mAcm ²⁻	88
Figure III.2.2	Courbes chronopotentiometriques du dépôt de l'alliage Zn-Ni à J=10 mAcm ²⁻ pour différentes amplitudes de champ	89
Figure III.2.3	Courbes chronopotentiometriques du dépôt de l'alliage Zn-Ni à J=20 mAcm ²⁻ pour différentes amplitudes de champ	89
Figure III.2.4	Courbes chronopotentiometriques des co-dépôts Zn-Ni à J=15mAcm ²⁻ pour différentes amplitudes de champ	90
Figure III.2.5	Diffractogramme de dépôts de Zn-Ni à B=0T pour différentes densités de courant	91

Figure III.2.6	Diffractionnogramme De dépôts de Zn-Ni à J=20mA pour différentes intensités de champ	92
Figure III.2.7	Diffractionnogramme de codépôt de Zn-Ni à J=5mAcm ² , pour différentes intensités de champ	93
Figure III.2.8	Image de microscopie à balayage des alliages Zn-Ni électrodéposés à différentes densités de courant. (a : 20mAcm ² , b : 10mAcm ² , c : 5mAcm ²)	96
Figure III.2.9	Image de microscopie à balayage des alliages Zn-Ni électrodéposés à J = 20mAcm ² et pour différentes amplitudes de champ magnétique (a : 0.0T b : 0.5T, c : 1.0T)	97

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
Tableau I.1	Composition des bains pour l'élaboration de revêtement d'alliage Zn-Co	21
Tableau II.1	La composition de l'électrolyte utilisé pour la réalisation des revêtements d'alliage Zn-Co	41
Tableau III.1.1	Paramètres des mailles de Zn dans les codépôts de Zn-Co réalisés à différente amplitude de champ magnétique.	70
Tableau III.1.2	Les valeurs des angles correspondant aux raies et leur orientation	73
Tableau III.1.3	Comparaison des intensités des phases dans différent électrolytes	75
Tableau III.1.4	Epaisseur des Dépôts Zn-Co en absence et en présence de champ magnétique	76-77
Tableau III.2.1	Paramètres de maille de la phase zinc	91
Tableau III.2.2	Effet du courant sur la phase γ (321)	94
Tableau III.2.3	Effet du courant sur la phase Zn(101)	94
Tableau III.2.4	Effet du courant sur la phase Zn(002)	95

Introduction générale

Le traitement de surface par électrodéposition, est un procédé qui répond à des besoins d'amélioration des propriétés aussi bien d'ordre mécanique (dureté, élasticité...), physicochimique (résistance à la corrosion) qu'esthétique (absence de rugosité, brillance des dépôts...). Ce procédé d'élaboration est économiquement intéressant. En vue d'application industrielle, en particulier, dans le domaine de l'automobile, les alliages de zinc sont largement employés. Parmi ces alliages, les alliages zinc-cobalt (Zn-Co) suscitent beaucoup d'intérêt et font objet de multitudes d'études scientifiques surtout en électrochimie. L'utilisation de Co dans les dépôts améliore la résistance à la corrosion de 6 fois. Plusieurs systèmes de bains pour différentes compositions à différentes densités de courant ont été étudiés pour l'élaboration de ces alliages Zn-Co. En effet, ces alliages, nettement résistants à la corrosion ont le potentiel de remplacer le cadmium connu pour sa grande toxicité [1-4].

L'innovation de nouvelles techniques respectant l'environnement dans le domaine de l'élaboration des alliages ne cesse de croître. Ceci induit des recherches pour améliorer les techniques classiques utilisées. Les essais effectués sont très variés parmi celle-ci, l'utilisation de champ magnétique représente des voies d'approche [5-7]. Ainsi la magnétoélectrochimie est une technique de recherche de meilleures propriétés pour les revêtements préparés par électrolyse, surtout ceux dont le dépôt est contrôlé par le transport de masse. Les études entreprises par Gak, Fahiday, Chopart et son équipe font état du champ magnétique [8-11]. Toute fois les résultats restent souvent partiels. Si l'augmentation des courants d'électrolyse a fait l'objet de nombreuses discussions d'une part, le rôle du champ magnétique sur les processus de transfert et sur la structure de la surface déposée reste à discuter d'autre part.

Partant de l'hypothèse selon laquelle les effets magnétiques sont des phénomènes magnétohydrodynamique (MHD) intervenant à l'interface électrode/électrolyte, il est intéressant d'appliquer un champ magnétique B comme un outil supplémentaire d'investigation du processus d'électrodéposition.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du champ magnétique sur l'électrosynthèse des alliages Zn-Co et Zn-Ni.

Différents paramètres ont été pris en compte, lors de cette étude : densité de courant, absence et présence de champ magnétique et concentration des espèces en solution.

L'utilisation de méthodes électrochimiques (suivi du potentiel en fonction du temps, courbes courant/potentiel, spectroscopie d'impédance) a permis de définir dans quelles conditions de densité de courant et de concentration, la présence de champ magnétique a un effet sur le comportement électrochimique des revêtements des alliages Zn-Co et Zn-Ni.

Des techniques d'analyses physiques de surface sont utilisées pour l'analyse structurale et morphologique des dépôts. D'une part pour la possibilité de formation des dépôts et d'autre part pour la caractérisation de ces codépôts ainsi que leur composition chimique et épaisseur.

En couplant les résultats électrochimiques et ceux obtenus par l'analyse de structure DRX et morphologique MEB, nous avons tenté de trouver la relation entre les changements électrochimiques à des éventuels changements de structures et d'épaisseurs et ce en absence et présence de champ magnétique.

Ce travail est présenté en trois chapitres :

Chapitre I

Dans un premier temps, une synthèse bibliographique relative à l'électrodéposition en générale, la cinétique, le mécanisme et les paramètres influent le procédé d'électrodéposition suivi par la suite par un aperçu sur la codéposition. Dans la deuxième partie est exposé l'essentiel sur le processus de codéposition électrolytique des alliages Zn-Co et Zn-Ni. Enfin, la dernière partie est consacrée à une brève revue théorique sur la magnétohydrodynamique et les effets du champ magnétique sur les différents processus électrochimiques notamment sur le transport de masse, le transfert de charge, ainsi que sur les propriétés physiques des dépôts.

Chapitre II

Se rapporte à la mise en place d'un protocole d'élaboration des dépôts d'alliages et la description de l'ensemble des méthodes électrochimiques et physiques utilisées pour l'analyse et la caractérisation de ces dépôts.

Chapitre III

La première partie de ce chapitre comporte les résultats relatifs à l'électrodéposition de Zn-Co. Pour le système Zn-Co, les espèces électroactives soumises au transport de masse, sont sensibles à la convection magnétohydrodynamique (MHD). Cette dernière provoque des modifications sensibles aussi bien sur l'aspect structural que sur l'aspect morphologique.

La seconde partie de ce chapitre, est consacré aux résultats de l'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni en présence et en absence d'induction magnétique par les différentes techniques d'analyse physique et chimique.

Enfin, l'essentiel des résultats sont regroupés dans une conclusion générale.

I.1 Introduction

L'étude de l'électrodéposition des dépôts métalliques (activité industrielle très importante) est un sujet de grand intérêt pour de nombreux chercheurs puisque le contrôle de transfert de matière est un problème très ancien [12,13]. L'intérêt pour les dépôts des alliages Zn-Co a augmenté beaucoup en comparaison avec les dépôts en zinc pur à cause de leurs excellentes propriétés mécaniques et anticorrosives supérieurs [14-19].

Et comme les revêtements des alliages Zn-Co sont élaborés par électrodéposition, cette partie décrit les différents phénomènes mis en jeu lors de l'électrodéposition. Ces phénomènes qui peuvent influencer la structure sont liés à des paramètres tels que la surtension, le mode utilisé pour l'électrodéposition, la vitesse d'appauvrissement en ions...

I.2 Généralités sur l'électrodéposition d'un métal

L'électrodéposition est une réaction qui met en jeu un transfert de charge entre un cation métallique, le plus souvent solvaté et un substrat conducteur. Il s'agit d'une réaction en phase hétérogène dont les produits et les réactifs peuvent être, outre les électrons, le métal, un oxyde, des ions ou des molécules. Ces molécules ou ions présents en solution, susceptibles de s'adsorber sur le substrat, font de l'électrodéposition un processus complexe. Le processus d'électrodéposition dépend d'un certain nombre de paramètres dont les principaux sont représentés sur la figure I.1 [20-23]:

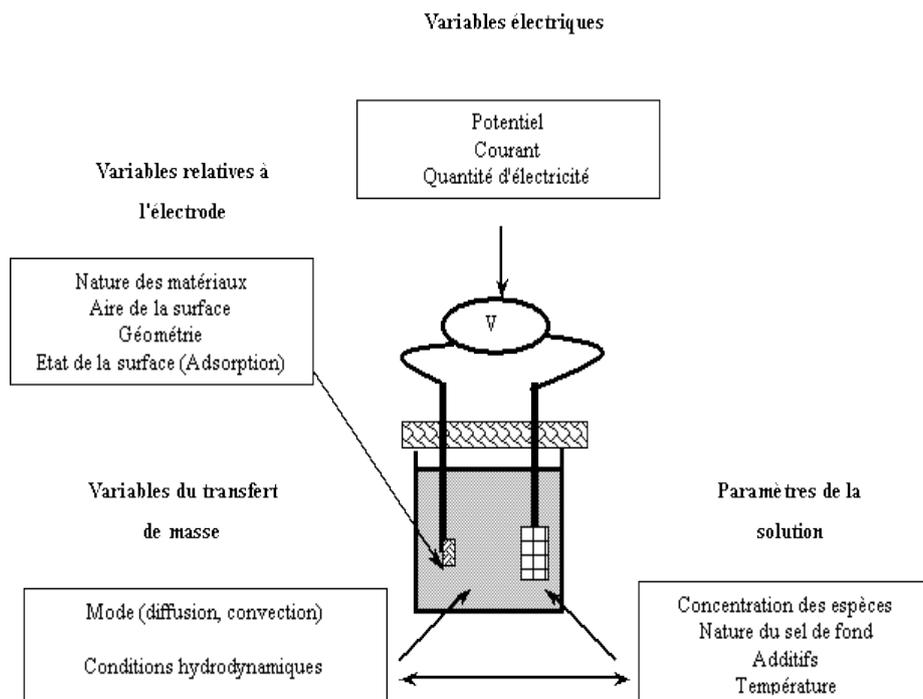


Figure I.1 Principaux paramètres influents sur l'électrodéposition [24].

I.3 Formation des dépôts par électrodéposition

Lorsqu'on plonge un métal M dans une solution d'un de ses sels, il s'établit un équilibre électrochimique que l'on peut schématiser par la réaction suivante :



Le potentiel d'équilibre E_{eq} du métal avec ses ions est donné par l'équation de Nernst [23] :

$$E_{eq} = E^\circ + \frac{RT}{ZF} \ln a \quad (\text{I.2})$$

Où :

E° : Le potentiel standard de cette réaction (V)

a : L'activité des ions dans la solution (mol.L^{-1})

Z : Nombre d'électrons mis en jeu

R : La constante des gaz parfait ($8,31 \text{ J.mol.K}^{-1}$)

T : La température absolue (K)

F : La constante de Faraday (96485 C.mol^{-1})

Pour que cette réaction se réalise, le potentiel de la réaction est abaissé par rapport à sa valeur d'équilibre. La surtension (η) correspond à la différence entre le potentiel appliquée E et son potentiel d'équilibre E_{eq} . Elle dépend de différents paramètres tels que la nature de l'électrolyte, la densité de courant et le métal à déposer [24]. La vitesse de la réaction d'électrodéposition dépend directement de la densité de courant qui traverse la cellule.

L'électrodéposition est souvent accompagnée par la réduction des protons selon la réaction :



Lorsque le potentiel thermodynamique du couple M^{+n}/M du métal est supérieur à celui de H^+/H_2 , le dépôt du métal est favorisé du point de vue thermodynamique et il est envisageable de déposer le métal en absence de dégagement de H_2 . A l'inverse, le dépôt cathodique d'un métal correspondant à un couple M^{+n}/M de potentiel $E_{eq M^{+n}/M}$ inférieur de H^+/H_2 ne peut être envisagé, du point de vue thermodynamique, sans dégagement simultané de H_2 .

C'est le cas par exemple pour le zinc, le cuivre, le nickel, ... ce phénomène implique une partie du courant appliquée est consommée par cette réaction (réduction des protons H^+). Les conséquences de ce dégagement d'hydrogène sont la formation de piqûres dans les revêtements, une diminution du rendement cathodique, une augmentation du pH pouvant engendrer la précipitation des hydroxydes métalliques, une fragilisation du revêtement, un changement des propriétés mécaniques [25,26]. En général, il est préférable de se placer à des surtensions suffisamment faibles afin de limiter l'influence de cette réaction.

I.3.1 Les mécanismes de transfert ionique dans les électrolytes

I.3.1.1 Systèmes électrochimiques

Les systèmes électrochimiques se composent de trois parties principales. La première partie concerne les instruments électriques dont la principale composante est le potentiostat (générateur). La deuxième présente l'électrolyte : solution ionique qui constitue le conducteur. La dernière est constituée d'électrodes. Aux interfaces sont générées les réactions.

Lors de l'électrodéposition on distingue:

-L'apport de l'ion hydraté du sein de la solution vers l'électrode, s'est à dire le transport de masse.

-Le transfert de charge et l'incorporation au réseau cristallin.

I.3.1.2 Le transport de masse

Le transport de matière qui se fait sous l'action de trois effets distincts [24], joue un rôle essentiel dans le processus de l'électrodéposition puisque les espèces électroactives présentes à l'interface sont continuellement consommées. Ainsi, on distingue :

- **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.

Lorsque la solution électrolytique est faiblement concentrée en espèces électroactives, l'électrolyte support assure le transport des espèces vers le voisinage des électrodes ; c'est très souvent le cas pour des études fondamentales.

- **La diffusion**

Au cours de la réaction électrochimique à l'interface d'une électrode, la transformation des réactifs et l'apparition simultanée de produits à la surface de l'électrode créent naturellement des différences de concentrations dans une zone proche de la surface de l'électrode : la concentration d'une espèce électroactive varie avec sa distance à l'électrode. Le gradient de concentration qui en résulte rend prépondérant le transport de matière par diffusion dans la région proche de l'électrode appelée couche limite de diffusion d'épaisseur δ .

Les autres espèces présentes en solution qui ne réagissent pas, subissent également une variation relative beaucoup plus faible afin d'assurer la neutralité de la solution dans la couche de diffusion.

- **La convection**

La convection assure le déplacement des espèces sous l'effet d'une agitation forcée ou naturelle. L'agitation homogénéise la solution mais son effet ne se propage pas jusqu'aux électrodes à cause des forces de frottements visqueux.

I.3.1.3 Profil de concentration en régime stationnaire

La figure I.2 représente le profil de concentration en régime stationnaire d'une électrode immobile au sein d'une solution en mouvement. Le modèle simplifiée de Nernst suppose l'existence au contact de l'électrode d'une couche mince d'épaisseur δ où seule la diffusion assure le transport des espèces. Au-delà de cette couche, la concentration de l'espèce est indépendante de la distance à l'interface et égale à la concentration au sein de la solution.

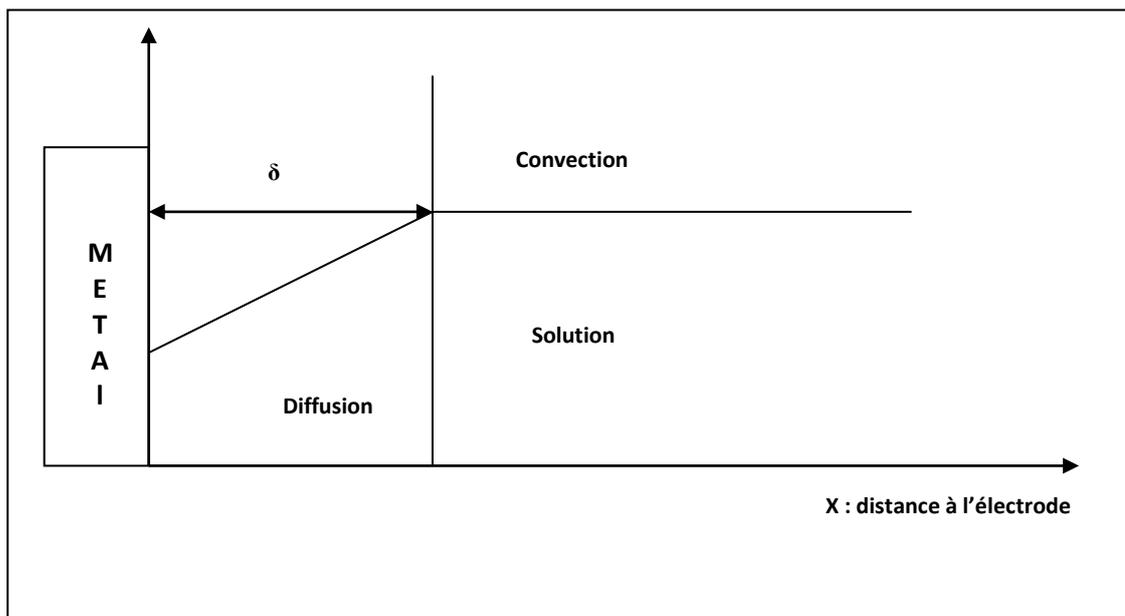


Figure I.2 Profil de concentration stationnaire dans le modèle de la couche de Nernst

I.3.1.4 Le transfert de charge

Le courant qui traverse une cellule électrochimique représente la cinétique globale des réactions électrochimiques. On distingue deux cas limitant la cinétique d'une réduction :

- l'étape cinétiquement limitante est le transfert de charge. L'interface électrochimique n'est pas appauvrie en espèces électroactives de façon significative.
- l'étape cinétiquement limitante est le transport de masse. Le courant dépend de l'apport des espèces à l'électrode.

I.3.2 L'incorporation au réseau cristallin

En cours d'électrolyse, les atomes peuvent consolider un édifice architectural existant où se décharger dans des positions indépendantes de tout arrangement. L'édification cristalline d'un dépôt est ainsi le résultat de deux phénomènes :

I.3.2.1 La formation de germes (nucléation)

L'apparition d'un tout premier germe est tout d'abord requise. Cette étape est également qualifiée de germination tridimensionnelle, nécessite elle-même la formation d'un agrégat atomique atteignant une taille critique au sens de son enthalpie libre, la croissance ultérieure entraînant une diminution de son enthalpie libre.

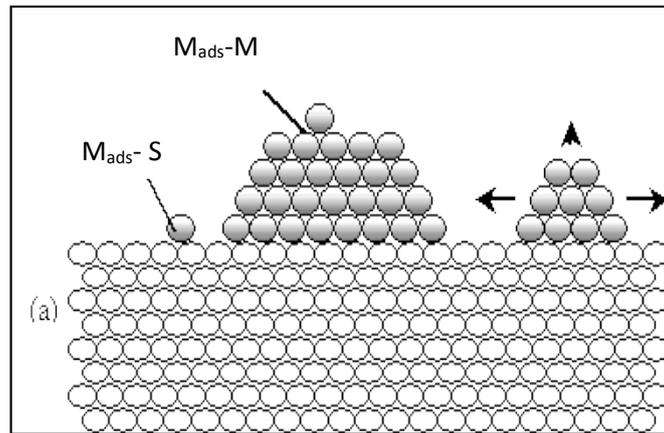
I.3.2.2 Stades initiaux à la croissance

Pour les stades initiaux à la croissance sur une surface idéale, la croissance d'un métal sur un métal se fait dans des conditions proches de l'équilibre.

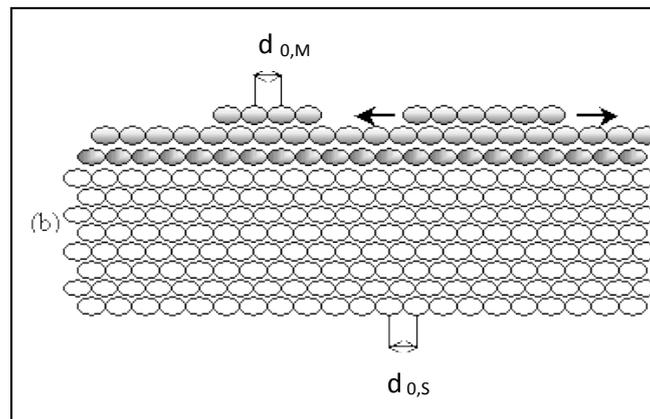
Le modèle de Volmer-Weber (figure I.3.a), prévoit la formation de petits germes individuels à la surface du substrat. Ceux-ci ont une croissance tridimensionnelle (3D). A la surface, les germes s'organisent sous forme d'ilots qui ensuite par phénomène de coalescence s'organisent pour donner une couche mince continue. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat. Cependant la coalescence des germes peut entraîner des défauts au niveau de la couche (porosité, rugosité...).

Le modèle de Frank-van der Merwe (figure I.3.b), prévoit une croissance bidimensionnelle (2D), initiée par la formation de noyaux 2D et la croissance bidimensionnelle de ceux-ci. Ce modèle peut être observé lorsque les atomes déposés ont une taille proche de celle des atomes de substrat et que le désaccord paramétrique est faible. Le modèle de Frank-van der Merwe correspond à une croissance épitaxiale entre le substrat et le dépôt par un mécanisme couche par couche. En présence d'un désaccord paramétrique, des dislocations permettent de relaxer les contraintes et d'obtenir des dépôts.

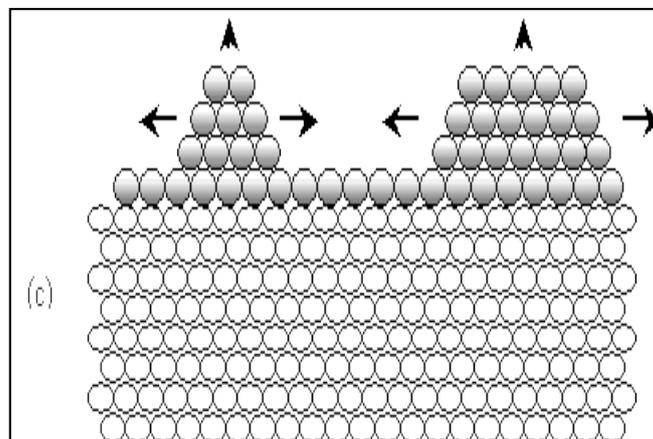
Le dernier modèle de Stranski-Krastanov (figure I.3.c), est un mode de croissance qui combine les deux modes précédant. Le début de croissance s'effectue suivant un mode 2D pour ensuite passer à une croissance 3D, par exemple lorsque le désaccord paramétrique entre les atomes du film et du substrat est important ou lorsque l'influence du substrat diminue.



(a) Mode de croissance Volmer-Weber (ou formation d'îlots 3D)



(b) Mode de croissance Frank-van der Merwe (formation couche par couche)



(c) Mode de croissance Stranski-Krastanov

Figure I. 3 Formation d'îlots 3D précédé par une couche 2D M_{ads} sur S [24]

La formation d'un dépôt électrolytique nécessite aussi l'utilisation d'un bain de bonne conductivité et d'une satisfaisante stabilité dans l'objectif de reproductibilité. Les choix de potentiels de décharge, les gammes de température, les densités de courant et d'agitation constituent autant de paramètres à gérer et à déterminer afin d'obtenir des dépôts correspondants aux qualités requises.

L'adjonction de certaines substances telles que les nivelants et brillanters peut engendrer des modifications de cinétique et de croissance des dépôts. Ces additifs métalliques ou organiques permettent de modifier sensiblement les propriétés physico-chimiques des dépôts et de contrôler certaines caractéristiques. L'influence de ces derniers sera détaillée dans les paragraphes qui suivent.

L'ajout d'additifs peut s'avérer gênant si la vitesse d'adsorption de ceux-ci est lente par rapport à la vitesse de croissance du film. La pureté des sels utilisés et une mauvaise préparation du substrat peuvent engendrer la présence d'impuretés dans les dépôts formés et par conséquent, la fragilisation de ces derniers.

I.3.2.3 La croissance des germes

C'est l'incorporation de nouveaux atomes dans le réseau déjà existant.

Plusieurs théories ont essayé d'expliquer le mécanisme de transfert de charge aux électrodes lors de l'électrodéposition et deux courants se confrontent. Les anciennes théories admettent la simultanéité du transfert de charge et la cristallisation c'est-à-dire les ions contenus dans la double couche se déchargent directement sur une imperfection du réseau du métal [27]. Les théories actuelles admettent la séparation des deux réactions. Cette neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires. L'adatom ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. Durant l'électrolyse, les atomes peuvent 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 supérieure à la vitesse de germination. Le dépôt se fait sous forme de gros grains. Dans le cas contraire, il est constitué par des agglomérations de petits cristaux.

La théorie actuelle, plus retenue, fut développée par Bockris [28,29]. Elle précise que l'ion solvaté vient s'adsorber sur la surface, et diffuse alors superficiellement sous la forme d'adion vers un site d'incorporation où il se décharge. La plus grande mobilité de l'adion devant celle de l'adatom, renforce le point de vue des partisans de cette théorie plus récente.

Par ailleurs les transferts de charge s'effectuent le plus fréquemment en plusieurs étapes faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de décharge est alors déterminée par la dépendance de toutes ces réactions élémentaires.

Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend maintenant substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface,

contamination, température, surtension...). L'adion se développe préférentiellement sur une surface plane, il diffuse alors vers des sites stables, une imperfection du réseau cristallin, coin, marche.... afin de s'y intégrer.

I.4. Aspects cinétiques

Le paramètre mesurable qui détermine la vitesse de l'électrodéposition est la densité de courant. La relation qui lie le courant et le potentiel de l'électrode permet d'obtenir des informations sur les mécanismes réactionnels. Chacune des étapes du processus d'électrodéposition peut devenir limitante. Le ralentissement de la cinétique d'une réaction se traduit par une surtension, qui est d'autant plus grande que la cinétique est ralentie. La surtension de la réaction est la somme des surtensions associées à chaque étape de la réaction d'électrodéposition (surtension de transfert, surtension de cristallisation et la surtension de diffusion).

I.4.1. Equation de la cinétique électrochimique

Lorsque l'électrodéposition est limitée par le transfert de charge des ions métalliques, le système peut être décrit par l'équation de Butler-Volmer qui donne la relation entre le potentiel et la densité de courant [20].

$$J = J \left\{ \exp \left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta \right) \right\} \quad (\text{I.4})$$

J: Densité de courant (Am^{-2})

T : température (K)

J° : Densité de courant d'échange (Am^{-2})

R : Constante des gaz parfait $8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

α : Coefficient de transfert de charge

η : Surtension (V)

z : Nombre d'électrons échangés

F : Constante de Faraday (96485 C.mol^{-1})

Avec :

$$\eta = E - E_{\text{eq}} \quad (\text{I.5})$$

E : Potentiel de l'électrode (V)

E_{eq} : potentiel d'équilibre qui est donné par la relation de Nernst pour un métal :

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a \quad (\text{I.2})$$

Pour les réactions d'électrodéposition, le terme correspondant à la partie anodique est souvent négligé et l'équation prend la forme [20] :

$$J = -J^{\circ} \exp\left(\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta\right) \quad (\text{I.6})$$

Cette réaction prévoit l'augmentation de la densité de courant de réduction en fonction de la surtension lorsque le transfert de charge limite l'étape cinétique.

I.4.2 Facteurs influents la cinétique des réactions électrochimiques

La vitesse d'une réaction électrochimique possible thermodynamiquement dépend des paramètres expérimentaux tel que la nature de l'électrode, de l'électrolyte, des concentrations des espèces électroactives, de la température, des conditions d'agitation de la solution. Cette vitesse est plus au moins importante selon les conditions expérimentales d'étude.

Pour des raisons d'ordre cinétique, on peut parfois observer expérimentalement l'oxydation majoritaire d'une espèce reductrice 1, alors qu'en solution existe une espèce réductrice 2 en principe plus facilement oxydable. Ceci indique que la cinétique relative à l'oxydation de l'espèce réductrice 1 a une vitesse supérieure à celle relative à l'oxydation de l'espèce réductrice 2.

I.4.2.1 Influence du transport de masse

Le transport de masse vers l'électrode joue un rôle essentiel dans le processus d'électrodéposition puisque le réactif présent à l'interface électrode/électrolyte est continuellement consommé par la réaction de réduction. La couche de diffusion δ correspond à une zone à l'interface entre l'électrode et la solution au sein de laquelle, le transfert de la masse par convection peut être négligé. En présence d'électrolyte support, la majeure partie du courant sera transporté par cet électrolyte et le transport de réactif se fait majoritairement par la diffusion. L'épaisseur de couche dépend de divers paramètres tels que la convection, la viscosité, le coefficient de diffusion des espèces en solution.

La figure I.4 présente le profil de concentration pour différentes densités de courant au voisinage de l'électrode de travail.

I.4.2.2 Influence des additifs

La densité de courant joue un rôle important dans l'affinement des grains. En général, aux faibles densités de courants, la vitesse de germination est faible et la croissance des germes est alors favorisée. Quand les densités de 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 n'est cependant pas toujours le cas, d'où la nécessité de l'utilisation de certains additifs.

Les bains électrolytiques contiennent outre les espèces à réduire des additifs : mélange de substances organiques ou parfois constitués de sels minéraux. Malgré leur faible teneur en bain d'électrolyse, le rôle des additifs est déterminant car en affectant la vitesse de germination ou croissance (en favorisant ou bloquant les réactions de réduction des espèces électroactives), ils modifient les mécanismes d'électrodéposition. Les additifs peuvent agir soit sur la cinétique des réactions, soit par adsorption réactive ou complexation [21, 24, 31,32, 33].

Il existe trois catégories d'additifs

I.4.2.2.1 Les agents mouillants

Ces agents ont pour rôle de modifier la tension superficielle de la cathode et de nettoyer sa surface par l'élimination d'espèces bloquantes. Lorsque ces additifs permettent l'évacuation de l'hydrogène, ceci permet d'améliorer les propriétés des dépôts.

I.4.2.2.2 Les brillanters

Ces additifs permettent l'obtention de dépôts brillants en s'adsorbent sur la surface de la cathode. Leur usage entraîne l'augmentation de la finesse des grains en multipliant le nombre de sites de germination ou au contraire en bloquant des sites actifs de croissance. Dans certains cas ces agents brillanters sont des agents complexants. Les complexants permettent de former des complexes avec les ions métalliques diminuant ainsi la concentration en ions métalliques libres, ce qui permet de décaler le potentiel de la réduction dans le domaine cathodique et donc d'augmenter la surtension et la vitesse de germination afin d'obtenir un affinement de la microstructure [21,34].

I.4.2.2.3 Les nivelants

L'élimination des irrégularités de surface est un effet macroscopique intéressant apportée par les additifs est appelé effet nivelant. Ce processus est un résultat direct de la réaction catalytique. Ces additifs permettent d'inhiber les hauts cites de la cathode. La déposition du

métal s'effectue donc dans les cavités car les agents nivelants ne s'adsorbent pas dans les creux. Il s'en suit un certain nivellement du dépôt. Ce mécanisme est illustré sur la figure I.5.

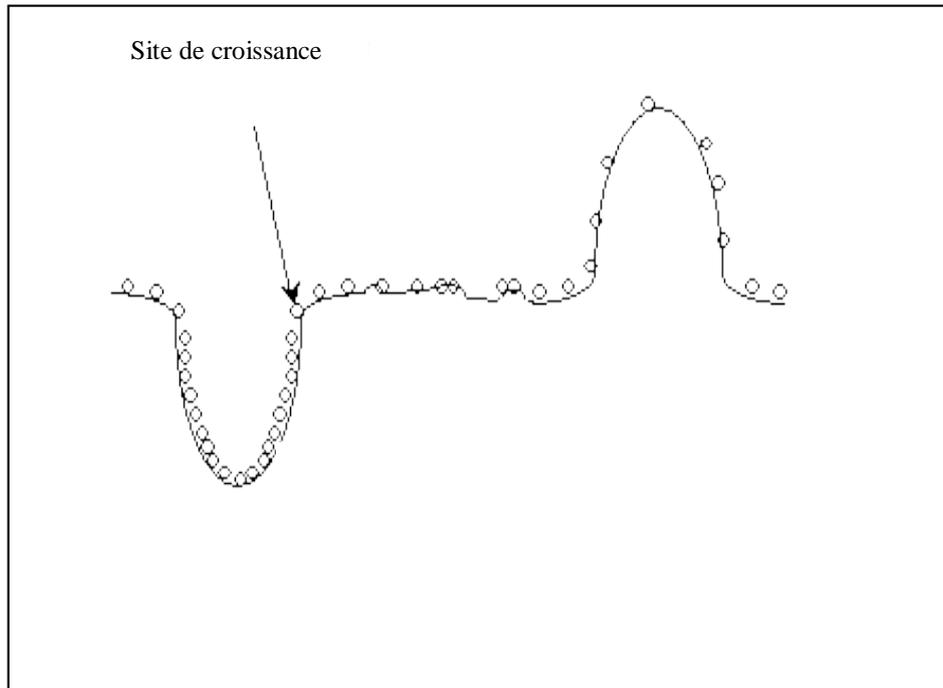


Figure I.5 Effet de nivelant activant des sites de croissances [24]

I.4.2.3 Influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure

De nombreuses recherches ont établi une relation qui lie la taille des grains et la microstructure aux espèces adsorbées qui inhibent la croissance des films. D'après Fischer, l'inhibition est due à la présence des espèces dans la couche de Helmholtz ou de diffusion qui s'adsorbent sur certains sites de la surface de l'électrode entravent les processus cathodiques, modifient la surtension et déterminent la microstructure des dépôts.

Les inhibiteurs pourraient être de différents anions de l'électrolyte ou des espèces organiques. En fait, l'inhibition influence le processus de germination /croissance et donc R . Winand a développé un diagramme présenté sur la figure I.6 mettant en évidence les microstructures en deux paramètres [30]. Le premier est lié à la surtension, mais dans la mesure où la surtension de cristallisation n'est pas accessible expérimentalement, Winand a choisi d'exprimer J/J_{lim} ou J/C_e . Le second est l'intensité d'inhibition. Ainsi différents modes de croissance des dépôts sont établis en fonction de la combinaison des paramètres J/C_e et intensité d'inhibition.

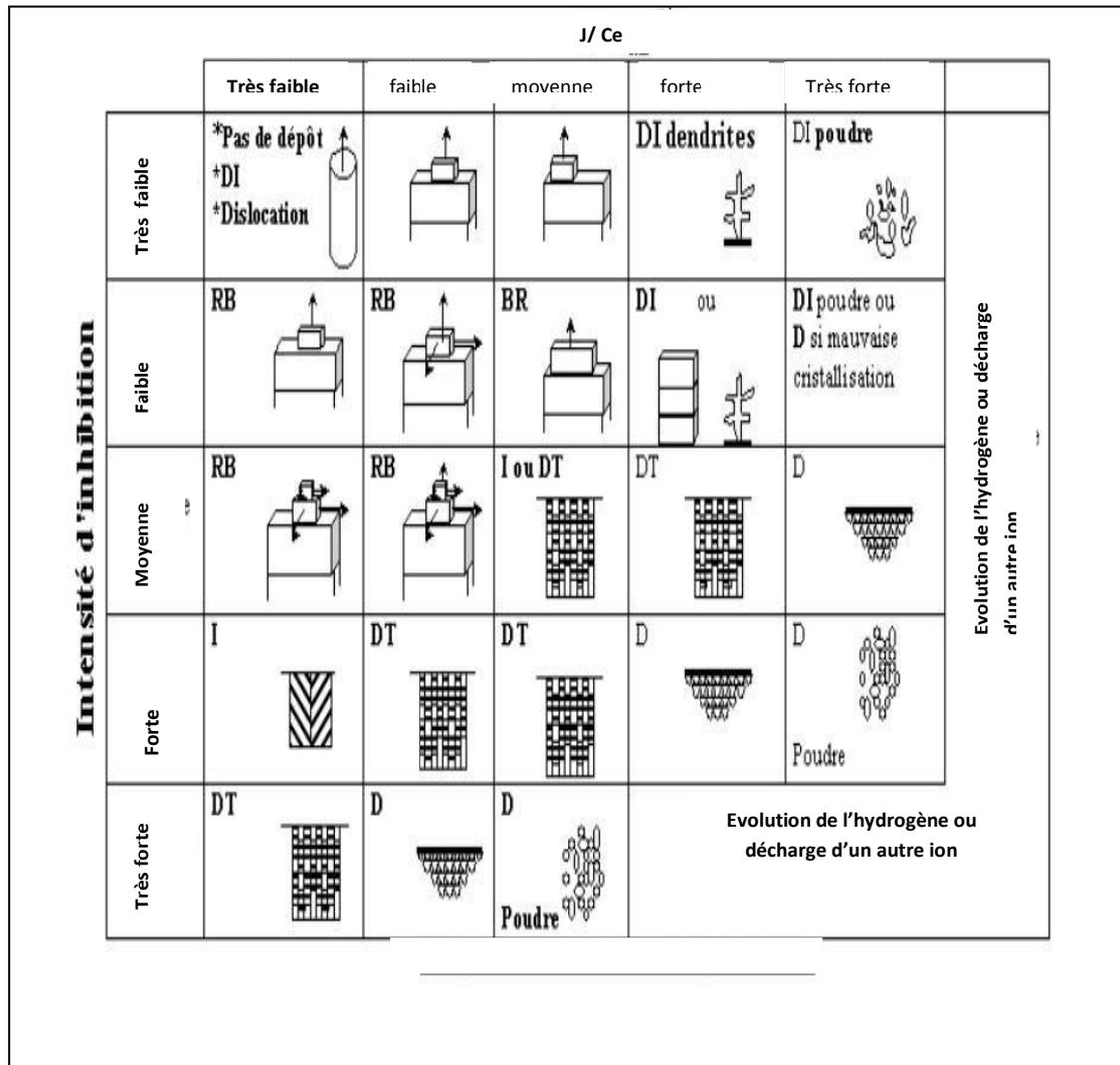


Figure I.6 Principaux modes de croissance de dépôts cristallins [24]

DI : domaine de cristallites isolées orientées

RB : reproduction modèle de base

DT : domaine texturé

D : dispersion sans orientation

En abscisse : Caractérisation du transfert de masse

J : densité de courant (Am^{-2})

C_e : concentration de l'ion métallique (mol.L^{-1})

En ordonné : Intensité d'inhibition

Pour une faible inhibition, il est possible d'avoir des domaines de cristallites isolés ou ne pas avoir de dépôt. Lorsque la densité de courant augmente, la croissance se fait par un mécanisme couche par couche de type 2D et ensuite de type 3D donc en on obtient successivement des cristaux prismatiques, des dendrites puis finalement de la poudre pour des densités de courant plus importante.

Lorsque le degré d'inhibition augmente à densité de courant constante, la croissance se fait selon les mécanismes proposés par Fischer [30]. La croissance débute par un mécanisme de nucléation 2D avec formation de couches polyatomiques par effet d'empilement, ceci conduit à des dépôts de type BR puis DT quand le degré d'inhibition augmente (figure I.6). Les dépôts appartenant aux types D sont formés à plus fortes intensités d'inhibition et ou de densités de courant et implique un processus de germination 3D. Pour des densités de courant élevées et un trop fort degré d'inhibition la réaction de dégagement d'hydrogène ainsi que d'autre réaction ont lieu.

II. Electrodeposition d'alliage

II.1. Généralités sur l'électrodeposition d'alliage

L'électrodeposition d'alliage résulte au moins de codéposition de deux métaux pouvant cristalliser dans une des phases du diagramme de phase. L'électrodeposition rend possible l'existence de phases hors de leur domaine de stabilité thermique ainsi que celle de composés intermétallique inconnus par ailleurs.

II.1.1 Condition de codéposition

Pour que deux ou plusieurs métaux puissent codéposer, il est nécessaire qu'ils se trouvent à la cathode sous forme ionique, susceptible d'être réduite lors du passage du courant, à un même potentiel.

La condition de dépôt simultané pour deux métaux A et B :

$$E = E_{Aeq} + \eta_A = E_{Beq} + \eta_B \quad (\text{I.9})$$

E_{Aeq} , E_{Beq} et η_A , η_B sont respectivement les potentiels d'équilibre et les surtensions des systèmes redox A et B.

Pour rendre possible la codéposition de deux métaux ayant des potentiels standards différents. Il est nécessaire de rapprocher les potentiels d'équilibre de ces métaux en augmentant la surtension de décharge du métal le plus noble ou en diminuant celle du plus actif. Il y a plusieurs méthodes qui permettent de rapprocher suffisamment les potentiels de dépôts de deux métaux. La méthode la plus efficace est l'utilisation d'agents complexants des ions métalliques qui diminuent fortement la concentration des ions libres en solution, augmentent la surtension globale et influent sur le mécanisme de dépôt.

Lors de la codéposition des ions métalliques, la cinétique de leur réduction peut être différente, sous l'effet des interactions entre divers ions en solution, leur nature, la structure de la double couche et la nature de leur surface.

L'électrodéposition est encore plus complexe à étudier que dans le cas d'un métal seul. On peut supposer qu'une espèce peut agir comme un inhibiteur ou comme un catalyseur pour la réduction du métal de l'autre espèce.

II.1.2 Les différents types de codéposition

Selon la classification de Brenner, il existe plusieurs types de codéposition [35]. C'est le processus de dépôt qui caractérise chaque type de codéposition à l'exception de la codéposition à l'équilibre (figure II.1).

II.1.2.1 Codéposition régulière :

Elle est caractérisée par une codéposition sous contrôle diffusionnel. La composition de l'alliage est imposée par la concentration des ions métalliques dans la couche de diffusion de la cathode. Le pourcentage du métal le plus noble dans le dépôt augmente avec les effets convectifs à savoir : augmentation de la teneur totale de ce cation dans le bain, diminution du courant, élévation de température et augmentation de l'agitation. Ce type de codépôts est généralement observé en présence d'ions simples dans le bain, mais aussi peut se faire pour des ions complexés.

II.1.2.2 Codéposition irrégulière

Ce type de codéposition est plutôt observé dans le cas de solution d'ions complexés, en particulier avec des systèmes pour lesquels les potentiels sont très modifiés par l'ajout de complexant. Elle est aussi observée pour des systèmes dont les potentiels sont assez proches ou lorsque les deux métaux forment des solutions solides.

II.1.2.3 Codéposition équilibrée

La caractéristique de ce type de codéposition est le rapport des concentrations dans le bain et dans l'alliage qui reste le même.

II.1.2.4 Codéposition normale

Les deux éléments se déposent dans l'ordre de leurs potentiels.

II.1.2.5 Codéposition anormale (anormale)

L'élément le moins noble se dépose préférentiellement. C'est le cas des alliages de Zn-Co, Zn-Ni et Zn-Fe.

II.1.2.6 Codéposition induite

Elle a lieu pour certains métaux qui normalement ne peuvent pas être déposés seuls en solution tel que le molybdène et germanium.

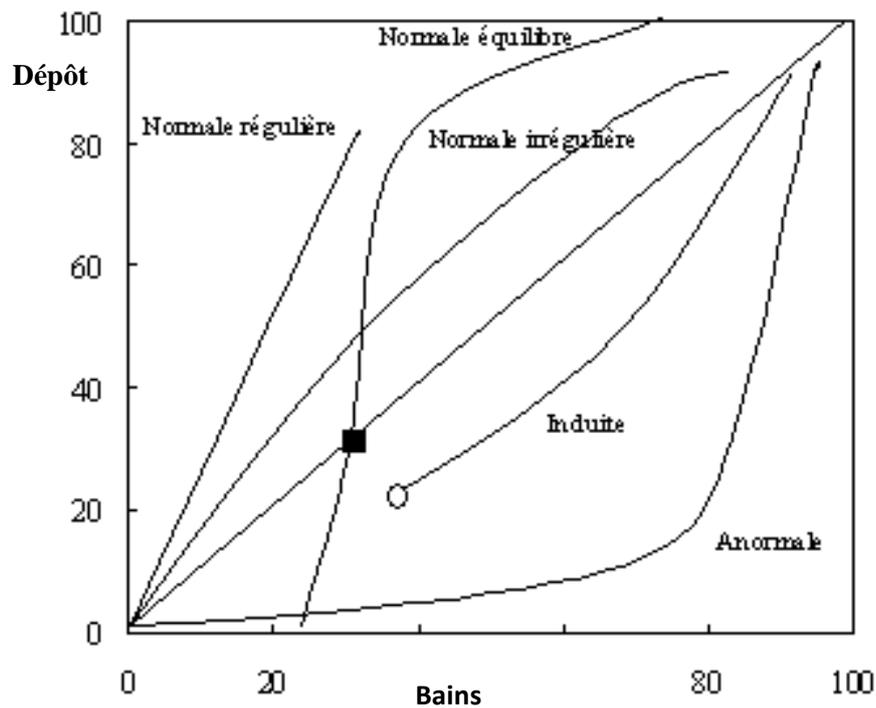


Figure II.1 Relation entre la composition du bain et la composition du dépôt selon Brenner [35].

II.2. Codéposition de l'alliage Zn-Co

Depuis longtemps, de nombreux revêtements d'alliages binaires de zinc (Zn-Co, Zn-Ni, Zn-Fe) ont attiré l'attention des chercheurs pour leurs propriétés physico-chimiques et anticorrosives attrayantes. Dans ce contexte, l'utilisation de codépôts Zn-Co est de plus en plus courante dans divers domaines et ne cesse de faire objet d'un intérêt croissant. L'électrodéposition de l'alliage Zn-Co est en effet, une activité industrielle très importante et a fait l'objet de plusieurs publications. L'effort fait par les chercheurs de développer de nouvelles formules et de nouvelles techniques a conduit à la mise au point de codépôts sous induction magnétique et l'apparition de systèmes dont le but est de remplacer les bains toxiques utilisés dans les procédés industriels.

Les codépôts Zn-Co offre principalement une protection sacrificielle aux substrats en acier et par conséquent, pour des dépôts de mêmes épaisseurs en zinc et en alliage Zn-Co, le dépôt en alliage a la capacité de protéger l'acier pour une durée plus longue que le dépôt de zinc pur [36,37]. L'électrodéposition de revêtement d'alliage Zn-Co avec environ 0.7 à 4% en poids en Co présente une résistance à la corrosion de 5 à 6 fois plus élevée que le dépôt de zinc conventionnel [38-40]. Le pourcentage de présence de cobalt dans l'alliage reste un sujet d'étude [41,42]. De leur part Noto et al ont étudié le comportement de l'alliage Zn-Co par rapport à la corrosion à partir d'un électrolyte acide. Ils ont trouvé que les revêtements Zn-Co avec un pourcentage de 1 à 18 at% en Co confèrent au substrat une résistance maximale à la corrosion. Ramanauskas et al montre eux aussi que la présence des phases est en grande partie responsable de la résistance à la corrosion [43,44].

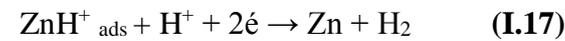
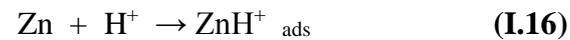
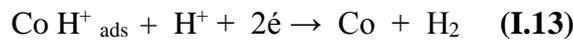
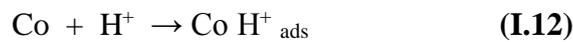
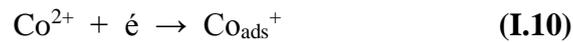
La codéposition du zinc allié avec les métaux plus noble du groupe du fer est le plus souvent une codéposition anormale où le zinc métal moins noble se dépose préférentiellement [45-50]. Plusieurs théories ont été suggérées pour expliquer ce comportement. La théorie de Dahms et croll connue sous le nom de théorie de suppression d'hydroxyde au voisinage de l'électrode reste la plus probable [51]. D'après cette théorie, l'anomalie est attribuée à une augmentation locale du pH qui induit la précipitation des hydroxydes de zinc ($Zn(OH_2)$) formant une barrière vis-à-vis du dépôt du cobalt. De leur part Higashi et all confirment l'augmentation du pH locale pour la précipitation de $Zn(OH_2)$ sur l'électrode travail, sans pour autant atteindre le pH de précipitation de l'élément d'addition (cobalt). Cette couche ainsi formée limite la vitesse de réduction de l'élément cobalt, alors que le zinc réduit à partir de l'hydroxyde se dépose préférentiellement [52-54].

Par ailleurs, des chercheurs ont observé la formation de codépôts à de faibles densités de courant, remettant en cause cette théorie [16] : l'hydrogène formé, est incapable de causer l'alcanisation.

Brenner fut le premier à classer la codéposition de l'alliage Zn-Co comme anormale [35]. Le zinc métal à faible potentiel standard se dépose préférentiellement en inhibant la déposition de

cobalt. Généralement, ceci explique la faible teneur en cobalt dans l'alliage Zn-Co obtenu par électrolyse. Bien que ce phénomène soit connu depuis 1907, les mécanismes d'électrodéposition demeurent encore un problème pour l'électrochimie [57,58]. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la formation de cet alliage [55-59].

Les réactions qui se produisent à la surface de la cathode pourraient être considérées comme ayant une évolution sur deux étapes. Matloz prévoit des réactions secondaires concomitantes avec la réduction des espèces électroactives où les ions Zn^{2+} se combinent avec l'hydrogène pour former ZnH^+ , ainsi qu'avec les ions Co^{2+} pour former CoH^+ . Ces espèces intermédiaires formées lors du processus d'adsorption, se décomposeront finalement en zinc et cobalt métallique. Le mécanisme peut être décrit comme suit :



II.2.1 Les bains d'alliage Zn-Co

Il existe deux catégories de bains pour l'élaboration de revêtements d'alliage Zn-Co : les bains acides et les bains alcalins [60-64]. Plusieurs formulations d'électrolyte acide et basique sont rapportées dans la littérature [65-71]. Généralement chaque formulation contient deux sels spécifiques majoritaires à base de chlorure ou de sulfate de zinc, de cobalt, et aussi de l'acide borique qui permet de limiter les variations de pH. La composition de ces bains est donnée dans le tableau I.1.

Dans la majorité des cas, les bains acides offrent une codéposition anormale avec un pourcentage de cobalt dans le revêtement nettement inférieur à son pourcentage dans les solutions. Ces bains acides ont également des propriétés intéressantes. Ils permettent d'avoir

de grandes vitesses de dépôts, de grands rendements de courant mais, ils ont un faible pouvoir de distribution. Pour les bains alcalins, on distingue :

- Les bains alcalins aux cyanures :

Ces bains sont en net recul suite à leur toxicité.

- Les bains non cyanurés :

Ces bains ont une bonne force de distribution, présente une bonne distribution des épaisseurs, contiennent un faible pourcentage de l'élément cobalt mais un faible rendement de courant. A teneur équivalente dans le codépôt, les bains alcalins nécessitent des concentrations en cobalt plus faibles que ceux acides. De plus, leur pouvoir de pénétration est plus élevé [72,73]. Parmi les bains alcalins les plus usuelles, on trouve le bain zincate.

Notons qu'il est possible, lors de l'élaboration de ces électrolytes, de rajouter des additifs tel que les nivelants, les brillanters en petites quantités, destinés à modifier certaines propriétés des revêtements [74,75]. Les additifs les plus utilisés pour les électrolytes acides sont la coumarine, la thiourée et le formaldéhyde. Mouanga et al ont étudié l'effet de la coumarine sur le revêtement Zn-Co réalisé à partir d'un bain sulfate [74]. Ils ont constaté qu'en plus de la réduction de la taille des grains des dépôts obtenus, la présence de la coumarine favorise une bonne structure du dépôt.

Pour les électrolytes alcalins, on utilise la glycine, la triéthanolamine (TEA) comme additifs. Certains d'entre eux évitent la formation de piqures en réduisant le dégagement d'hydrogène [76].

Ces codépôts peuvent être déposés en courant continu ou en courant pulsé. Les régimes pulsés sont connus pour leur attitude à améliorer la qualité des dépôts métalliques. De nombreuses études rapportent qu'il est possible à l'aide de cette technique, d'affiner la taille de grain en réglant parfaitement les paramètres et d'avoir une épaisseur du dépôt plus homogène et enfin limiter les effets de bord qui sont souvent présent en régime courant continu [77,78].

Tableau I.1 Composition des bains pour l'élaboration de revêtements d'alliage Zn-Co

Bain	Composition	pH
Chlorure	Chlorure de zinc, chlorure de cobalt et l'acide borique	5.5
Sulfate	Sulfate de zinc, sulfate de cobalt et l'acide borique	2-5.5
Zincate	ZnO et NaOH	13-14

II.2.2 Influence des paramètres principaux

- Effet de la concentration

Comme pour tous les revêtements, la composition du revêtement d'alliage Zn-Co déposé et sa teneur en cobalt dépend des conditions opératoires. C'est ainsi que la composition de l'électrolyte conditionne fortement la teneur du revêtement en cobalt. Ainsi, pour des codépôts contenant une quantité de cobalt égale ou inférieure à 1% en poids, l'addition d'agent nivelant ou brillanteur permet de conférer aux revêtements Zn-Co un aspect décoratif.

- Influence du pH

Tous les alliages de zinc avec un métal du groupe du fer (fer, nickel, cobalt) sont obtenus avec la remarque d'alliages anormaux. Le métal le moins noble se dépose préférentiellement [35]. Les réactions au voisinage de l'électrode de travail durant l'électrolyse conduisent à des variations de pH [53,54]. De récentes recherches montrent que la codéposition anormale de Zn-Co est un aboutissement de l'augmentation locale du pH à la surface de la cathode en raison de l'évolution de l'hydrogène, suite à la formation d'hydroxydes de zinc qui s'adsorbent à la surface de l'électrode inhibant la décharge des espèces plus nobles (métal du groupe du fer) d'après la théorie de Dahms et Croll [79].

Il faut contrôler ce paramètre régulièrement lors de l'élaboration de revêtement de Zn-Co. Le pH augmente avec l'augmentation du Co dans les codépôts de Zn-Co.

- Influence de la densité de courant

Lors de l'électrodéposition de revêtement de Zn-Co en courant continu, celui-ci joue un rôle important sur l'apparence des dépôts et leur performance par rapport à la corrosion. En effet, l'augmentation du pourcentage de cobalt ainsi que la densité de courant dans un intervalle de $1A/dm^2$ à $5A/dm^2$ conduit à un dépôt anormal. De même, L'épaisseur du dépôt augmente substantiellement avec celle de la densité de courant.

L'électrodéposition en courant pulsé permet de fournir des paramètres supplémentaires comparativement au courant continu [24] : forme, amplitude du signal et fréquence. L'utilisation de cette technique permet donc d'élargir considérablement le champ d'application de l'électrodéposition.

Les dépôts de Zn-Co réalisés à des courants pulsés ont l'avantage d'être homogènes et compacts comparés à ceux réalisés à courant continu. Youssef et al rapportent que les changements dans les paramètres de courant pulsé affectent la taille des grains ainsi que l'orientation des cristaux [80]. D'autre part Mouanga et al, dans leur étude sur la corrosion de ces dépôts de Zn-Co élaborés sous courant pulsé ont constaté l'augmentation de la résistance à la corrosion dans ces conditions [55,78].

- Influence des impuretés

L'hydrogène est l'impureté la plus répandue dans les dépôts électrolytiques. Lors de la réduction des ions électroactifs, l'hydrogène s'incorpore au dépôt, engendrant la fragilisation de celui-ci.

II.2.3 Les phases de Zn-Co

Le système d'alliage Zn-Co reste l'un des systèmes le plus utilisé pour la protection des matériaux contre la corrosion. Les alliages Zn-Co cristallisent d'une manière complexe et leur structure dépend des conditions opératoires et principalement de la quantité de Co contenu dans les dépôts. Par électrodéposition de Zn-Co, Gomez montre que la structure cristallographique de ces alliages dépend très fortement de la concentration de cobalt, et de la nature du substrat [81]. C'est ainsi que chaque phase offre des caractéristiques spécifiques et un domaine de température d'existence propre (figure II.2).

Pour une concentration de moins de 3%, l'alliage Zn-Co présente une phase de structure hexagonale (η -phase) avec des paramètres de maille nettement différents de ceux du zinc pur [81]. Pour de faible concentration en Co dans l'alliage Zn-Co le zinc métallique peut incorporer les atomes de cobalt dans la maille cristallographique, l'inclusion de cobalt dans la matrice de Zn cause une déformation de la structure hexagonale.

Avec une concentration de Co s'étendant entre 4% et 10% l'alliage Zn-Co est constitué de deux phases : η -phase et γ -phase de structure cubique à phase centrée (CFC) [81]. Le paramètre a de la phase γ varie entre 8.91 Å et 8.99Å. Dans le dépôt électrolytique, la maille cristalline du zinc ne peut pas incorporer tout le zinc, c'est pourquoi il y a un dépôt hétérogène des formes de cobalt et d'alliages Zn-Co. Bien que le diagramme thermique de $Zn_{1-x}Co_x$ indique que la solubilité du Co en zinc est de l'ordre de 7-8 %, sous le dépôt électrolytique conditionné, le zinc peut incorporer le cobalt seulement jusqu'à 3% [82]. Dans des études antérieures, d'autres auteurs ont constaté que l'électrodéposition de $Zn_{1-x}Co_x$ ($x=6.6$ % at Co) obtenu à partir d'un bain acide de sulfate est également hétérogène et constitué de Zn-Co ; ZnO et α -Co.

Des résultats similaires ont été obtenus par Hayashi et qui ont détecté, la présence du γ -phase dans les dépôts quand le pourcentage de cobalt (Co) est autour de 7% [83-86]. Ils ont constaté que les dépôts de l'alliage $Zn_{1-x}Co_x$ au bas pourcentage de cobalt sont composés de deux phases : Zn_5Co_{21} et $Zn_{13}Co$, et la nature du substrat influence aussi la formation d'alliage. .

Récemment une nouvelle phase dans le composé $Zn_{1-x}Co_x$ a été déterminée avec $x=11\%$ par Lind [87]. C'est le composé $Zn_{13}Co_2$ qui possède une structure complexe décrite comme construite par des icosaèdres.

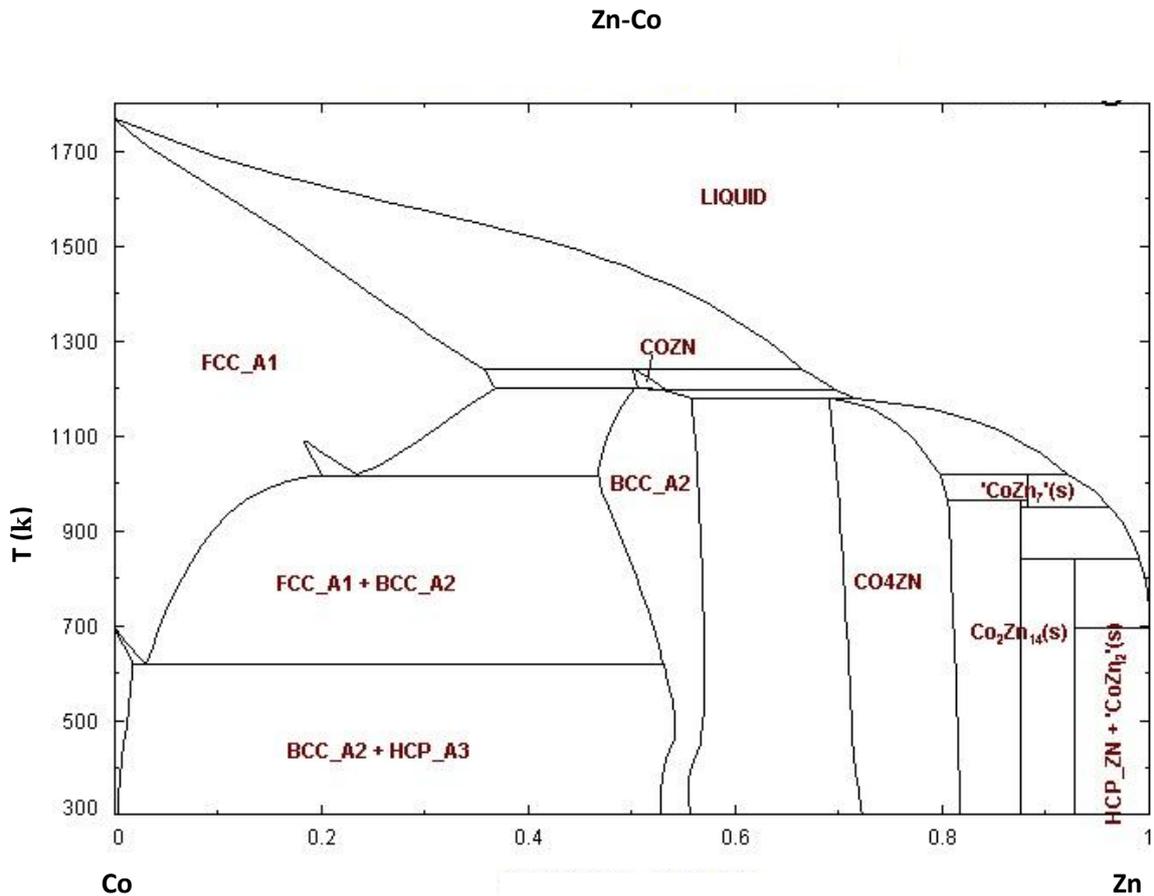


Figure II.2 Les différentes phases de Zn-Co

II. 3. Les codépôts Zn-Ni

II. 3.1. Elaboration

Les codépôts Zn-Ni ont fait l'objet de travaux de développement en vue d'application et de transfert industriel à cause de leur excellente tenue à la corrosion [88-96].

Plusieurs formulations d'électrolytes sont rapportées dans la littérature, à savoir:

II. 3.1.1 Les électrolytes acides

À base de sulfates ou de chlorures permettent d'élaborer des revêtements Zn-Ni (10% à 15%) dont la résistance à la corrosion est nettement supérieure à celle du zinc pour un revêtement de même épaisseur [97-99]. Beaucoup de travaux rapportent qu'un pH situé entre 1.5 et 4.0 est favorable pour ce type de bains. Les acides boriques et acétiques sont les tampons les plus couramment utilisés. Les principales caractéristiques de ces électrolytes sont une grande densité de courant, une bonne conductivité et un rendement faradique élevé.

II. 3.1.2. Les électrolytes alcalins

On distingue :

- Les électrolytes alcalins à base de cyanure en net recul depuis plusieurs années [100].
- Les électrolytes alcalins non cyanurés à base d'électrolyte zincate à la quelle a été ajouté un complexe cationique de nickel. Les agents complexants les plus utilisés sont des amines et des polyamines. Les autres agents d'additions sont des aldéhydes aromatiques.

Ces électrolytes ont un pouvoir de pénétration supérieur à celui des bains acides et leur composition est peu sensible à la variation de la densité de courant.

II.3.2. Les phases de Zn-Ni

Il convient de préciser que les travaux académiques relatifs à l'élaboration et à la caractérisation de revêtements de Zn-Ni mentionnent l'existence de quatre phases principales comparées à leurs homologues thermiques pour lesquelles on observe six phases distinctes (figure II.3) [101, 102]. Bien sûr, pour les dépôts obtenus par voie d'électrolyse, la structure dépend de la composition du dépôt et des conditions opératoires (densités de courant, composition du bain, additifs température). Donc, on dénombre :

Phase α : solution solide de zinc dans le nickel, de structure cubique face centrée et dont la solubilité à l'équilibre est d'environ 30% de zinc.

Phase γ : phase intermédiaire de structure cubique centrée et de formules Ni_2Zn_{11} ou Ni_5Zn_{21} , selon les auteurs [103,104].

Phase η : phase solide d'insertion de nickel dans le zinc avec une solubilité de nickel inférieure à 1%, de structure hexagonale ou tétragonale.

Phase β : les alliages contenant de 48,5 à 60 % en Ni se présente sous la forme de phase β .

Les revêtements de phase η (jusqu'à 6% en nickel environ) sont constitués de plaquettes hexagonales ayant une direction cristallographique préférentielle suivant (100). Les revêtements électrolytiques de Zn-Ni à faibles teneurs en nickel jusqu'à 6% de nickel environ sont blanc-gris.

Lorsque la teneur en nickel des dépôts augmente, la structure devient biphasée : η et γ phases.

Dans les dépôts à 12% en nickel, de petits sphéroïdes de phase δ peuvent coexister avec une structure à grains colonnaire.

Une orientation préférentielle des dépôts contenant 10% et 15% de nickel selon les plans (330) et (411) de la phase γ a été observée pour des dépôts d'épaisseur inférieure à 10 μ m [104]. D'après Phelloni [105], l'orientation préférentielle de la croissance cristalline de la

phase γ dépendrait de la teneur en nickel : selon les plans (330) et (411) entre 11% et 12% de Ni et selon (600) pour 20% de nickel.

En milieu alcalin, les revêtements Zn-Ni 12-14% sont monophasés et constitués de phase γ alors que les 6-8% sont polyphasés (γ et η).

La morphologie des revêtements dépend de la densité de courant appliquée. En milieu acide les cristallites prennent une forme pyramidale. Un affinement est observé pour des densités de courant élevées. De même en milieu alcalin, la morphologie évolue avec la densité de courant, de la forme granulaire vers des fibres lamellaires de porosité importante.

Dans le cas des codépôts Zn-Ni 14% élaborés à partir de bains alcalins, ces derniers présentent une couche riche en Nickel à l'interface dépôt / substrat.

Notons que les codépôts Zn-Ni 12-14% conservent leurs structures cristallographiques jusqu'à 300°C contrairement aux dépôts Zn-Ni 6-8%.

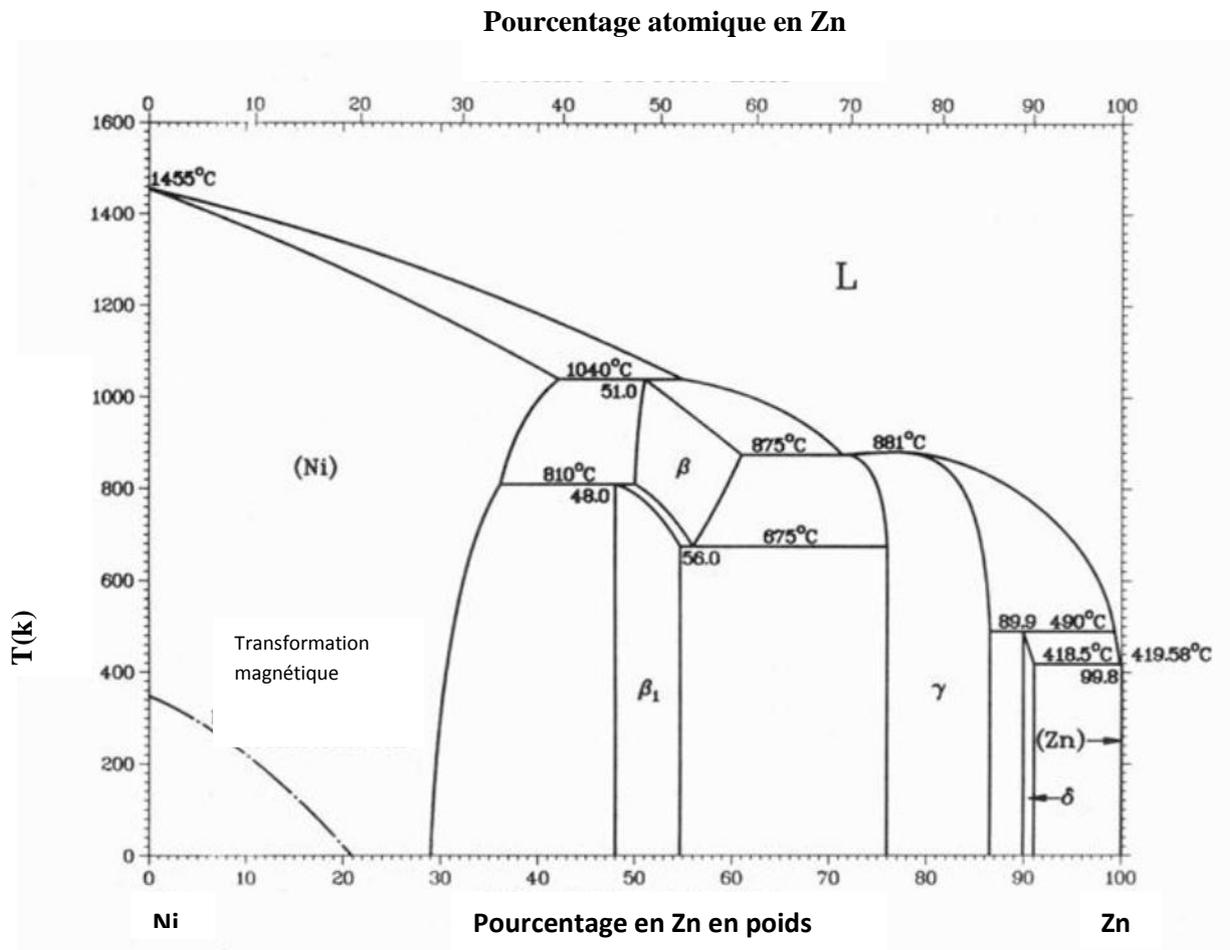


Figure II.3 Les différentes phases de Zn-Ni

III Magnétoélectrochimie

Le champ magnétique engendré par le déplacement de charge électrique ou la proximité d'un matériau ayant une perméabilité magnétique non nulle est capable d'exercer une force sur d'autres charges en mouvement ou sur des matériaux ayant une susceptibilité magnétique non nulle.

La magnétoélectrochimie a fait l'objet de multitude de recherches et d'expériences au sein des solutions électrolytiques et aux interfaces électrochimiques [106-111]. L'utilisation de champ magnétique en électrochimie s'avère de plus en plus intéressant tant sur le transport de matière que sur les propriétés des dépôts. En effet l'application d'un champ magnétique sur une cellule électrochimique permet de gérer des convections sous l'effet des forces qui peuvent être d'origine électromagnétique (Lorentz) ou magnétique (paramagnétique) selon la nature des ions concernés. L'intensité de ces convections dépend de l'orientation relative des champs appliqués et des concentrations des espèces électroactives en solution. Egalement, Des actions possibles sur la cinétique de transfert de charges ainsi que sur les propriétés physique du bain comme la viscosité, la conductivité et la constante diélectrique de l'électrolyte ont été constatés à partir des résultats expérimentaux [6,8,112-114].

Cette partie est destinée à une approche bibliographique sur le champ magnétique en magnétoélectrochimie.

En vue d'application industrielle, le but recherché est d'analyser l'action du champ magnétique sur le processus d'élaboration de revêtements à base d'alliage Zn-Co. Des travaux dans ce domaine révèlent comment le champ magnétique peut augmenter le transfert de matière [115-116] sur des alliages. Ces travaux révèlent notamment des possibilités importantes de l'amélioration de la qualité des dépôts sur le plan aspect (homogénéité) et des quantités de matières transférées. Néanmoins des difficultés demeurent quant aux systèmes de production de champ magnétique qui ne doit pas pénaliser les procédés et par la suite son rendement. En conclusion, toutes ces études ont pour objectif l'application industrielle.

III.1 Les phénomènes magnétiques

III.1.1 La susceptibilité magnétique dans la matière

Les substances magnétiques sont les milieux susceptibles de s'aimanter dans un champ magnétique, c'est-à-dire créer un champ magnétique propre. D'après leurs propriétés magnétiques, ces composés se divisent en trois groupes principaux : diamagnétiques, paramagnétiques, et ferromagnétiques. L'aimantation M est le paramètre qui correspond à la réponse d'un matériau magnétique à un champ magnétique, elle est donnée par :

$$\mathcal{M} = \chi_m B \quad (\text{I.18})$$

B:Étant l'intensité du champ magnétique imposé.

La constante de proportionnalité χ_m est un nombre sans dimension appelé susceptibilité magnétique spécifique du matériau.

Les substances paramagnétiques acquièrent une faible aimantation dirigée dans le sens du champ B ($\chi_m > 0$).

Les substances diamagnétiques acquièrent une très faible aimantation dirigée en sens inverse de B ($\chi_m < 0$).

Les matériaux ferromagnétiques sont des substances jouissant de propriétés magnétiques particulières.

III.1.2 Les comportements magnétiques dans la matière

La matière est formée de noyaux entourés d'électrons en mouvement. Ces mouvements sont soit dus à la rotation des électrons sur eux même soit à leur rotation autour du noyau. Et c'est ce mouvement qui est à l'origine des propriétés magnétiques de la matière. Toute substance matérielle peut avoir un comportement soit non magnétique, soit magnétique et de ce fait on distingue :

- **Diamagnétisme**

Il caractérise les substances qui comportent des atomes non magnétiques. Leur aimantation, induite par champ magnétique très faible opposé à ce dernier. La susceptibilité magnétique, pratiquement indépendante du champ et de la température est négative et habituellement de l'ordre de 10^{-5} . Ce magnétisme trouve son origine dans la modification du mouvement de l'orbital des électrons sous l'effet du champ magnétique. L'eau, le chlorure de sodium, le quartz, la majorité des composés minéraux et pratiquement tous les composés organiques sont des composés diamagnétiques.

- **Paramagnétisme**

Il provient des moments magnétiques permanents portés par tout ou partie des atomes. Ces moments n'interagissent pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction.

Sous l'action d'un champ magnétique, la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée et une aimantation induite parallèle au champ apparaît. Notons que l'aimantation d'une masse donnée de substance paramagnétique à une température donnée est proportionnelle au champ, et le coefficient d'aimantation est inversement proportionnel à la température absolue.

A la température ambiante, la susceptibilité est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} . Exemples de composés paramagnétiques: Al, Na, NiSO₄, CuCl₂.

- **Ferromagnétisme**

Les substances ferromagnétiques sont caractérisées par les valeurs considérables que peut prendre leur polarisation magnétique, qui en outre, ne varie pas proportionnellement au champ et persiste plus au moins après la suppression de celui-ci. Il en résulte que les phénomènes d'aimantation induite ont lieu dans les corps d'une façon plus complexe que dans les composés diamagnétiques et paramagnétique et que l'on peut obtenir à l'aide des espèces ferromagnétiques, de fortes inductions et de fortes aimantations permanentes, ayant d'importantes applications.

Certains métaux sont ferromagnétiques tel que le fer, le nickel, le cobalt, notamment un grand nombre de leurs alliages. On cite les aciers et certains de leurs composés comme la magnétite Fe₃O₄. Mais on peut trouver des compositions ferromagnétiques d'éléments non ferromagnétiques, telles que certains composés du manganèse et du chrome (contenant par exemple, 75% de Cu, 14% de Mn, 10% de Al). On peut remarquer qu'inversement, certains composés d'éléments ferromagnétiques, par exemple l'alliage (Fe_{0,68}-Ni_{0,32}), sont paramagnétiques.

Le ferromagnétisme existe dans les corps à l'état condensé ; il n'est donc pas une propriété atomique ou moléculaire, comme le diamagnétisme ou le paramagnétisme, mais résulte d'une interaction entre les atomes d'une même structure cristalline.

Par suite de cette interaction c'est l'état ordonné avec une orientation parallèle (ferromagnétisme) ou antiparallèle (diamagnétisme) des moments magnétiques de spin des atomes voisins dans le réseau qui présente un état stable et énergétiquement avantageux du système d'électrons dans le cristal. Pour ce qui concerne les ferromagnétiques, leur aimantation est spontanée et elle présente de l'hystérésis. A l'état ordonné, ces matériaux sont constitués de deux types de dipôles (de moment magnétique différent) disposé de façon anti parallèle. Il en résulte une aimantation intermédiaire entre les corps ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

III.2 Action de la force électromagnétique (force de Lorentz)

Chaque configuration (position de l'électrode par rapport au champ magnétique) a un effet spécifique sur le transfert de matière et le dépôt électrochimique. T.Z.Fahiday, dans ces travaux, dresse un bilan général sur ces effets possibles en proposant un modèle physique qui regroupe les équations fondamentales de la magnétoélectrochimie [9].

Du fait des non linéarités du système d'équation et du fort couplage entre les variables, il est souvent difficile d'obtenir des solutions analytiques exactes. Les résultats de diverses

recherches proposent des expressions semi-empiriques ou empiriques sous forme de corrélation entre la densité de courant limite J , le champ magnétique B et la concentration C . Les expressions sont souvent proposées sous la forme suivante :

$$J = k B^a C^b \quad (\text{I.19})$$

Les valeurs des constantes a , b et k sont spécifiques à chaque configuration.

La force électromagnétique (force de Lorentz) est responsable des phénomènes de convection MHD classique. Cette force est générée par l'interaction de champ magnétique B avec une densité de courant électrique. Par rapport à des procédés électrochimiques elle s'exprime sous forme :

$$F_L = J \times B \quad (\text{I.20})$$

F_L : Force de Lorentz (Nm^{-3})

J : Densité de courant (Am^{-2})

B : Champ magnétique (T)

Si le système électrochimique est sous régime diffusionnel, la densité de courant est égale à la densité de courant limite J_{Lim}

R. Aogaki et al sont des pionniers dans le domaine de la magnétoélectrochimie par la mise en évidence de l'effet du champ magnétique lors de l'électrodéposition du cuivre [117,118]. La cellule est conçue sous forme d'un canal de section rectangulaire avec des électrodes rectangulaires parallèles implantées dans deux des quatre parois comme c'est représenté sur la figure I.10. L'interprétation des résultats proposés par les auteurs se fonde sur une analyse globale des équations de Navier-Stokes et de transfert.

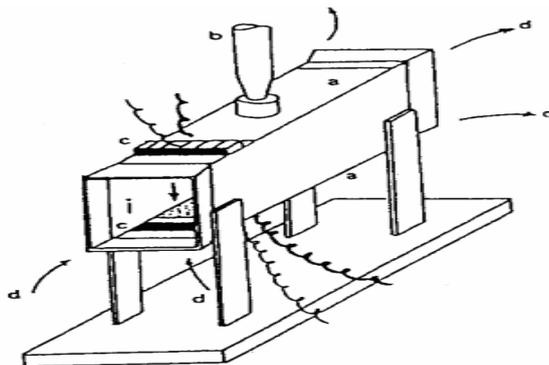


Figure III.1 Expérience de R.Aogaki et al ; vue générale de la cellule [118]

Deux relations semi-empiriques sont obtenues : Si les deux électrodes sont suffisamment éloignées l'une de l'autre, la convection engendrée conduit à une proportionnalité du courant limite du type $B^{1/2}C^{4/3}$. T.Z. Fahiday et al, dans le même concept ont abouti à la même relation [119,120].

L'équipe du laboratoire d'DTI : J.P Chopart, O.Aboubi, O. DEVOS et al a défini les mêmes lois empiriques avec l'application de la méthode d'impédance électrochimique sous champ magnétique à une électrode circulaire [121-126]. Dans la même équipe K .Msellak [127], analyse en détail les mêmes effets sur le transfert de matière pour plusieurs modes de fonctionnement électrochimique des espèces électroactives. P.Fricautaux et al [128] et Leventis et al [129-130] font intervenir les paramètres physiques de la solution et obtiennent l'évolution de courant limite en fonction du champ B selon chaque cas d'expériences. Dernièrement M .Uhlemann et al, pour plusieurs solutions avec et sans dépôt obtiennent les mêmes lois empiriques [131-135].

Pour une électrode circulaire horizontale, les lois caractérisant l'effet du champ B proposées dans les travaux J.P. Chopart et al et s'expriment sous la forme empirique suivante [124]:

$$J_{\text{Lim}} = 0.678nFD^{2/3} Cd^{5/3} \delta^{1/3} \quad (\text{I.21})$$

Où :

n: est le nombre d'électrons participant à la réaction électrochimique

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

C : concentration des espèces électroactives en solution (mol.L^{-1})

d : diamètre de l'électrode (m)

δ : terme fonction de B et de C de la forme :

$$\delta = KBC \quad (\text{I.22})$$

B : champ magnétique (T)

C : concentration

K : constante liée aux conditions expérimentales.

D'autre part, dans le cas où on ne peut négliger la convection naturelle par rapport à la convection MHD, le courant limite de diffusion est obtenu en prenant compte la composante normale de la vitesse d'écoulement à la surface de l'électrode, d'après les mêmes auteurs le courant est exprimé sous la forme suivante :

$$J_{\text{Lim}} = 0.678nFD^{2/3} Cd^{5/3} \delta^{1/3} \left(1 + \frac{u}{B}\right) \quad (\text{I.23})$$

u: dépend des composantes normales et tangentielles de la vitesse d'écoulement de la solution.

En incluant dans la modélisation les effets de la convection naturelle pour les deux configurations de l'électrode (horizontale et verticale), T.Z.Fahiday et al constatent une augmentation des courants limites [136-139].

Dans de telles situations de convection les distributions de concentrations influent fortement sur la nature des écoulements (champ des vitesses). L'interprétation proposée par C. Iwakura et al se fonde sur l'hydrodynamique résultant de cette convection mixte pour le cas d'une électrode verticale [140-141]. De même O. Brien et al présente une étude de visualisation des profils de concentration en convection mixte et MHD, d'où ils montrent la relation interactive entre champ de concentration et champ de vitesse [142]. D'autres études effectuées par A.Bund et al confirment ces constatations [143,144].

III. 3 Effet du champ magnétique en électrochimie

L'étude des effets du champ magnétique en électrochimie a été connu depuis longtemps pour certains phénomènes par contre pour d'autres c'est un domaine relativement nouveau qui voit des progrès considérables ces dernières années [112-124,145].

De nombreux travaux ont fait l'objet d'études pour élucider certains de ces effets du champ magnétique au sein de l'électrolyte, à l'interface électrode-électrolyte ainsi que les modifications engendrées sur les dépôts [136-144].

Deux revues proposent des synthèses de différents travaux et explication aux phénomènes relevant de la magnétoélectrochimie [136, 137].

De nombreux chercheurs ont cerné les effets d'un champ magnétique sur l'électrodéposition. Ces effets peuvent être divisés en trois catégories : des effets sur le transport dans l'électrolyte, des effets sur la cinétique de transfert de charge et des effets sur le dépôt.

III.3.1 Sur les processus interfaciaux

En ce qui concerne les effets d'un champ magnétique sur la cinétique de transfert de charge, les résultats sont assez controversés car il est difficile de discerner entre les vrais effets sur la cinétique et des effets auxiliaires.

Pour Kelly] la modification de la réaction de transfert de charge est due à une différence de potentiel supplémentaire induite dans la double couche par la force de Lorentz [146].

.Chiba a supposé que le champ magnétique modifie les coefficients de transfert de charge en régime anodique et cathodique [147, 148].

De même Noninski [149], en se basant sur les effets transitoires observés sur les courbes : densité de courant /surtension, en présence d'un champ magnétique, a avancé l'effet du champ magnétique sur le processus de transfert de charge. Des effets sur le potentiel d'équilibre ont été également rapportés dans le cas des électrodes ferromagnétiques [150].

E.Tronel-Peyroz et A.Olivier [6,151] avaient lié cette différence de potentiel (d.d.p) aux effets transverses qui apparaissent dans une cellule d'électrolyse en présence d'un champ magnétique. En effet, il y a création d'un gradient de concentration perpendiculaire au champ magnétique et à la direction du courant d'électrolyse ce qui mène à l'apparition d'une d.d.p en régime stationnaire.

En revanche Chopart a montré l'invariance des courants d'échange et des coefficients de transfert de charge à l'aide des méthodes stationnaires et dynamiques pour les systèmes Cu^{2+}/Cu et Ni^{2+}/Ni [123,124].

P.Fricoteaux a confirmé ces résultats à l'aide d'une méthode utilisant les radiotraceurs qui montrent que le champ magnétique n'influence pas le courant d'échange [153].

Enfin O.Aaboubi a montré par mesures dynamiques sur le système ferricyanure- ferrocyanure que les réponses étaient identiques en présence ou en absence de champ magnétique en utilisant une cellule non convective [121].

Après un certains nombres de travaux et de diverses méthodes d'investigation (utilisation de mesures électrochimiques, de radiotraceurs) le consensus général est de dire que le champ magnétique n'influence pas la cinétique de transfert de charge et que les effets rapportés dans la littérature sont dus soit à la modification de la surface réelle de l'électrode soit à un transport indirect non contrôlé.

III. 3.2 Sur le transport de matière

Pour des systèmes électrochimiques régis par le transport de matière, il a été établi expérimentalement, que le champ magnétique influence les courants d'électrolyse. Plusieurs auteurs montrent que le champ magnétique augmente les courants limites lorsqu'il est appliqué sur l'ensemble de la cellule électrochimique [122]. L'augmentation du courant limite provient de l'existence de flux convectif, tangentiel à l'électrode engendré par le champ magnétique, qui diminue l'épaisseur de la couche de diffusion. Cet écoulement résulterait de la force magnétohydrodynamique.

III.3.3 Sur la qualité des dépôts

Parmi les objectifs de l'utilisation du champ magnétique est l'amélioration de la qualité des dépôts. Pour ces dépôts, des effets variés peuvent survenir sous champ, magnétique, susceptible de changer leur rugosité leur texture et leur brillance, ...Des changements de morphologie sont également observés. Ceux-ci sont interprétés comme résultant des biais dans le transport cathodique associé aux mouvements convectifs induits par le champ magnétique tangentiel à l'électrode. De ce fait la morphologie a fait objet de plusieurs études.

Sous champ magnétique, les études pionnières sur l'électrodéposition et la caractérisation physique des dépôts obtenus portèrent sur les métaux ferromagnétiques Fe, Co, Ni [127,153]. L'analyse de ces dépôts notamment par diffraction des rayons X ne met en évidence aucune modification de leur structure cristalline. En revanche une étude conduite sur un dépôt de fer en présence d'un champ magnétique perpendiculaire à l'électrode a montré une plus grande rugosité de ce dépôt [154]. Par la suite, les travaux de Chiba et al concernant des dépôts de nickel, d'étain, de zinc et de cuivre en présence d'un champ magnétique toujours perpendiculaire à l'électrode ne donnèrent que des résultats peu concluant quant aux effets de ce champ sur les orientations cristallines [155-158]. Cependant, le phénomène le plus intéressant révélé par ces travaux est l'inhibition de la croissance dendritique dans le cas des dépôts d'étain et de zinc contrôlé par le transport de masse. Cette inhibition résulte de l'effet de la convection magnéto-induite qui agit sur les micro-dendrites dont les phases sont parallèles au champ magnétique. Ces travaux montrent notamment que l'effet du champ magnétique est plus important à faible courant. Des résultats analogues ont été confirmés par Mogi et al en étudiant l'influence de champ magnétique intense sur la croissance dendritique de métaux et de polymères électrodéposés [159, 160].

L'étude menée par P.Fricotaux [152] sur l'électrodéposition du cuivre n'a révélé aucune variation sensible de la texture des dépôts autre que celles résultant d'un phénomène de convection classique. De même O.Devos [122] par observation au microscope électronique à balayage des dépôts de Ni réalisés en solution de Watts pure ou en présence d'un inhibiteur organique (le butyne-2-diol-1,4), n'avait constaté qu'une modification de l'orientation cristalline due à l'augmentation par l'apport convectif MHD des espèces inhibitrices à l'électrode de travail. De même il avait montré le changement des cratères de bulles d'hydrogène sur le dépôt de Ni, provoqué par l'écoulement. Ceci est la preuve visuelle de la convection générée par le champ magnétique et des conséquences qu'elle entraîne.

Une synthèse des effets du champ magnétique sur les électrodépôts a été faite récemment par Fahidy [161]. Elle a montré les modifications engendrées par le champ magnétique sur trois types de matériaux (ferromagnétique, diamagnétique et paramagnétique). Ces importantes modifications de leurs propriétés physiques générées par le champ magnétique ont été clairement mises en évidence, en revanche les interprétations restent nombreuses et diversifiées.

Des études faites par Msellak sur l'effet du champ magnétique sur le mécanisme de la nucléation ont montré que le champ magnétique ne modifie pas la nucléation du cuivre sur un substrat tel que le carbone vitreux ou le titane [127]. En l'occurrence, c'est la nucléation et

croissance du cuivre sur TiO_2 qui est influencée par la convection induite par le champ magnétique. Parallèlement, l'observation microscopique a révélé une modification de la forme et du nombre des cristallites ainsi qu'une hétérogénéité dans la répartition des cristallites sur la surface de l'électrode.

L'analyse par diffraction de rayon X des dépôts de métaux ferromagnétique de Fe, Co et Ni n'ont pas montré l'effet d'un champ magnétique sur la structure cristalline. Des études supplémentaires réalisées sur des dépôts de Ni, Pb, Zn, Cu concernant les effets d'un champ magnétique sur la structure cristalline ont donné des résultats peu concluants.

Une discussion des forces attendues à l'application d'un champ magnétique dans le cas de l'électrodéposition a été faite par Hinds et la conclusion est que des effets non négligeables sont attendus seulement en relation avec les mouvements convectifs en solution [162].

A.Ktrause, M. Uhlemann et al ont réalisé des dépôts avec plusieurs matériaux de différentes natures physiques et de mode de fonctionnement différente avec différente configuration (champ parallèle et perpendiculaire au courant) [163]. Les photos réalisées montrent clairement l'effet hydrodynamique (figure III.2).

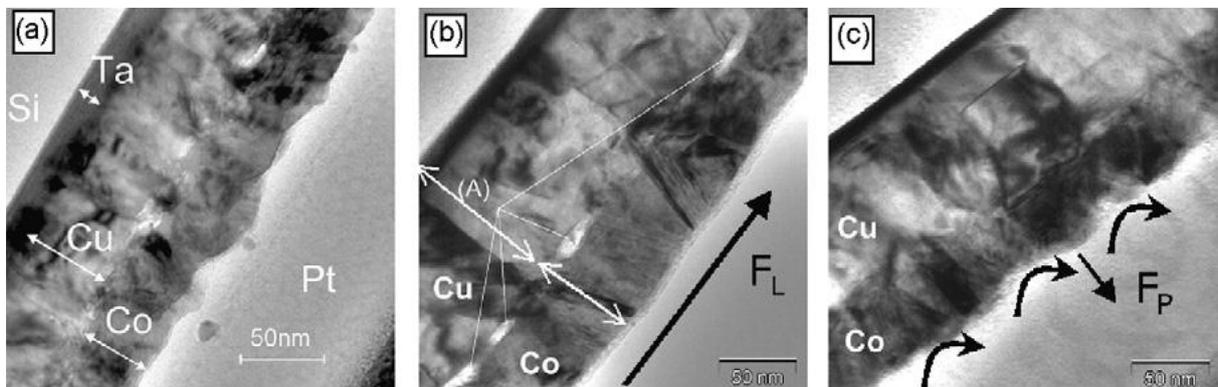


Figure III.2 Dépôt électrochimique sous champ magnétique

(a) Sans champ magnétique. (b) Avec force de Lorenz. (c) Avec force paramagnétique

Le dépôt obtenus n'est pas le même dans les deux cas (absence et présence de champ). L'état de surface apparente est influencé par la présence de la convection au voisinage de l'électrode.

De nombreux travaux réalisés en fonction des propriétés physiques des éléments électrodéposés sous champ magnétique ont été réalisés. Parmi eux, les travaux entrepris par P.Molho et al utilisant le fer et le zinc ont permis des observations importantes [164-167].

Les travaux de L.Rabah ont été consacrés largement à cet aspect pour la caractérisation des forces paramagnétiques [168]. Ces travaux confirment l'effet convectif du champ sur la nature des dépôts (cuivre et alliage de cobalt-fer).

Récemment, toujours dans ce contexte, les travaux de S. Chouchane ont traité l'effet du champ magnétique sur les dépôts des alliages Zn-Ni. Si les résultats montrent que le champ magnétique n'a pas d'effets notables sur la morphologie, la texture présente des changements importants qui se reflètent beaucoup plus sur le comportement du dépôt vis-à-vis de la corrosion [153].

III.3.4. Effet de bord

Les effets de bord sont toujours présents dans l'électrodéposition des métaux. Néanmoins, il est possible de minimiser leurs effets. Sur les bords des électrodes les lignes d'iso-concentrations sont déviées. Il en résulte que la densité de courant électrique n'est pas uniforme et présente au moins deux composantes

$$J_{\text{Lim}} = e_x J_x + e_y J_y \quad (\text{I.24})$$

La composante parallèle étant naturellement parallèle est plus importante près des bords que dans la région centrale. Dans ces conditions, si le champ B est perpendiculaire à l'électrode ($B = B_y E_y$), l'interaction de B et J_L génère aux bords un mouvement dans la troisième direction, c'est-à-dire tangentiel dans le cas des électrodes circulaires. Dans ces conditions, une analyse mathématique du mode qui gère le transfert doit prendre en compte cette convection MHD due à la force Lorentz au bord.

Les résultats montrent que le développement du dépôt correspond à un mouvement convectif de circulation. Cette convection a été visualisée dans les travaux de Leventis et al autour des microélectrodes. En changeant le diamètre des microélectrodes, ils ont observé ce phénomène, et constatent les mêmes recirculations au-dessus de la surface des électrodes. M.Uhlemann et al et Aogaki et al ont publié leurs travaux sur les configurations hydrodynamiques possibles en présence des effets de bord générés par la force de Lorentz. Ces auteurs proposent une interprétation du mouvement résiduel présentée sur la figure (III .3) basée sur les effets de bords générés par un champ magnétique perpendiculaire à la surface d'électrode. Ils concluent sur l'existence des convections MHD.

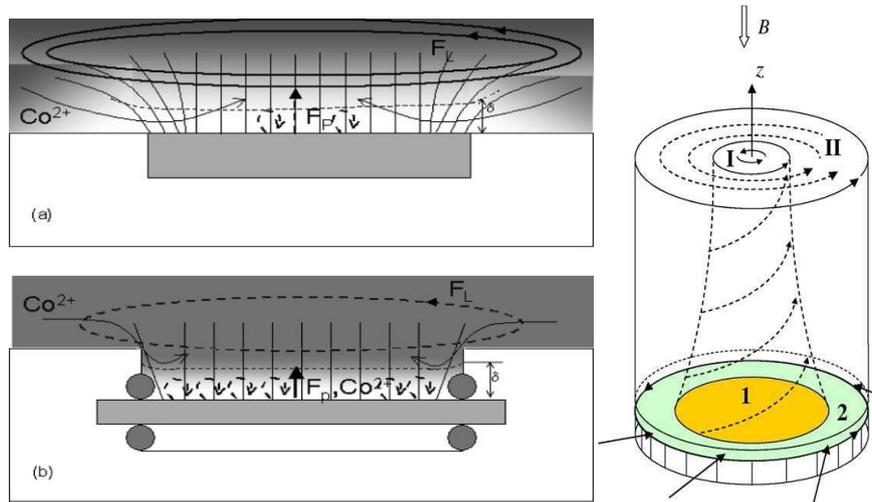


Figure III .3 Configuration des écoulements générés aux bords des électrodes circulaires

a) M. Uhlemann et al [131] b) A. Sujiama, Aogaki et al [169]

Un autre élément n'est pas pris en considération alors que son effet peut influencer l'écoulement. Il concerne la possibilité d'avoir une force paramagnétique due à la non uniformité des concentrations. La force paramagnétique étant proportionnelle au gradient de concentration elle présente une variation vers le centre. Cet effet est susceptible des convections paramagnétiques.

II.1. Introduction

Dans cette partie, nous allons décrire la méthodologie utilisée pour l'élaboration des films d'alliages de codépôts de Zn-Co et Zn-Ni sous champ magnétique et les techniques utilisées pour les caractériser.

Pour atteindre les objectifs principaux et qui sont donc l'effet du champ magnétique sur l'électrodéposition et l'optimisation des paramètres du processus d'électrodéposition, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées.

Des techniques d'investigation électrochimiques stationnaires ou dynamiques d'une part, des méthodes de caractérisation de la microstructure en termes de texture, taille de grains d'autre part et l'observation des dépôts par microscope à balayage ainsi que la détermination des épaisseurs. Une brève description du principe de base des appareils associés à ces techniques sera proposée.

II.2. Elaboration des dépôts et mesures électrochimiques

En général, pour l'élaboration d'un dépôt électrochimique, une cellule classique à trois électrodes est utilisée. L'élaboration de dépôts sous champ magnétique nécessite le placement de cette cellule dans l'entrefer d'un électroaimant.

II.2.1. Caractéristique du montage

II.2.1.1 La cellule électrochimique

La cellule en verre pyrex, thermostaté, permet d'obtenir des températures homogènes au sein de la solution. La référence est une électrode en sulfate de mercure saturée, une électrode de travail en titane oxydée de 1 cm^2 et une contre électrode en platine en grande dimension. La contre électrode permet la mesure et le contrôle de l'intensité de courant. Elle est disposée parallèlement à l'électrode de travail afin d'obtenir une homogénéité du champ électrique. La température est maintenue à 35°C à l'aide d'un thermostat. Les électrodes sont liées à un potentiostat.

II.2.1.2 Le champ magnétique

L'élaboration des dépôts sous champ magnétique d'amplitude modérée [170] s'effectue avec un électroaimant de type DRUSCH EAM 20G du laboratoire de recherche DTI (Reims). Les pièces polaires de l'électroaimant sont d'un diamètre de 20 cm. Cet électroaimant peut délivrer un champ horizontal, uniforme d'amplitude allant jusqu'à 1T.

Une alimentation stabilisée DRUSCH (type 110V-110A) délivre le courant qui alimente les bobines de l'électroaimant refroidies par une circulation d'eau.

Une sonde de Hall placée dans l'entrefer permet la mesure et la régulation de l'intensité du champ magnétique imposé (figure II.1).

Pour toutes nos expériences réalisées sous champ magnétique, l'électrode de travail est horizontale, orientée parallèlement aux lignes du champ magnétique.

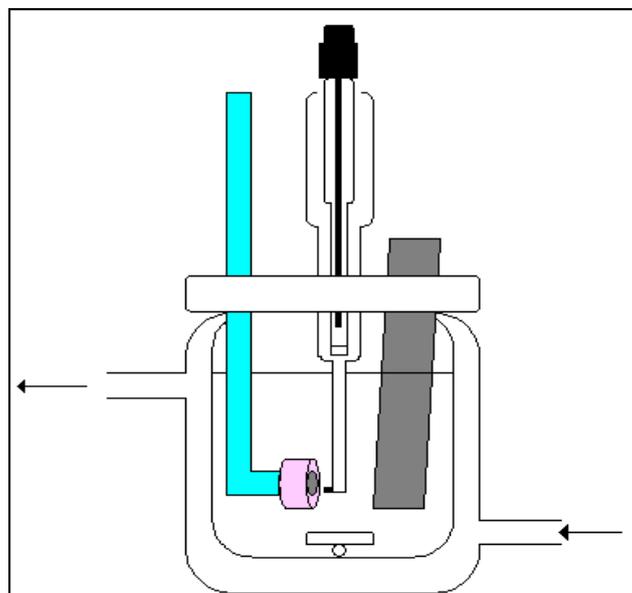


Figure II.1 Emplacement de la cellule électrochimique dans l'électroaimant DRUSH

II.2.1.3 Appareillage électrochimique

Les électrodes sont liées à un potentiostat-galvanostat (PGZ 301, dynamic-EIS, Tacussel, Radiometer Copenhagen) avec lequel les courbes $E(t)$ sont obtenues. Le potentiostat impose une perturbation en courant (en potentiel) et mesure la réponse en potentiel (en courant). Un microordinateur permet de collecter et de traiter les données (figure II.2) [127].

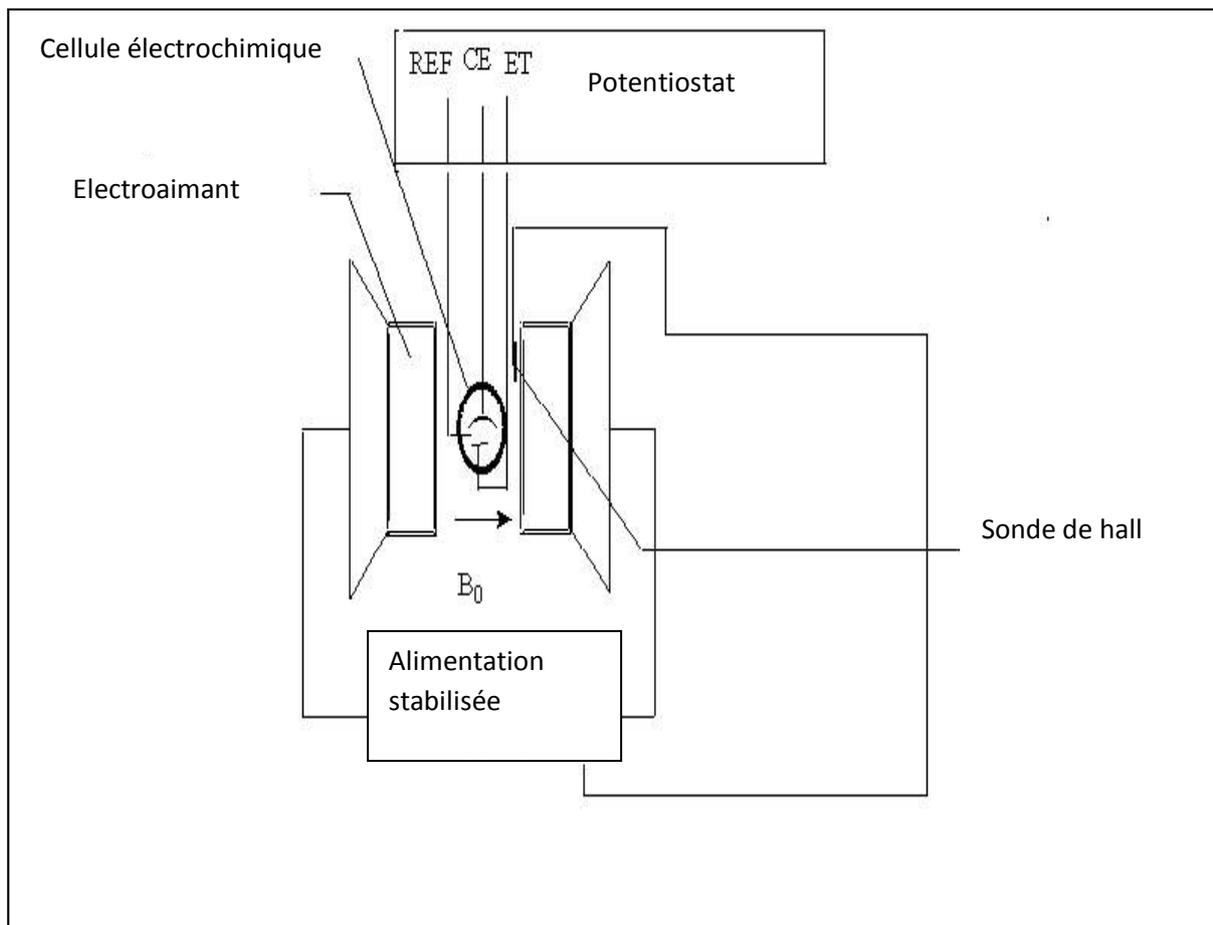


Figure II.2 Schéma du montage expérimental de la cellule électrochimique pour la mesure stationnaire sous champ magnétique.

II.2.2. Bain de sulfate de zinc

Sur la base de différentes études et publications antérieures est choisie la composition de la solution utilisée pour l'élaboration des différents revêtements d'alliages (tableau1) [101]. Tous les réactifs de haute pureté (sigma-aldrich) permettent de minimiser l'incorporation d'éléments indésirables étrangers au sein du revêtement qui aurait pour effets de modifier les propriétés et de produire un revêtement le plus pur possible. Une température de 35°C et un pH = 2 facilitent l'apport des espèces électroactives vers l'électrode et de limiter les effets de hydrogène.

Tableau II.1 La composition de l'électrolyte utilisé pour la réalisation des revêtements d'alliage Zn-Co

Composition du Bain	Electrolyte E1 Concentration, M	Electrolyte E2 Concentration, M	Electrolyte E3 Concentration, M
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0.25	0.6	0.6
CoSO ₄ .7H ₂ O	0.25	0.25	0.5
Na ₂ SO ₄	0.1	0.1	0.1
H ₃ BO ₃	0.1	0.1	0.1

Le substrat utilisé est en titane ayant une surface de 1 cm². Pour satisfaire une bonne reproductibilité des résultats, il est nécessaire de réaliser une préparation de la surface. Le substrat est enrobé dans une résine transparente de type époxy. Cette résine permet d'avoir une bonne adhérence avec le métal. Le contact électrique est assuré et réalisé sur la surface arrière à l'aide d'une vis. Le type d'échantillon utilisé (électrode) est présenté en figure II.3

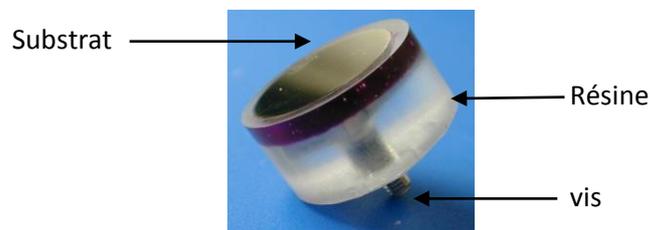


Figure II.3 Type d'électrode

L'électrode de travail subit un polissage mécanique avant dépôt. Ce polissage consiste à utiliser du papier abrasif en carbure de silicium dont la granulométrie passe de 1200 à 4000 (on passe de gros grains au plus fins). L'électrode est rincée à l'eau désionisée et séchée.

L'électrode de travail est également oxydée. Cette fine couche est obtenue par réaction avec l'eau oxygénée (H_2O_2) et permet d'éviter les phénomènes d'épitaxie sur le titane. Elle est placée soit horizontalement dirigée vers le bas ou dirigée vers le haut, soit placée verticalement, selon le cas à étudier (figure II. 4). Dans notre cas d'étude elle est fixée horizontalement dirigée vers le haut (figure II. 5).

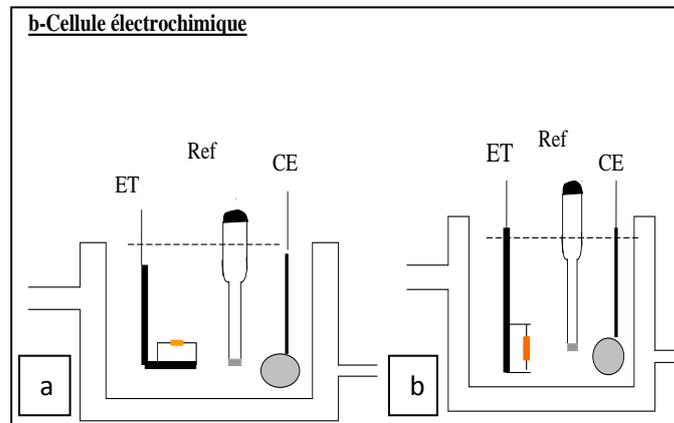


Figure II. 4 Schéma de cellule électrochimique avec l'électrode de travail dirigée horizontalement (a) ou verticalement (b)

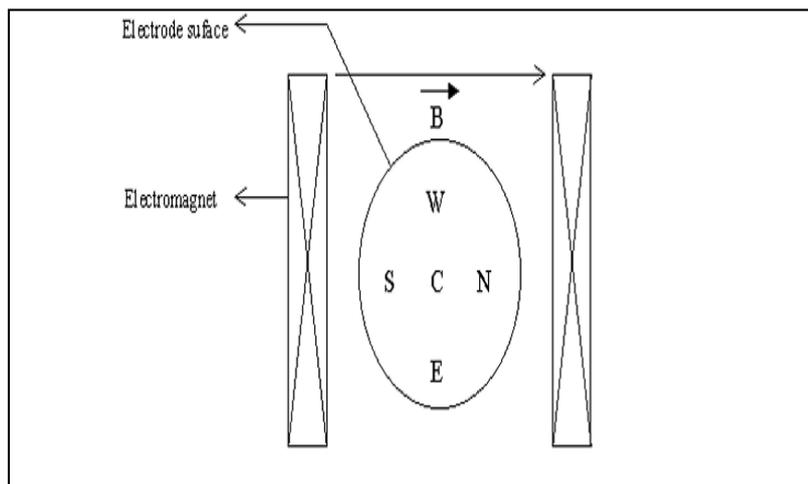


Figure II.5 Schéma de l'électrode de travail dirigée horizontalement [127]

II.3. Protocole suivi

Une procédure d'élaboration des revêtements a été mise en place décrit par la figure II. 6.

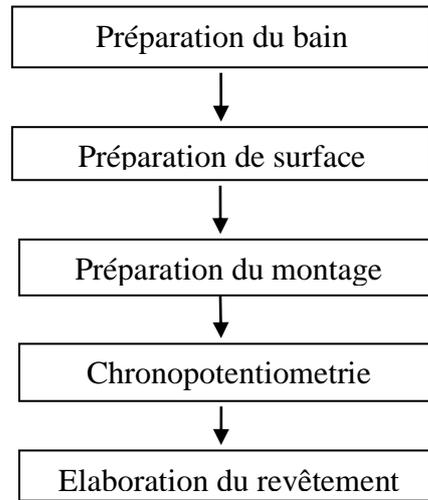


Figure II. 6 Description du protocole de travail

Le bain d'électrolyse est placé dans la cellule électrochimique avant d'effectuer le traçage des courbes. Ce qui permet de chauffer ce dernier lentement pour éviter une élévation rapide de la température qui provoquerait une dégradation du bain. Ce temps permet d'avoir une température homogène au sein de la solution.

II.4. Techniques électrochimiques

Dans le cadre de l'étude de l'interface électrode/électrolyte, ce qui est le cas lors de l'électrodéposition des revêtements de Zn-Co et pour suivre la cinétique des réactions électrochimiques, entre autres les réactions de transfert de charge, la diffusion des espèces impliquée dans les réactions. Une multitude de techniques stationnaires et dynamiques est employées. Les techniques dites stationnaires permettent d'accéder aux courbes potentiel temps, potentiodynamiques de polarisation, de polarisation cyclique etc [171,172]. Malgré les informations fournies par ces techniques, sur la cinétique des réactions, elles sont sujettes à des limitations pour l'étude des mécanismes ou dans les systèmes très résistants. Pour contourner ces problèmes des techniques transitoires ont été mises, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la spectroscopie d'impédance électrochimique fait partie [173].

II.4.1 Techniques stationnaires

II.4.1.1 La chronopotentiometrie

Pour toutes nos expériences, les dépôts sont réalisés en mode courant imposé. L'intensité du courant circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode est constante en fonction du temps pendant toute la durée de dépôts.

II.4.1.2 La voltamétrie

La voltamétrie consiste à imposer à l'électrode de travail, un potentiel variant linéairement avec le temps à partir d'une valeur initiale (généralement égale à une valeur de potentiel pour lequel le courant électrochimique est nul) et enregistrer la réponse du système étudié.

La courbe obtenue est un voltammogramme. L'allure de la courbe et l'amplitude des courants relevés (les pics de courant) renseignent sur la cinétique des réactions électrochimiques mises en jeu et dont la vitesse dépend essentiellement de la concentration des espèces électroactives.

Cette méthode nous informe sur la rapidité des réactions et sur la réversibilité de celles-ci.

II.4.2. Technique dynamique : impédance électrochimique

Lorsque les courbes de polarisation sont inefficaces pour l'interprétation de réactions complexes, l'impédance électrochimique intervient et permet de distinguer les différents processus électrochimiques tel que le transfert de charge à l'interface électrode/solution, la diffusion d'une ou plusieurs espèces en solution et l'adsorption ou désorption d'intermédiaires intervenants dans le processus.

II.4.2.1 Définition et principe

La technique d'impédance complexe, est très utilisée en électrochimie pour l'étude des diverses interfaces électrode-solution. L'analyse dynamique en fréquence permet de séparer les différents processus électrochimique à l'interface solution, la diffusion d'une ou de plusieurs espèces en solution, la diffusion superficielle à l'électrode, l'adsorption ou la désorption d'intermédiaire réactionnels intervenant dans le processus électrochimique globale. Le principe de l'impédance électrochimique simple, consiste à appliquer une perturbation électrique (tension ou courant) et à mesurer la réponse (figure II.7). C'est ainsi qu'on superpose une variation de tension sinusoïdale de faible amplitude $\Delta E \sin(\omega t)$ à une valeur de potentiel stationnaire. La réponse en intensité donné par le système est aussi sinusoïdale et d'amplitude $I + \Delta I \sin(\omega t + \varphi)$. La mesure d'impédance Z est définie par le rapport $\frac{\Delta E}{\Delta I}$. A chaque fréquence d'excitation correspond une valeur d'impédance son module $|Z| = \frac{\Delta E}{\Delta I}$ et son déphasage φ .

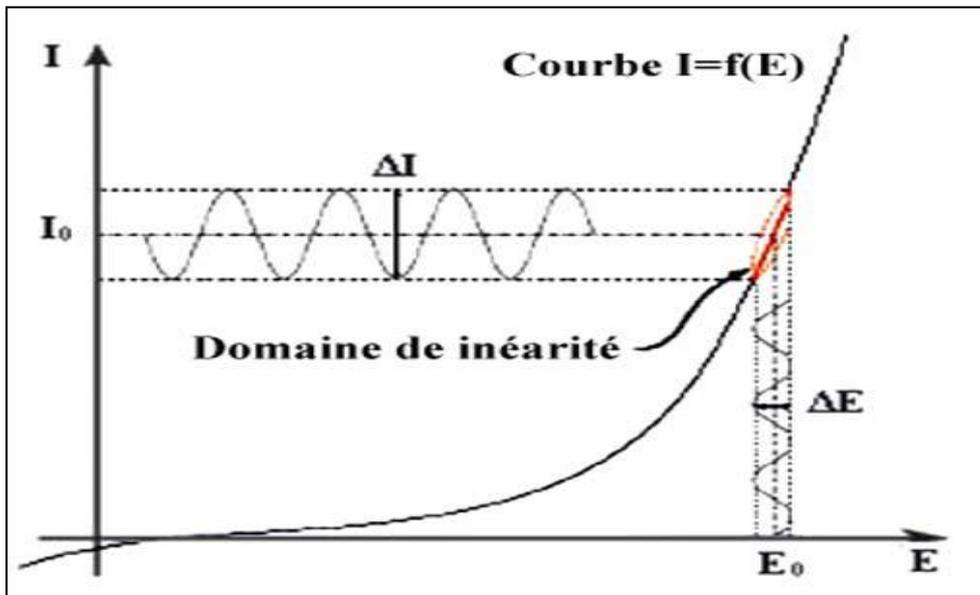


Figure II. 7 Système électrochimique soumis à une perturbation sinusoïdale

Un diagramme de Nyquist fig.8 peut être construit en présentant, pour chaque fréquence d'excitation, la partie imaginaire de l'impédance ($-Z$) en fonction de sa partie réelle (Z).

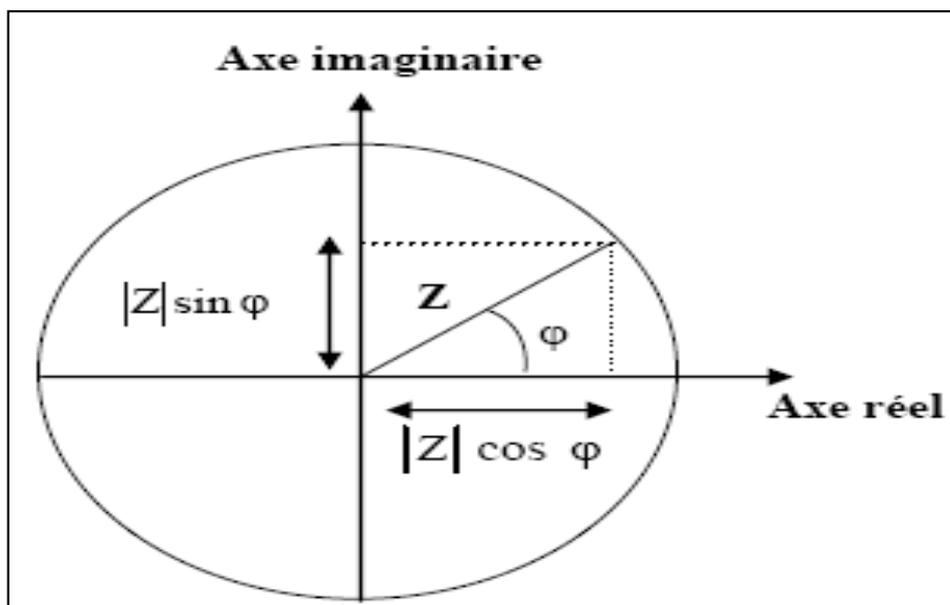


Figure II. 8 Représentation de l'impédance dans le plan complexe (Diagramme de Nyquist)

L'impédance du système peut être aussi représentée par son module $|Z|$ et sa phase en fonction de la fréquence dans le diagramme de Bode figure II.9

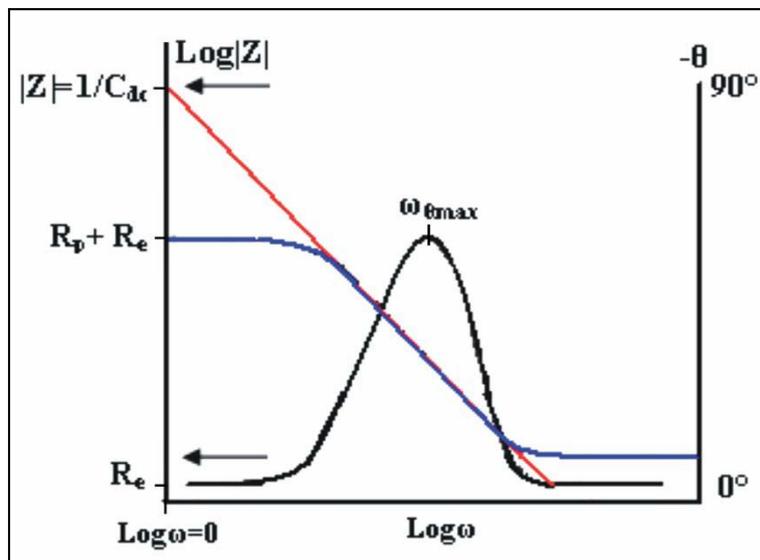


Figure II. 9 Représentation de l'impédance dans le plan complexe (Diagramme de Bode)

Les éléments principaux permettant la mesure de l'impédance électrochimique sont l'interface (potentiostat PGZ 301) et l'analyseur de fonction de transfert. L'analyseur permet de générer un signal sinusoïdale de pulsation ω de faible amplitude qui se superpose au potentiel ou au courant stationnaire appliqué, par l'interface électrochimique, aux électrodes. Les composantes alternatives ΔE et ΔI délivrées par le potentiostat sont traitées par l'analyseur de fonction de transfert à deux canaux après compensation de la composante connue du courant. L'acquisition de l'amplitude et de la phase du rapport de ces composantes $\frac{\Delta E}{\Delta I}$ se fait via une liaison RS232C à l'aide d'un micro-ordinateur qui donne en temps réel le diagramme de Nyquist.

L'analyseur est programmé pour effectuer un balayage logarithmique entre une fréquence maximale qui a pour valeur 100 Hz et une fréquence minimale qui a pour valeur 10 mHz, avec un nombre de points par décade que l'on fixe au début de l'expérience. Pour nos expériences ce nombre de 10 points par décade. Le nombre de période et le temps d'intégration sont définis pour chaque fréquence et programmé au début du cycle de mesures (0.2 s).

II.4.2.2 Circuits électriques équivalents

A partir des données recueillies de ces mesures et en considérant que le comportement électrique d'une cellule électrochimique peut être modélisé par un circuit électrique, nous pouvons caractériser l'interface [174]. En effet, les données expérimentales peuvent être comparées aux résultats d'une simulation mathématique basée sur une théorie et un modèle physique. Généralement le circuit est composé de résistances, de capacité et des éléments inductifs.

Les diagrammes d'impédance électrochimique montrent souvent une dispersion en fréquence habituellement décrite comme une variation de capacité exprimée en termes de CPE (Constante Phase Element) de manière à ajuster les déviations par rapport à un comportement diélectrique idéal. L'origine de cette déviation est essentiellement attribuée à des inhomogénéités (porosité, rugosité, présence d'impureté, variation d'épaisseurs ou de composition d'un revêtement).

Il existe plusieurs modèles de circuit équivalent fréquemment rencontré. Le plus simple est celui d'électrode bloquante c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réactions faradiques. Ce circuit est constitué de résistance d'électrolyte branché en série avec une capacité interfaciale.

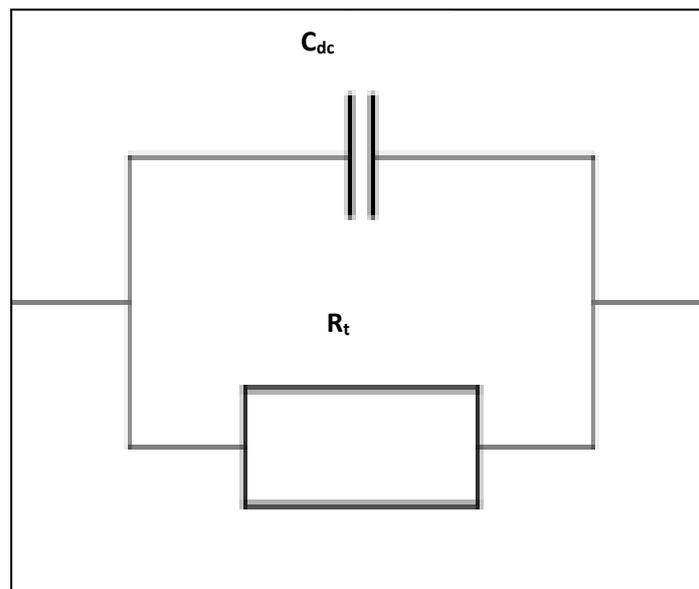


Figure II.10 Exemple de circuit équivalent

Durant ce travail, la technique de mesure d'impédance électrochimique est utilisée pour comprendre les mécanismes de l'électrodéposition et la caractérisation du revêtement.

II.5 Techniques physiques de caractérisation

Lors de développement d'un revêtement, deux mécanismes concurrentiels (germination et croissance) sont actifs et conduisent aussi, selon les conditions d'élaboration à des états structuraux très différents. D'autre part, il est impossible de supprimer certaines réactions de réduction d'autres espèces telles que les protons (H^+), l'oxygène ou d'adsorption de différentes espèces présentes dans l'électrolyte. Ainsi, il est essentiel de connaître précisément la composition des revêtements développés si nous voulons par la suite discuter et comprendre les propriétés physico-chimique des matériaux élaborés. C'est pourquoi nous avons conduit un certain nombre d'analyses dont la vocation est d'avoir une évaluation la plus complète d'un revêtement sur le plan structural et chimique.

L'influence des paramètres d'élaborations sur la microstructure est systématiquement évaluée grâce à ces techniques : la diffraction des rayons X, la fluorescence X et le MEB.

II.5.1.1 Diffractométrie aux rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode qui permet de déterminer les différentes phases présentes dans les dépôts. Cette technique est utilisée selon le montage conventionnel ($\theta - 2\theta$) et en incidence rasante. Ainsi, elle est universellement appliquée pour l'identification de la nature et de la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des systèmes présentant les caractéristiques de l'état cristallin. L'orientation des plans de ces cristaux est donnée par les indices de Miller (h, k, l).

L'appareil de mesure (diffractomètre) utilisé pour l'analyse des textures est le BRUKER D8 ADVANCE équipé d'une anticathode de cuivre ($CuK_{\alpha} \lambda=1.5418 \text{ \AA}$) avec une configuration Bragg-brentano. Les angles de diffractions 2θ varient de 30° à 100° avec un pas de 0.02° et un temps de comptage de 1s.

La position de l'intensité de chaque raie permet de caractériser l'échantillon ou de déterminer les orientations préférentielles des plans de symétrie du réseau cristallin. L'utilisation d'un logiciel approprié permet de calculer les paramètres de maille élémentaire.

Le montage de Bragg-Brentano est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette, cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupette remplie de poudre avec un niveau bien plan. Dans la configuration dite $\theta-\theta$, l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayon X bouge symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur d'où le nom du montage.

La diffraction a pour origine un phénomène de diffusion par un très grand nombre d'atome. Ces atomes étant arrangés de façon périodique en un réseau, les rayons X diffusés sont en relations de phases entre eux, relation qui peuvent être destructives ou constructives suivant les directions. Les directions constructives correspondant aux faisceaux diffractés sont définies par la loi de Bragg

Un faisceau de rayon X incident de longueur d'onde λ tombant avec une incidence θ sur une famille de plans cristallins définis par leur distance inter réticulaire d ne sera réfléchi que dans la mesure où il vérifie

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

n : indice de diffraction du matériau

λ : longue d'onde des rayons X

d : distance interréticulaire, distance entre deux plans cristallographique

θ demi angle de déviation

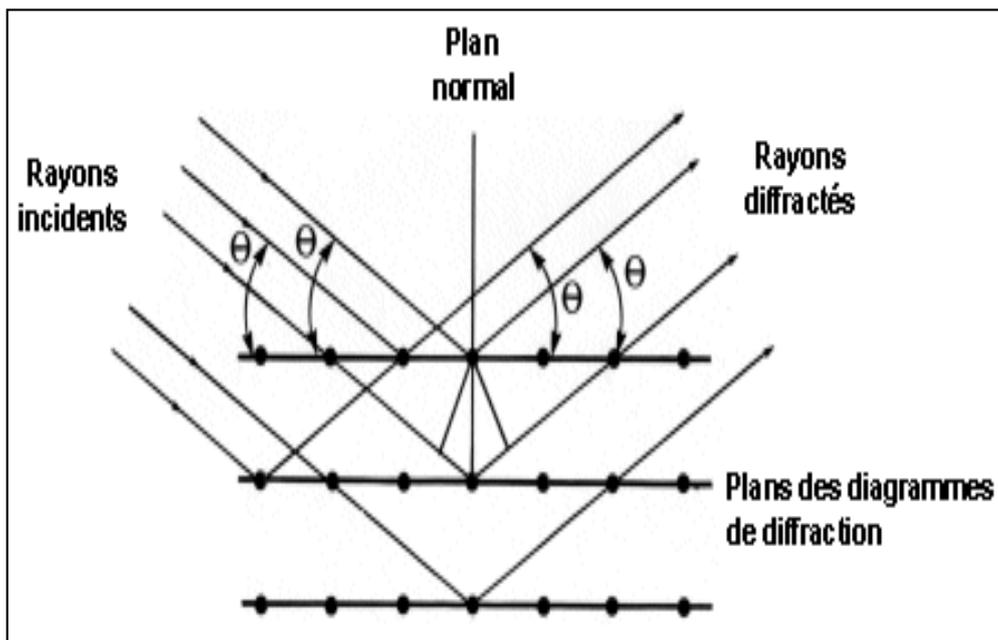


Figure II.11 La diffraction des rayons X par un cristal

La détermination des phases cristallines se fait habituellement par comparaison des diagrammes de diffraction obtenus avec la base de données JCPDS (Joint Committee on powder diffraction standard). Les méthodes d'analyses par rayons X comprise entre le micromètre et le millimètre. Par contre en incidence rasante, cette profondeur irradiée diminue proportionnellement avec l'angle d'incidence α du faisceau de rayons X. Ainsi, les méthodes d'analyse par rayons X permettent l'étude des couches minces jusqu'à quelque couches atomiques.

II.5.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage MEB muni d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est l'outil de choix pour l'observation et la caractérisation des matériaux étudiés. A une échelle micrométrique, le MEB avec son mode d'imagerie par émission électronique et d'analyse par spectroscopie d'émission X (microanalyse X) contribue aux caractérisations morphologiques et chimiques locales des dépôts.

Le microscope que nous avons utilisé (JOEL JSM 6460LA) équipé d'un spectromètre à sélection d'énergie du laboratoire DTI (Reims). Ce système permet d'acquérir des images électroniques et aussi des spectres d'émission X ainsi que des cartographies chimiques de la zone analysée.

L'interaction entre le faisceau d'électrons envoyé sur l'échantillon avec celui-ci produit : des électrons rétrodiffusés (avec une énergie proche de l'énergie du faisceau incident), des électrons secondaires (de faibles énergie et produit sur une profondeur inférieure à 5 nm), des électrons Auger (émis depuis une zone encore moins profonde que les électrons secondaires), des rayons X caractéristiques et des électrons transmis si l'échantillon est suffisamment mince [175,176].

Dans un MEB, les électrons rétrodiffusés, secondaires et Auger sortant de l'échantillon sont détectés séparément ce qui permet d'obtenir des images dont le contraste dépend du type d'électrons détectés. Pour former l'image, un faisceau focalisé d'électrons balaye l'échantillon et il est synchronisé avec un autre faisceau qui balaye un écran cathodique et dont l'intensité est proportionnelle au nombre d'électrons collectés. Il faut noter que le contrôle du faisceau (focalisation, déplacement) est fait à l'aide de champs magnétiques produits par des bobines.

Les échantillons à observer doivent être conducteurs ou rendus conducteurs par un dépôt fin d'or ou de carbone, pour éviter une accumulation des électrons sur la surface qui rend impossibles les observations.

II.5.3 La fluorescence X

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire, non destructive. Elle permet la détermination de la composition d'un échantillon.

II.5.3 1 Principe

Cette analyse est basée sur le phénomène de la fluorescence X. Lorsqu'un matériau est irradié par des rayons X, une partie des rayons va conduire à l'ionisation des atomes constituant le matériau en arrachant un électron d'une orbitale atomique interne, de basse énergie (de la couche K, par exemple). L'atome est alors dans un état excité instable. La désexcitation de l'atome se fait par la transition électronique d'un électron, d'une orbitale atomique de plus haute énergie (de la couche L ou M par exemple) vers la lacune électronique

crée lors de l'excitation de l'atome. Cette désexcitation s'accompagne de l'émission d'un photon X dont l'énergie est caractéristique de l'atome émetteur. L'intensité du signal émis par un élément dans un échantillon étant proportionnelle à sa teneur dans la partie de l'échantillon irradiée par les rayons X, un étalonnage de l'appareil permet alors d'effectuer des analyses qualitatives de composition. La profondeur d'analyse atteint plusieurs micromètres de profondeur.

II.5.3 2 Dispositif expérimental

L'Appareil de fluorescence utilisé (FISCHERSCOPE X- RAY 1600) du laboratoire DTI (Reims), comprend deux éléments essentiels : le système de production de rayon X et le système d'analyse et de détection (compteur proportionnel et électronique). Chaque mesure est effectuée avec un faisceau de rayon X irradiant une zone déterminée pendant une durée définie, et permet de mesurer la composition et l'épaisseur des échantillons. Le nombre de mesure diffère selon la taille de l'échantillon.

Le tube à rayon X est constitué d'un filament porté à haute température émettant des électrons par effet thermo-ionique. Ces électrons sont accélérés et grossièrement focalisés sur une cible conductrice en tungstène (anticathode ou anode) porté à un potentiel positif élevé. La tension d'accélération varie de 0 à 50 KV. Sous l'impact des électrons, le matériau émet un rayonnement discret caractéristique de l'élément qui le constitue, s'inscrivant sur un fond continu important lequel présente en fonction de l'énergie un profil bombé. Le rendement de conversion énergétique de cette source X est faible si bien que les flux X élevés requièrent des systèmes de très forte dissipation de puissance (plusieurs kW) et il est nécessaire de prévoir un système de refroidissement : Généralement une circulation d'eau ou électrode tournante.

Le détecteur est compteur proportionnel, constitué d'enceinte métallique cylindrique (cathode) contenant un gaz (brome), et dont l'axe est un fil métallique polarisé positivement (anode) par rapport à cette enceinte. Ce détecteur est muni d'une fenêtre d'entrée transparente au rayonnement à détecter, et d'une fenêtre de sortie. Un photon X incident perd progressivement son énergie par interaction successives avec les atomes de brome et produit en moyenne N_m paires d'électron-ion. L'énergie moyenne de création d'une paire électron-ion est proportionnelle à l'énergie des photons X incidents. Les photons X de basse énergie ne sont pas détectés, car ils sont absorbés par la fenêtre d'entrée du compteur, et les photons de haute énergie passent à travers la chambre d'ionisation sans produire d'ion. Ainsi, les éléments qui ont un numéro atomiques $Z < 20$ ne peuvent pas être détectés. Pour l'analyse des éléments dont : $20 < Z < 50$, la raie K_α est utilisée, alors que pour les éléments ayant un $Z > 50$, les rais L_α , L_β sont utilisées.

Le système d'amplification associé au compteur proportionnel permet d'avoir un signal proportionnel à l'énergie du photon. Cette propriété permet la séparation en énergie des photons. Pour la mesure d'intensité d'une raie donnée, une fenêtre énergétique centrée sur cette raie est sélectionnée à l'aide d'un filtre électronique ne transmettant que les signaux

d'amplitude comprises entre une limite inférieure et une limite supérieure déterminées et réglables.

Les mesures peuvent être influencées par divers paramètres, comme la porosité du matériau et la répartition des espèces dans la profondeur de la couche.

II.5.3. 3 Mesure de l'épaisseur

Deux méthodes de mesure sont généralement utilisées pour déterminer l'épaisseur des revêtements superficiels, la méthode d'émission et la méthode d'absorption. La première consiste à utiliser le spectre de fluorescence X émis par la couche superficielle excitée par le fond continu incident. La seconde utilise l'absorption par la couche superficielle du rayonnement de fluorescence généré dans le substrat par le rayonnement incident. Dans les deux cas, la mesure de l'aire sous la raie X de fluorescence concernée permettra de déduire l'épaisseur.

III.1 Electrodéposition de Zn-Co sous champ magnétique

Vu l'utilité des matériaux dans divers domaines. Il a été nécessaire de développer de nouvelles familles de matériaux avec de meilleures qualités et surtout avec une résistance meilleure à la corrosion. Compte tenu de l'importance économique du zinc et de ces alliages à base d'éléments appartenant au groupe de fer, son électrodéposition et l'électrodéposition de ces alliages ont fait l'objet de plusieurs études. Ces études ont mis l'accent sur les conditions optimales de dépôt, sur l'influence de l'ajout des substances dans les bains d'électrolyse et aussi sur la nature du milieu de l'électrodéposition. Malgré l'ensemble des travaux entamés dans cette optique, l'électrodéposition du zinc et de ces alliages reste un problème important en électrochimie.

Des études ont démontré que l'application d'un champ magnétique peut affecter les processus électrochimique [6-11, 128, 161- 168, 177]. Les données ont indiqué que ces changements sont dus à l'effet magnétohydrodynamique(MHD). La force de Lorentz est la responsable de ces effets. Cette force agit sur la migration des espèces électroactives impliquant un flux convectif à proximité de l'électrode.

C'est dans ce contexte que plusieurs études ont été élaborées sur le processus d'électrodéposition des métaux et alliages appartenant au groupe du fer en présence de champ magnétique [127, 153,168].

Donc, pour perfectionner ces revêtements à base de zinc alliés, ils ont été déposés électrolytiquement en présence de champ magnétique.

Les revêtements sont élaborés à différentes densités de courant (5 mAcm^{-2} , 10 mAcm^{-2} et 20 mAcm^{-2}). Ces densités de courant sont choisies sur la base d'études antérieures et essais préliminaires. Ces courants sont fixés d'une part par rapport à la valeur minimale supposée suffisante pour obtenir la surtension nécessaire à la réduction du cobalt et d'une autre part par rapport à la qualité de dépôts obtenus sur le plan aspect et qualité.

L'effet du champ magnétique sur le processus d'électrodéposition du codépôt Zn-Co a été étudié par méthode électrochimique (courbe de polarisation et impédance) et par analyse morpho-structurale, en utilisant la diffraction aux rayons X, la fluorescence X et la microscopie électronique à balayage. La caractérisation du comportement électrochimique des dépôts nous a permis une évaluation de la résistance à la corrosion par l'intermédiaire des courbes de polarisations.

III.1 .1 Etude stationnaire

L'étude cinétique à partir d'une solution contenant plusieurs espèces électroactives est complexe. Lors de l'élaboration de revêtements d'alliages Zn-Co depuis un électrolyte acide sulfate, plusieurs réactions électrochimiques peuvent intervenir : la réduction des espèces Zn^{2+} , des espèces Co^{2+} et de l'hydrogène. Nous étudierons dans cette première partie de ce

chapitre l'effet de quelques paramètres sur ces réactions d'électrodéposition: la densité de courant, le champ magnétique et la concentration.

L'étude stationnaire des dépôts d'alliage Zn-Co élaborés, est réalisée par une méthode électrochimique qui consiste à faire varier un paramètre électrique pendant un temps t et à mesurer la réponse du système perturbé.

L'imposition de densités de courants constantes sur l'électrode de travail à revêtir pendant un certain temps t permet d'enregistrer l'évolution du potentiel à différentes densités de courant, aussi bien en absence qu'en présence de champ magnétique.

III.1 1 .1 Effet de la densité de courant

Visuellement, les dépôts élaborés à une densité de courant de 5 mAcm^{-2} sont de couleur gris, homogène et fins. Ceux élaborés à 10 mAcm^{-2} et 20 mAcm^{-2} sont brillants avec une épaisseur plus importante à 20 mAcm^{-2} . Pour des densités de courant plus fortes (30 mAcm^{-2}), les dépôts sont sous formes de poudre. Le courant joue un rôle important sur l'aspect et la performance des dépôts.

Les revêtements Zn-Co ont été donc élaborés pour différentes densités de courant. La figure III.1 présente les transitoires potentiel-temps, obtenues pour ces densités de courants cathodiques respectives de : 5 mAcm^{-2} , 10 mAcm^{-2} et 20 mAcm^{-2} . Toutes les courbes (transitions) présentent une décroissance rapide au cours du temps puis une stabilisation très lente. Chaque système atteint son potentiel d'équilibre avec un délai qui est directement lié au courant imposé. Le temps mis pour atteindre un potentiel stable est plus court pour les fortes densités de courants. Pour cette gamme de densités de courant explorée, les potentiels varient entre $-0,6 \text{ V / ESS}$ et $-1,86 \text{ V / ESS}$. Pour des densités de courant plus importantes, cette augmentation permet le déplacement cathodique des potentiels de réduction du système au cours du temps. Cet aspect est très intéressant, car la plupart des dépôts sont effectués en mode galvanostatique et l'introduction d'une telle surtension contribue à la facilité du phénomène de codéposition.

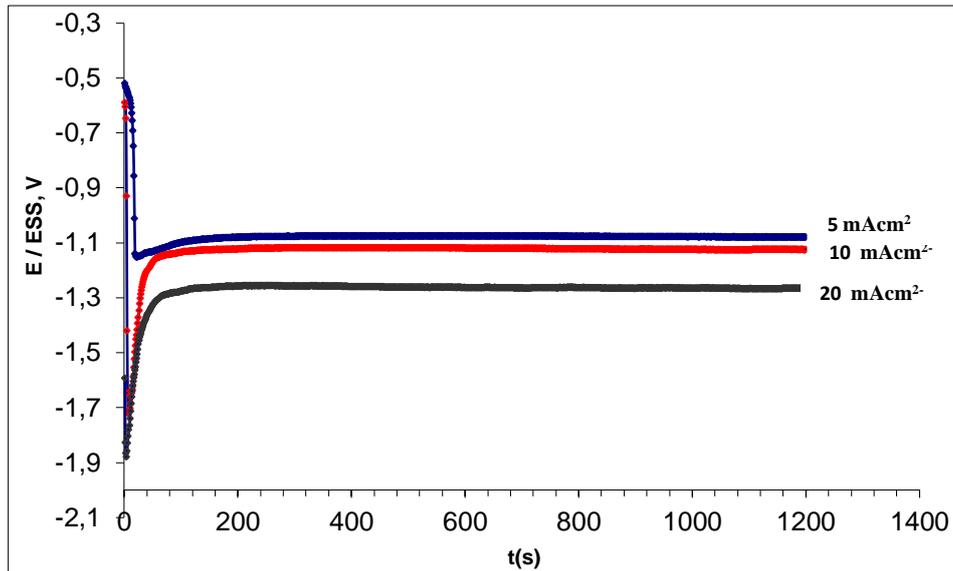


Figure III.1.1 Courbes chronopotentiométriques de Zn-Co (0.25 M Zn) pour différentes densités de courant

Aussi, Cet écart de potentiel entre les valeurs stationnaires pour les différentes densités de courant indique que celle-ci modifie la cinétique des réactions se produisant lors de la codéposition de l'alliage Zn-Co : électrodéposition et dégagement d'hydrogène [178].

III.1.1.2 Effet du champ magnétique

a. En absence de champ magnétique

La figure III.1.1 montre le suivi du potentiel en fonction du temps en régime galvanostatique pour des densités de courant cathodiques allant de 5 mAcm^{-2} à 20 mAcm^{-2} à $B = 0,0\text{T}$. Ces courbes présentent la même allure quel que soit la densité de courant imposée à champ nul. Ainsi, pour une densité de 20 mAcm^{-2} lors de l'immersion de l'électrode de travail dans l'électrolyte, le potentiel est voisin de $-1,50\text{V/ESS}$. Cette étape correspond à la décharge de la double couche puis augmente pour avoir un pic à $E = -1,27\text{V/ESS}$. Cette deuxième étape correspond à la charge de la double couche puis augmente pour atteindre un palier aux environs de $E = -1,25\text{V/ESS}$ qui correspond au stade de germination. La valeur du potentiel stationnaire est plus anodique pour une densité de 10 mAcm^{-2} . Pour la densité de courant 5 mAcm^{-2} le potentiel stationnaire est à $E = -1,07\text{V/ESS}$.

b. En présence de champ

Le suivi du potentiel d'électrodéposition à différentes amplitudes de champ magnétique est présenté sur la figure III.1.2. L'allure des courbes chronopotentiométriques sont similaires avec ou sans champ. Ainsi, en présence de champ magnétique, pour des amplitudes de $0,5\text{T}$ et

1,0T, la décroissance est rapide et les potentiels deviennent d'avantages anodiques. Il est évident que l'électrodéposition de l'alliage à ces amplitudes de champ nécessite des surtensions moindres pour l'initiation des germes et leur croissance contrairement à l'électrodéposition en absence de champ magnétique. Suite à l'application de ce dernier, le transport des espèces électroactives à l'interface électrode/électrolyte subit des changements. Le transport de masse qui se trouve assuré par les différents modes usuels est consolidé par une convection d'origine magnétohydrodynamique à proximité de l'électrode où un mouvement de convection a été créé modifiant les potentiels de polarisation. Des résultats similaires ont été constatés par des chercheurs qui ont travaillé sur l'électrodéposition de Ni-Fe sous champ magnétique. Ces chercheurs ont énoncé que la force MHD est à l'origine de modification des potentiels. L'élévation du transport de masse réduit les potentiels de polarisation lorsque la convection hydrodynamique est parallèle à la convection naturelle [179].

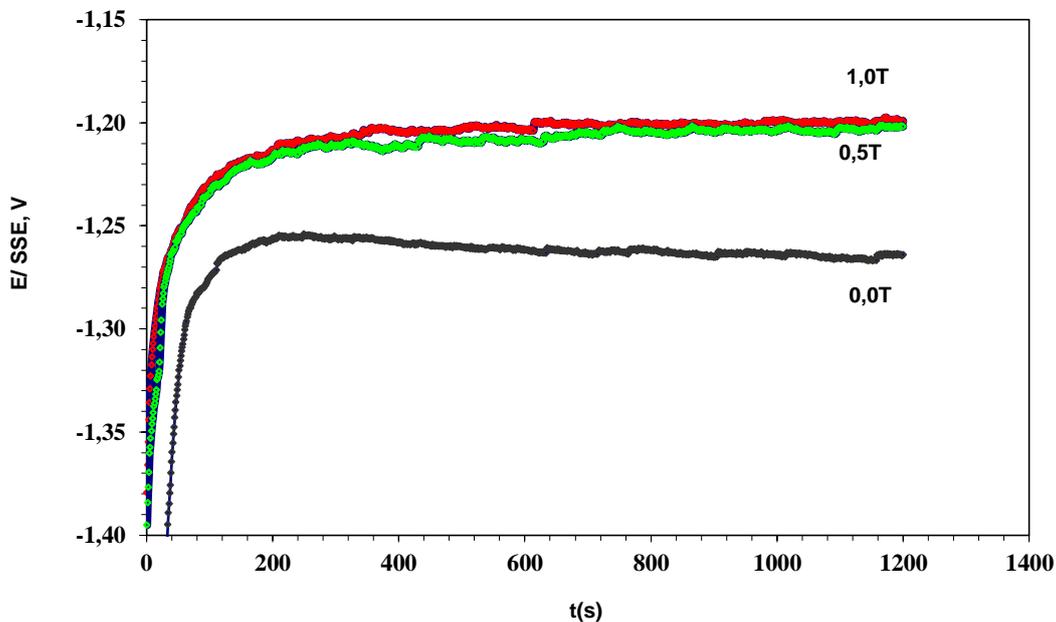


Figure III.1.2 Courbes chronopotentiométriques de Zn-Co (0.25 M en Zn^{2+} à $J=20\text{mAcm}^{-2}$) pour différentes amplitudes de champ magnétique.

c. L'évolution des potentiels de l'électrode avec l'amplitude du champ magnétique

La figure III.1.3 montre la variation des potentiels de l'électrode avec l'amplitude du champ magnétique. Il faut noter que d'après les observations, on voit bien que le champ magnétique

agit essentiellement sur les premiers stades de l'électrodéposition. Cependant lorsque le potentiel d'électrodéposition atteint le potentiel stationnaire de diffusion de valeur $-1,24\text{V/ESS}$ approximative, un effet marquant est constaté (figure III.1.3): le champ magnétique n'a pas d'effet sur la surtension d'électrodéposition dans cette étape de processus.

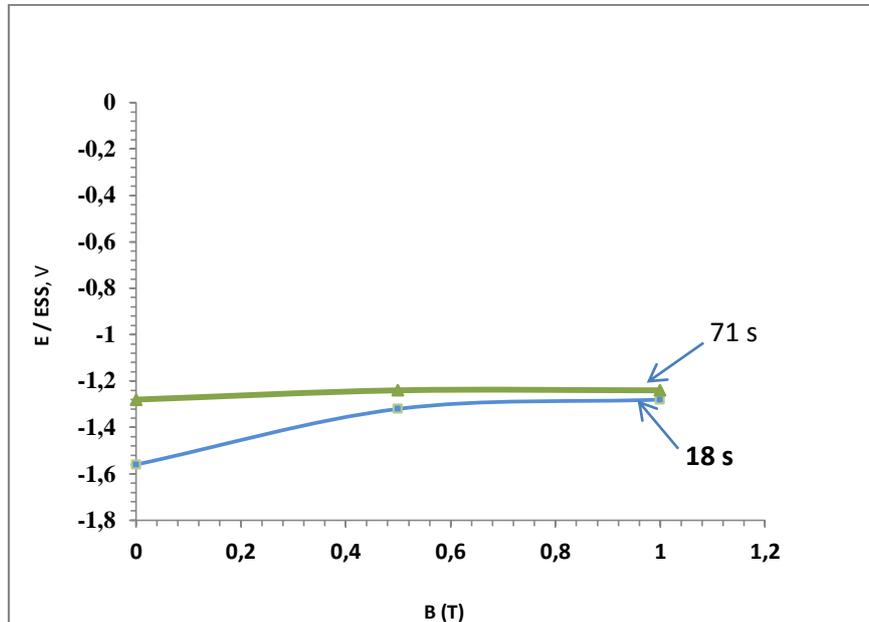


Figure III.1. 3 Variation des potentiels de l'électrode avec l'amplitude du champ magnétique pour différentes temps d'immersion dans la solution (0.25 M en Zn^{2+}) et à $I=20\text{mAcm}^{-2}$

Des résultats similaires ont été enregistrés par Matsushima et al dans leur étude sur l'électrodéposition du fer en présence de champ magnétique [180].

III.1 .1 .3 Effet de la concentration

Sur la figure III.1.4, les courbes galvanostatiques des codépôts de Zn-Co obtenues à partir de bains de compositions différentes sont présentées. On peut voir que le potentiel d'électrodéposition dépend considérablement de la concentration du bain en Zn^{2+} . A savoir l'alliage Zn-Co déposé principalement à $E= -1,8\text{ V/ESS}$ à partir de E_1 dont la concentration en $\text{Zn}^{2+}=0,25\text{M}$ prend une valeur plus anodique $E= -1,34\text{V/ESS}$ lorsque la concentration en Zn^{2+} est de $0,6\text{M}$. Pour la création de nouveaux noyaux pendant l'électrodéposition de Zn-Co à partir d'électrolyte contenant une faible concentration en Zn^{2+} , une surtension supérieure est nécessaire. Des résultats similaires sont obtenus par d'autres chercheurs dans leurs travaux sur les alliages de Zn-Ni [181].

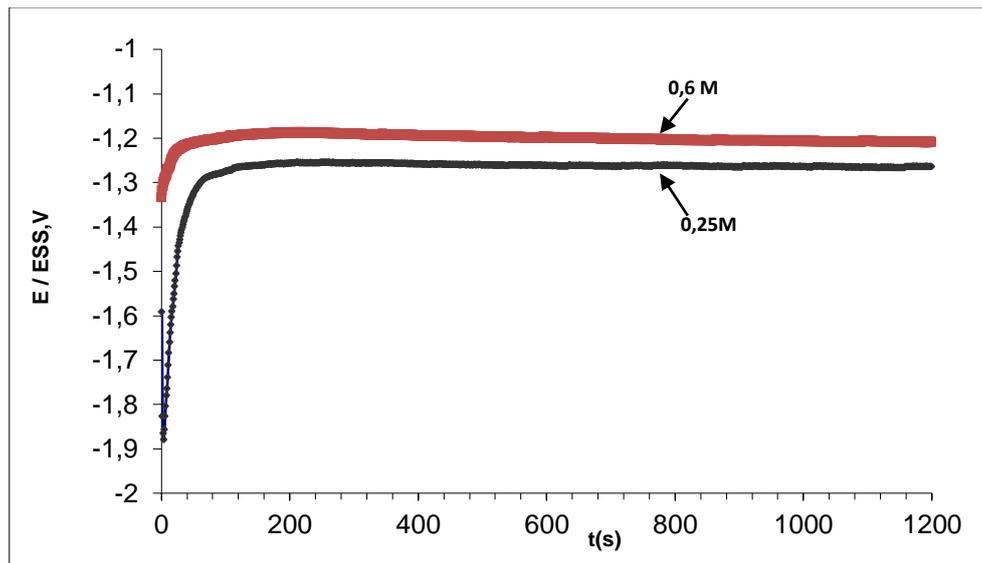


Figure III.1.4 Courbes chronopotentiométriques de Zn-Co à $J=20\text{mAcm}^{-2}$ $B=0\text{T}$ $T=35^\circ\text{C}$ pour différentes concentrations en Zn^{2+}

III.1 .1 .4 Discussion des résultats stationnaires

Cette étude a pour objet d'adopter des éléments de compréhension quant à l'amélioration des revêtements de Zn-Co sous champ magnétique.

a. En absence de champ magnétique

Ainsi, les courbes chronopotentiométriques sur la figure III.1, 1, présentent le potentiel d'électrode en fonction du temps pour des densités de courants appliquées : 5 mAcm^{-2} , 10 mAcm^{-2} et 20 mAcm^{-2} .

L'analyse de ces courbes stationnaires permet, pour les différentes densités de courant de déterminer les paliers de potentiels correspondant aux étapes de la réduction.

Avec l'augmentation des densités de courant, les surtensions enregistrées sont plus importantes. Chaque valeur de densité de courant, induit un déplacement cathodique du potentiel stationnaire et donc induit une surtension à la réaction d'évolution d'hydrogène. Cette surtension est de l'ordre de millivolt. Elle peut être expliquée par l'occupation des sites favorables à la réduction de l'hydrogène par des espèces adsorbés de zinc. Car le zinc se dépose préférentiellement.

L'électrodéposition des alliages Zn-Co est classée par Brenner comme une codéposition anormale où le zinc, métal moins noble, se dépose de préférence par rapport au cobalt métal plus noble [35]. Pour cette raison, la teneur en cobalt dans les alliages de Zn-Co produits à

partir de ces bains d'électrolyses est généralement basse. Bien que ce phénomène soit connu depuis 1907, les mécanismes de la codéposition du zinc et du cobalt ne sont pas bien compris [55,56]. Il y a des propositions pour expliquer la codéposition anormale des alliages Zn-Co. La première attribue l'anomalie de la codéposition à une augmentation locale du pH aux grandes densités de courant, ce qui induirait une précipitation d'hydroxyde de zinc et inhiberait le dépôt de cobalt [53,56]. Cependant, plus tard, cette proposition de codéposition anormale se produit même à de faibles densités de courant [54], où la formation d'hydrogène est incapable de causer de grands effets d'alcalinisation. Une autre proposition est basée sur le potentiel de dépôt de zinc sur alliages de zinc riches en cobalt [182,183]. Matlosz a utilisé un mécanisme de réaction en deux étapes impliquant ions intermédiaires monovalents adsorbés pour l'électrodéposition du fer et du cobalt, en tant que simples métaux, et combine les deux pour développer un modèle de codépôt [183,184]. Dans la même aptitude Zech et al énoncent que la codéposition des métaux qui appartiennent au même groupe du fer est identique. Elle active la déposition de l'élément le moins noble et inhibe la déposition du métal le plus noble. Donc le zinc va se déposer préférentiellement au cobalt. Dans une autre étude, lors de l'électrodéposition de Zn-Ni, les nucléons du nickel se déposent en premier suivit de l'adsorption des atomes d'hydrogène pour catalyser la déposition du zinc. Une fois les potentiels sont très cathodique, supérieurs aux potentiels de Zn, la vitesse de déposition de Zn est très élevée et inhibe la déposition du nickel produisant une déposition anormale [101].

b. En présence de champ magnétique

Au terme de ce qui a été exprimée ci-dessus, L'examen des résultats d'élaboration des codépôts Zn-Co permet de distinguer un comportement différent de l'électrodéposition de ces derniers sous champ magnétique. Pour différentes amplitudes de champ appliquées, le champ est responsable de l'évolution des potentiels vers des valeurs plus anodiques au voisinage de l'électrode. L'état des potentiels stationnaire dépendent fortement de l'induction magnétique suite à la quelle une convection d'origine magnétohydrodynamique est engendré et par conséquent, le taux de réduction des ions électro-actifs sur la surface de l'électrode de travail est supérieur au taux d'alimentation, la couche de diffusion est épuisée. Par comparaison de nos résultats à ceux d'autres investigations sur l'électrodéposition d'alliage en présence de champ magnétique, nos résultats sont bien similaires. C'est ainsi qu'Ispas et al dans leur étude sur l'électrodéposition des revêtements à base de Ni-Fe sous induction magnétique trouve que l'interaction entre la convection naturelle et la convection engendrée par la MHD est importante et induit une quantité importante de Fe dans la couche observée [179].

III.1 .1 .5 Conclusion de l'étude stationnaire

Par cette étude électrochimique, un électrolyte est proposé pour l'électrodéposition de revêtements d'alliage binaire Zn-Co en présence et en absence de champ magnétique. Un protocole de travail a été établi en optimisant les paramètres d'électrodéposition : température, densité de courant, amplitude de champ magnétique et concentration.

III.1 .2 Etude dynamique

Pour compléter l'étude stationnaire qui montre l'effet du champ magnétique sur le système électrochimique à l'interface électrode/électrolyte, une étude en régime dynamique, est entreprise par la mesure de l'impédance électrochimique du système. Le grand avantage de cette technique est de pouvoir séparer les contributions du processus électrochimique global en raison de leur propriétés diélectriques différentes, sous forme de plusieurs relaxations plus au moins distinctes, les quelles sont indiscernables en courant continu. Ainsi les spectres d'impédance électrochimique obtenus, tracés en mode de Nyquist, permettent le déchiffrement de processus de l'électrodéposition des revêtements de Zn-Co élaborés aux mêmes conditions expérimentales de densité de courant (20 mAcm^{-2}) et de temps (20mn). Sur la figure III.1.5, en absence de champ magnétique, le diagramme de dépôt de Zn-Co présente trois réponses caractérisant chacune un processus électrochimique (transfert de charge, adsorption et transport de masse). La première réponse (boucle) obtenue en haute fréquence correspondant au transfert de charge à travers la double couche à l'interface électrode/électrolyte. Cette boucle permet en première approximation d'évaluer expérimentalement les valeurs de la résistance de la solution R_s , la capacité de la double couche C_d et la résistance de transfert de charge R_t . Le dépôt se comporte alors comme un circuit équivalent à la différence de potentiel du système métal/solution d'une électrode métallique immergée. Suivi d'une boucle inductive basse fréquence caractérisant l'adsorption de l'espèce Zn^{2+} [185]. Et enfin une boucle capacitive mal formée en basse fréquence. L'apparition de cette dernière boucle est attribuée à la relaxation du taux de recouvrement du cobalt et des espèces contenant le cobalt. Ce diagramme est comparable à celui obtenu par Raëissi dans son étude sur les effets des adsorbats électrochimiques sur la texture et la morphologie durant l'électrodéposition du Zn et de Zn-Co [186].

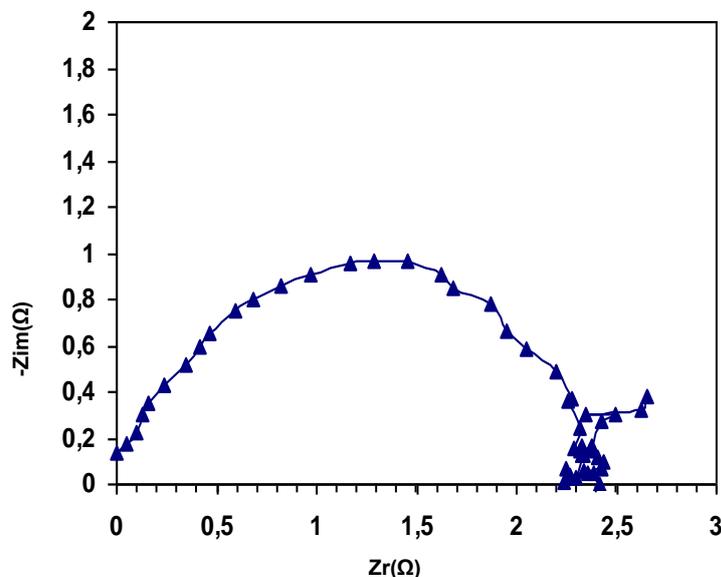


Figure III.1. 5 Impédance électrochimique de Zn-Co à $J= 20 \text{ mAcm}^{-2}$ et $B =0,0\text{T}$

III.1 .2. 1 Effet du champ magnétique

a. Concentration faible en Zn (II)

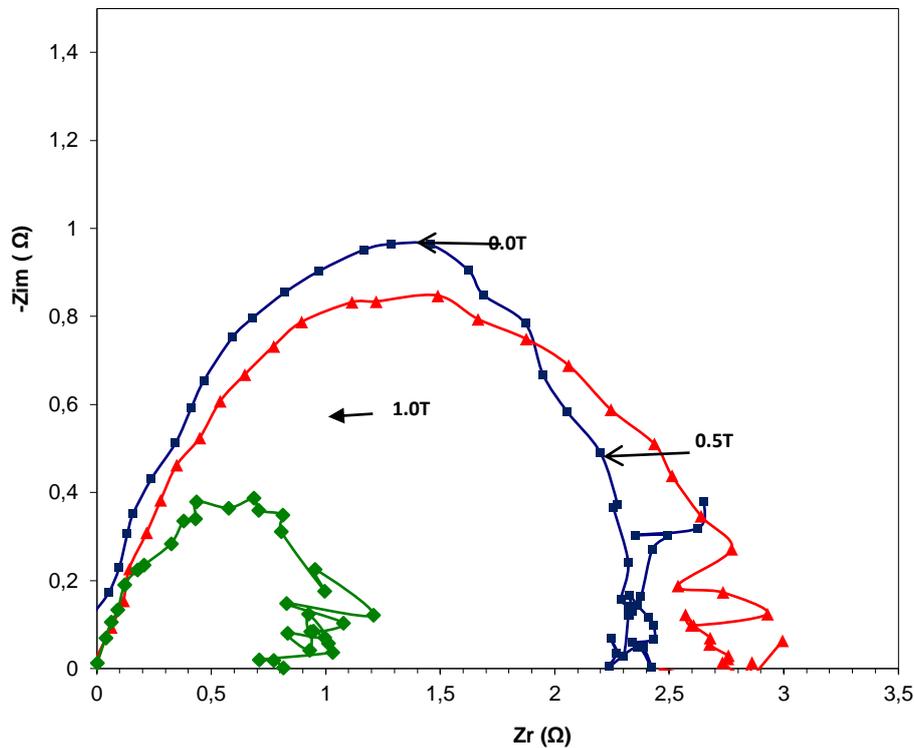


Figure III.1. 6 Impédance électrochimique de Zn-Co (0,25M Zn²⁺, J= 20 mAcm⁻²) à différentes amplitudes de champ magnétique.

Sur la figure III.1.6, sont représentées en diagramme de Nyquist à une densité de courant $J=20 \text{ mAcm}^{-2}$, les mesures d'impédance électrochimiques réalisées à une faible concentration en Zn²⁺ (0,25M) pour différentes intensités du champ magnétique. On peut noter qu'à cette concentration, lorsque le champ magnétique augmente, l'amplitude de la boucle d'impédance décroît.

Vers les basses fréquences, l'impédance dépend du transport de matière. Avec l'augmentation du champ magnétique, la boucle capacitive subit une forte diminution d'amplitude. Le maximum de la boucle apparaît vers des fréquences relativement plus élevées. Ceci correspond à une diminution importante de l'épaisseur de la couche de diffusion qui est due à l'action de la force magnétohydrodynamique elle-même liée au transport de masse [127, 153].

Toutes ces variations peuvent être expliquées par l'hétérogénéité du revêtement et sa différence de composition.

b. Concentration élevée en Zn (II)

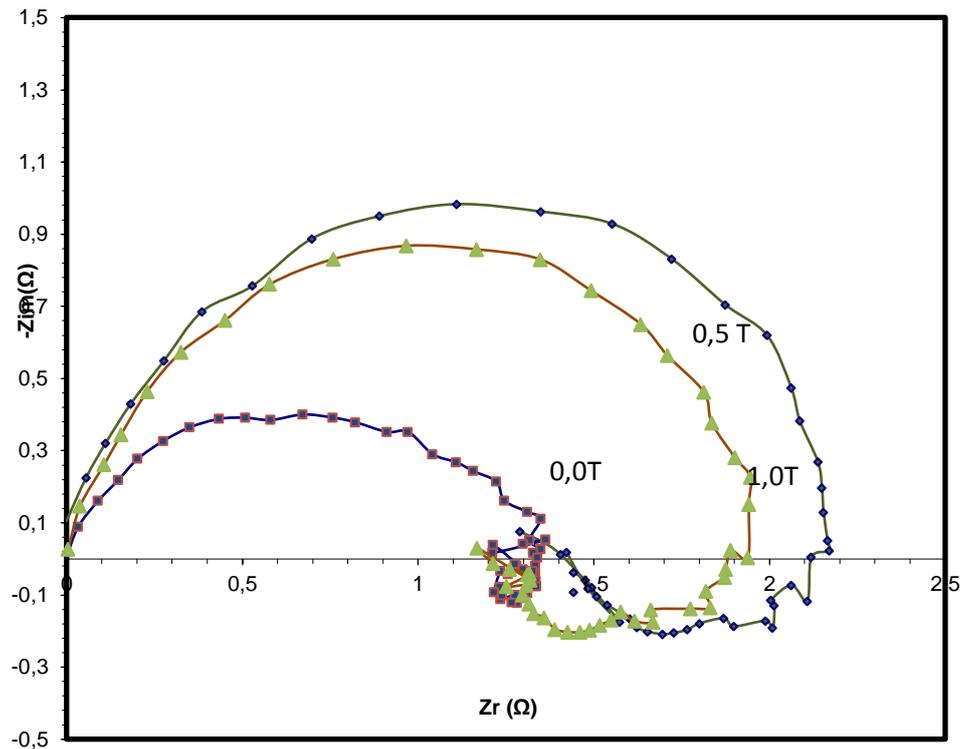


Figure III.1.7 Impédance électrochimique de Zn-Co (0,6 M en Zn²⁺, J= 20 mAcm⁻²) à différentes amplitudes de champ magnétique.

La mesure de l'impédance à différentes valeurs de champ magnétique, représenté sur la figure III.1.7 en diagramme de Nyquist pour de grande concentration en Zn²⁺ est ici influencé par la présence de l'induction magnétique. Toutefois le nombre de boucle ne semble pas pour autant être modifié. Par conséquent, En haute fréquence, nous constatons que l'amplitude de la boucle capacitive dépend de l'induction magnétique, lorsque le champ magnétique augmente de 0,0 T à 1,0T, l'amplitude de cette boucle augmente respectivement impliquant l'augmentation de la résistance de transfert et la diminution du courant d'échange ce qui suppose un contrôle de dépôt, car lorsque le courant diminue, la constante de vitesse K diminue aussi .

Concernant l'évolution de la boucle inductive en fonction du champ magnétique, nous constatons que la boucle augmente de façon significative en présence du champ. Ceci peut être interprété par l'effet du champ magnétique sur la cinétique du ou des processus d'adsorption par une modification de l'état de recouvrement de l'électrode par des espèces adsorbées. Par contre au sujet de la boucle diffusionnelle, nous ne pouvons pas avancer d'interprétation à cause de non reproductibilités des résultats suite à l'évolution de la surface réelle du dépôt sur l'électrode de travail.

III.1 .2. 2 Effet de la densité de courant

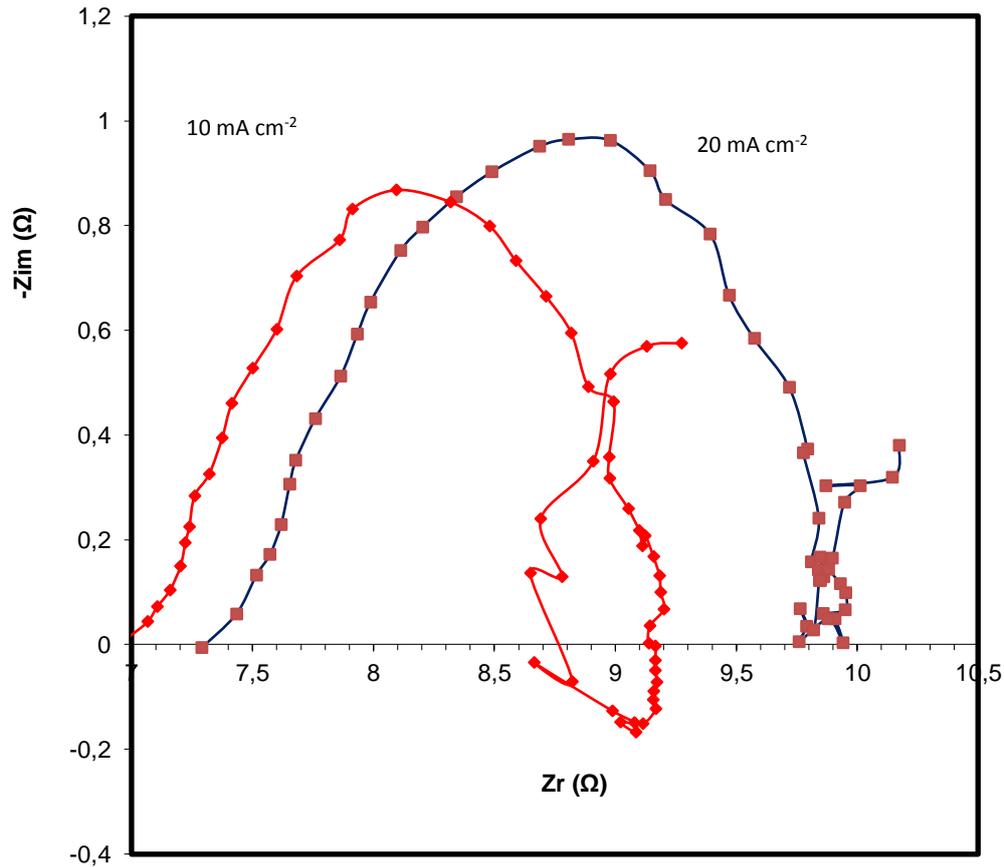


Figure III.1. 8 Impédance électrochimique de codépôt de Zn-Co à différentes densités de courant

Les revêtements de codépôts de Zn-Co élaborés à différentes densités de courant sont illustrés sur la figure III.1. 8. On peut voir que l'amplitude du rayon de la boucle capacitive dépend en grande partie de la densité de courant, indiquant son rôle dans l'électrodéposition de l'alliage. L'étude d'impédance a révélé que l'amélioration de la résistance à la corrosion est due à une amélioration de la qualité des codépôts réalisés à 20 mA cm^{-2} par rapport aux dépôts réalisés à 10 mA cm^{-2} [185].

III.1 .2. 3 Effet de la concentration en Zn^{2+}

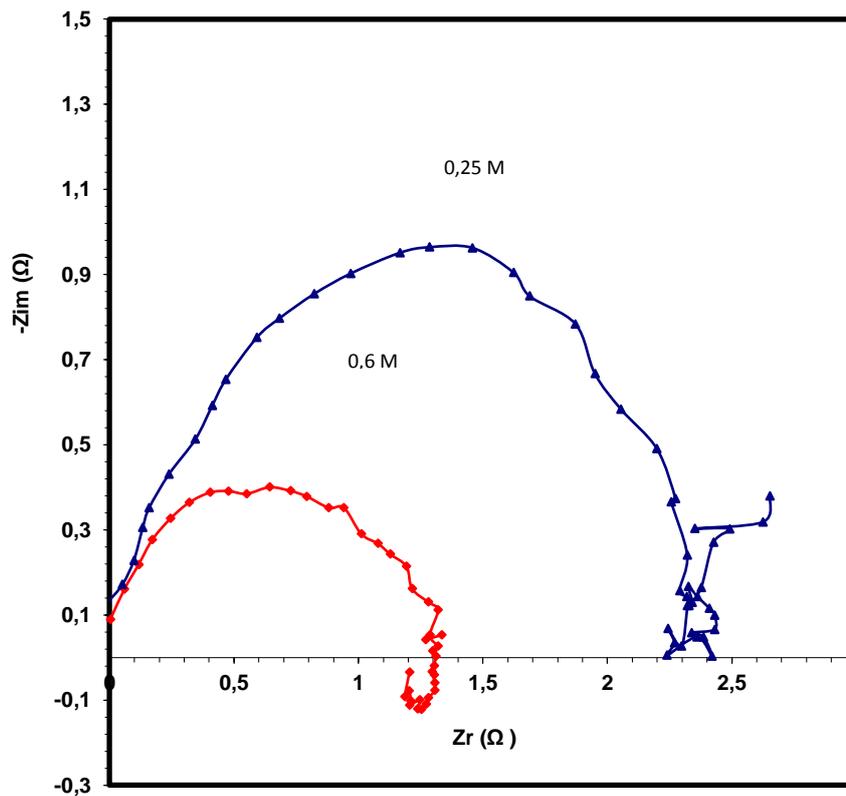


Figure III.1. 9 Impédance électrochimique de Zn-Co à différentes concentrations en Zn^{2+} à $B=0,0T$ et $J= 20 \text{ mAcm}^{-2}$

A champ magnétique nul ou à champ magnétique constant, l'impédance électrochimique est influencée par la variation de la concentration Zn^{2+} Figure III.1.9. Lorsque la concentration en ions Zn^{2+} augmente de 0.25 M à 0.6 M, le module de l'impédance diminue et la retombée sur l'axe des réels correspond à des fréquences plus élevées. Ce résultat est concomitant avec l'analyse des courbes stationnaires.

III.1 .2. 4 Conclusion

Les résultats relatifs à l'électrodéposition de l'alliage Zn-Co sous champ magnétique se révèlent très intéressants. Les mesures d'impédances électrochimiques réalisées à différentes valeurs de champ magnétique montrent l'intérêt de celui-ci sur le mécanisme d'électrodéposition dès lors qu'un ou plusieurs processus liés au transport de matière interviennent dans le mécanisme réactionnel.

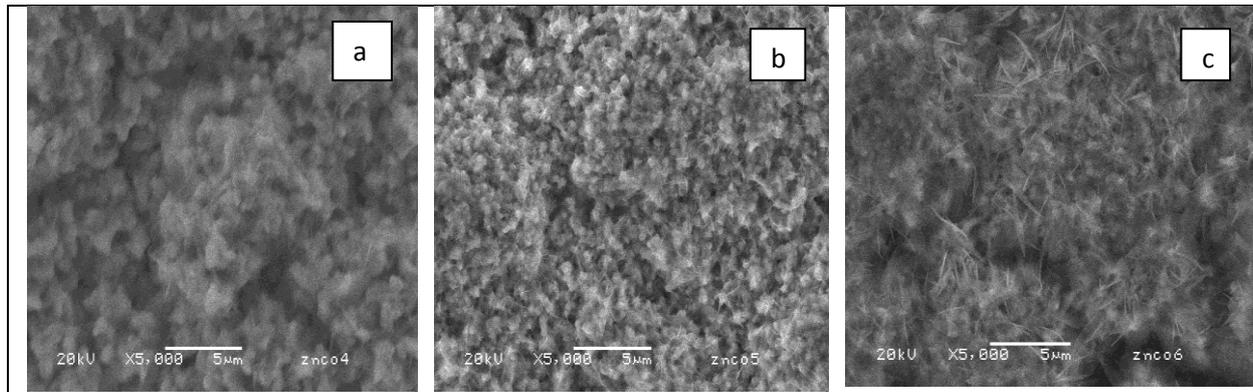
III.1.3 Etude morphologique

Comme il est important de comprendre l'effet du courant et du champ sur les phénomènes de nucléation et croissance du codépôt Zn-Co, il est nécessaire d'entreprendre des observations à l'aide du microscope électronique à balayage (des cristaux d'alliage) pour expliquer la manière de croissance des cristallites et le modèle de nucléation. L'exploitation des photos MEB ainsi réalisées permettra de déterminer les principales caractéristiques telles : la forme et la taille.

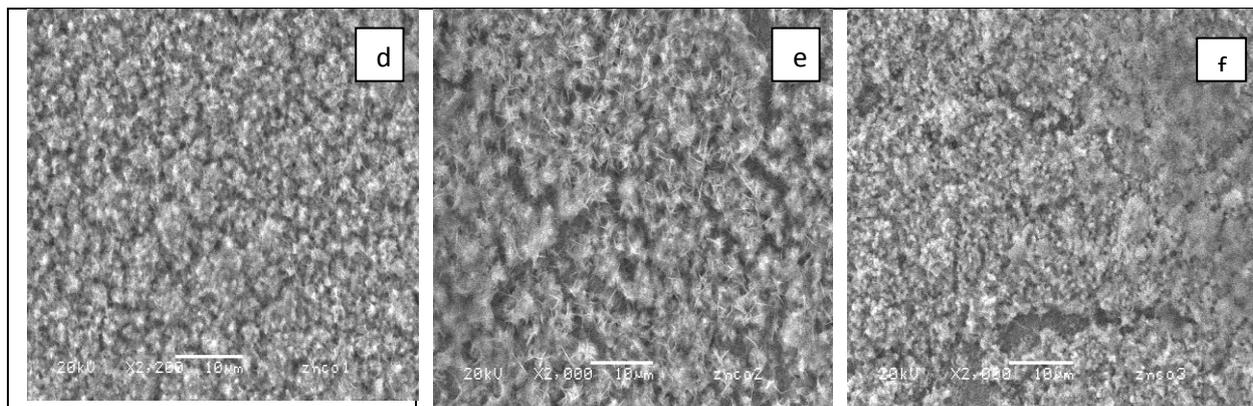
III.1.3.1 Effet du champ magnétique

Les codépôts observés sont élaborés toujours dans les mêmes conditions expérimentales. L'alliage est électrodéposé sur un substrat en titane oxydé à différentes densités de courant et pour différentes intensités de champ magnétiques (0,0T, 0,5T et 1,0T). Les images enregistrées par le microscope électronique à balayage sont illustrés sur la figure III.1.10.

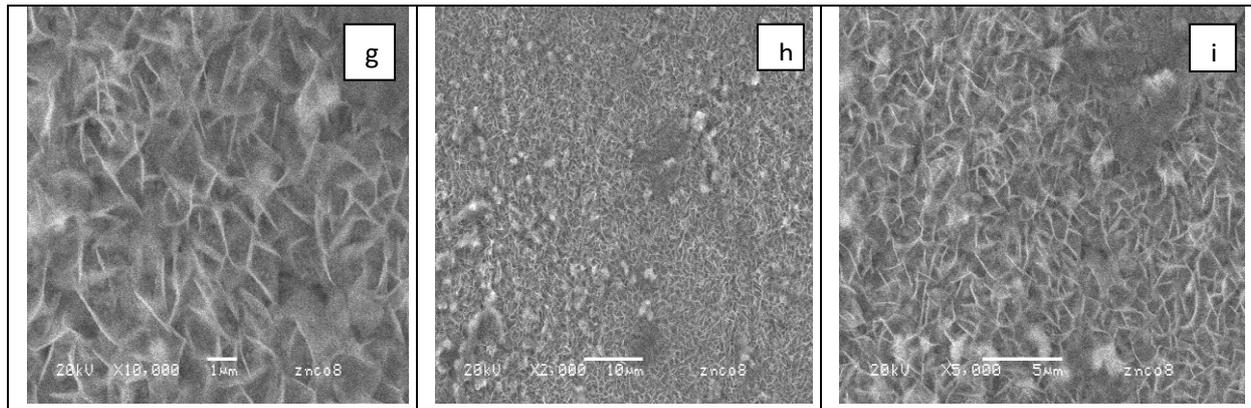
En absence de champ magnétique, l'observation des codépôts révèle une géométrie granulaire irrégulière. Un nivellement important des codépôts est constaté lors de l'application d'un champ magnétique à différentes amplitudes. Ce dernier rend les dépôts plus homogènes, compacts et fin suite à la réduction de la taille des grains.



$J=20\text{mAcm}^{-2}$



$J=10\text{mAcm}^{-2}$



$J=5\text{mAcm}^{-2}$

Figure III.1.10 Image de microscope électronique à balayage des codépôts de Zn-Co à différentes valeurs de champ magnétique : 0,0T, 0,5T et 1,0T. À $J=20\text{mAcm}^{-2}$ (a,b,c) à $J=10\text{mAcm}^{-2}$ (d,e,f), à $J=5\text{mAcm}^{-2}$ (g,h,i)

III.1.3 .2 Effet de la densité de courant

La morphologie de l'alliage Zn-Co obtenu par spectroscopie électronique à balayage à différentes densité de courant est illustrée sur la figure III.1.11.

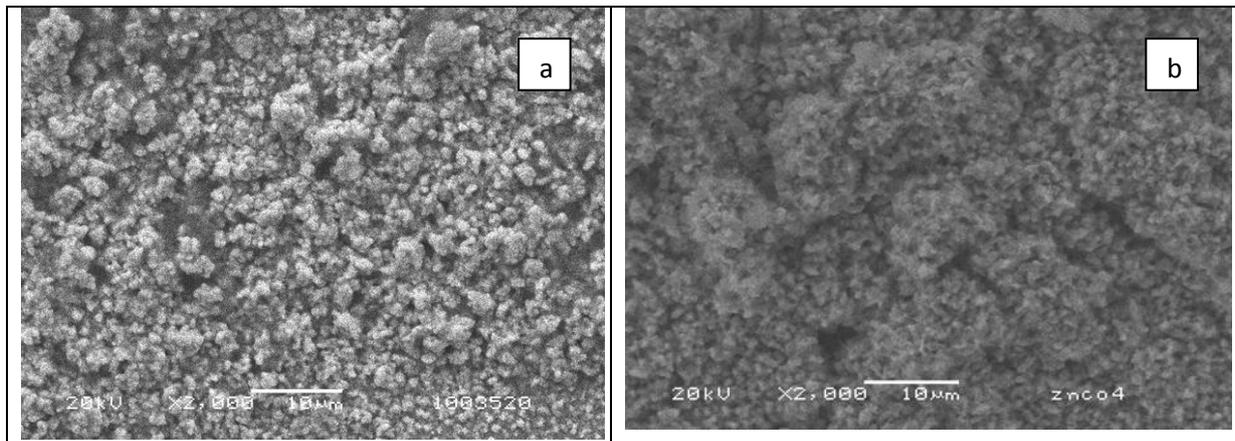


Figure III.1.11 Image de microscope électronique à balayage des codépôts de Zn-Co à différentes densité de courant : 10mAcm^{-2} (a), 20mAcm^{-2} (b)

A 10mAcm^{-2} un dépôt compact, homogène avec de petit interstice est constaté. L'augmentation des densités de courant a un effet reversé sur la taille des grains. D'une part l'augmentation de la densité de courant conduit à l'augmentation de la concentration du cobalt dans l'alliage et la taille des grains se réduit. La densité de courant cause l'augmentation de la surtension ainsi que l'énergie libre de formation des nucléons. Ce qui conduit à une grande vitesse de nucléation et donc à la formation de revêtement avec de petits grains.

D'autre part, l'augmentation d'avantage de la densité de courant jusqu'à 20mAcm^{-2} conduit à des codépôts contenant des domaines en forme de chou-fleur. La formation de ces domaines

ou grand grains est attribué à la grande vitesse de nucléation qui provoque l'agglomération de ces petits grains pour donner des domaines.

III.1. 4 Etude structurale

La structure et la morphologie d'un alliage de Zn-Co électro-déposé à partir d'un électrolyte à base de sulfate en présence d'induction magnétique reste l'un des systèmes les moins connus. C'est sur la base de nombreux paramètres (densité de courant, influence de la concentration du cobalt, intensité de champ magnétique) que les codépôts ont été étudiés. C'est ainsi que nous allons exposer les résultats expérimentaux. L'étude structurale a montré que les codépôts Zn-Co sont polycristallins.

III.1. 4. 1 Effet du champ magnétique

Les codépôts de Zn-Co ont été réalisés à différentes conditions expérimentales de densité de courant : 10 mAcm^{-2} et 20 mAcm^{-2} et de champ magnétique : 0,0T, 0,5T et 1,0T. L'analyse des spectres de diffraction X (DRX) confirme la formation des codépôts Zn-Co. Cependant, les raies du substrat (Ti) ne sont pas visibles sur ces diffractogrammes. L'épaisseur des couches des codépôts sont supérieures à la profondeur de pénétration des rayons X.

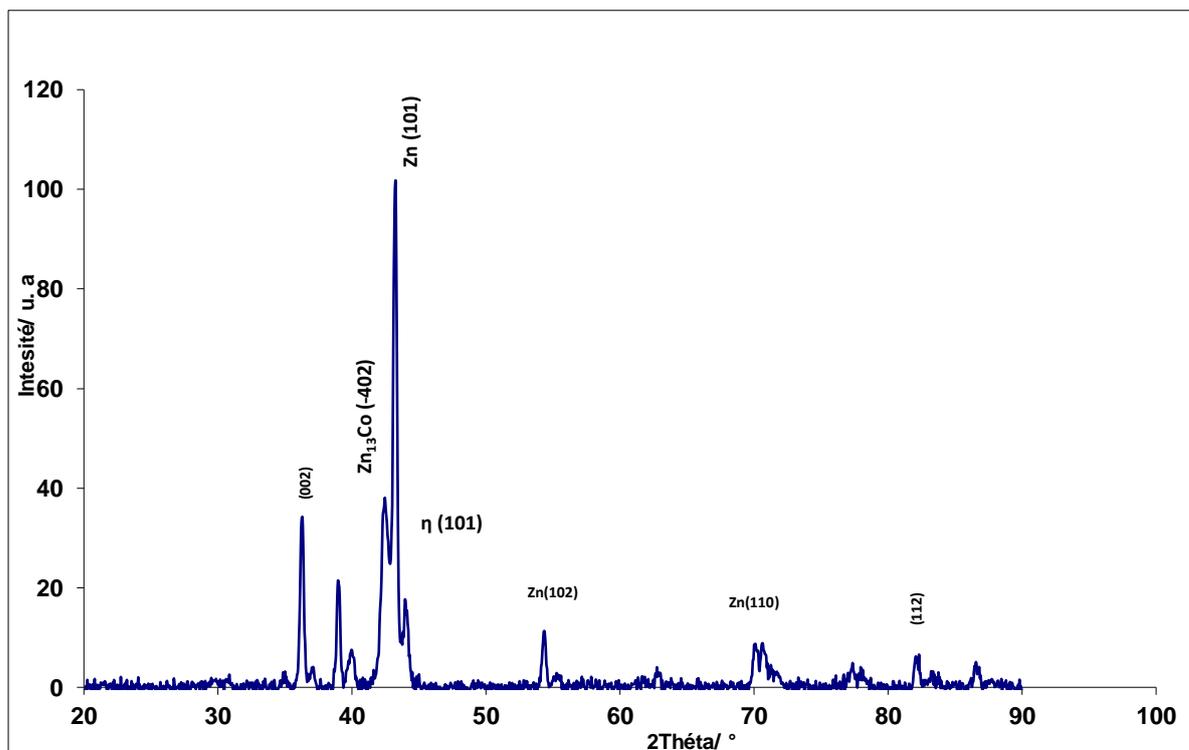


Figure III.1. 12 Diffractogramme du codépôt de l'alliage Zn-Co à $J=20\text{mA}$, $B=0\text{T}$, $t=20\text{mn}$, $T=35^\circ\text{C}$

La Figure III.1. 12 représente le spectre de diffraction de l'échantillon Zn-Co avec une concentration de 2.8% en Co, en absence de champ magnétique. Ainsi donc, à un angle $2\theta=42,5^\circ$, on observe un pic pas intense caractéristique de la phase $Zn_{13}Co$, avec une orientation (-402). La faible intensité de ce pic est probablement due à la faible concentration en Co dans l'alliage Zn-Co déposé. On observe aussi sur le diagramme DRX les pics de la couche Zn dans les directions (002), (100), (102) et (110). A la position $2\theta = 43^\circ$, le pic principale correspondant à l'orientation (101) indique une orientation préférentielle selon l'axe a et c et en fin, à un angle $2\theta = 44^\circ,2$ apparait la phase hexagonale η suite à l'incorporation du Co dans la maille de zinc causant la déformation de celle-ci. Ces résultats sont en parfaite corrélation avec le diagramme thermodynamique de phase de Zn-Co [187, 188].

En présence d'induction magnétique (0,5T, 1,0T), le champ magnétique ne semble pas avoir un effet remarquable sur la composition en phase (Figure III.1. 13). Effectivement, on constate toujours la présence des phases $Zn_{13}Co$, zinc et la phase déformée η dans la structure des codépôts. Toute fois des modifications sont constatées au niveau des intensités des axes des textures. Pour une amplitude de 0,5T, l'intensité du plan du zinc orienté(101) et du plan (101) de la phase η augmente tandis que celle de la phase $Zn_{13}Co$ se réduit. A champ magnétique plus élevé (1,0T), le pic correspondant à la phase zinc augmente, favorisant une texture orientée suivant un axe (101), celui de la phase $Zn_{13}Co$ est d'avantage réduit.

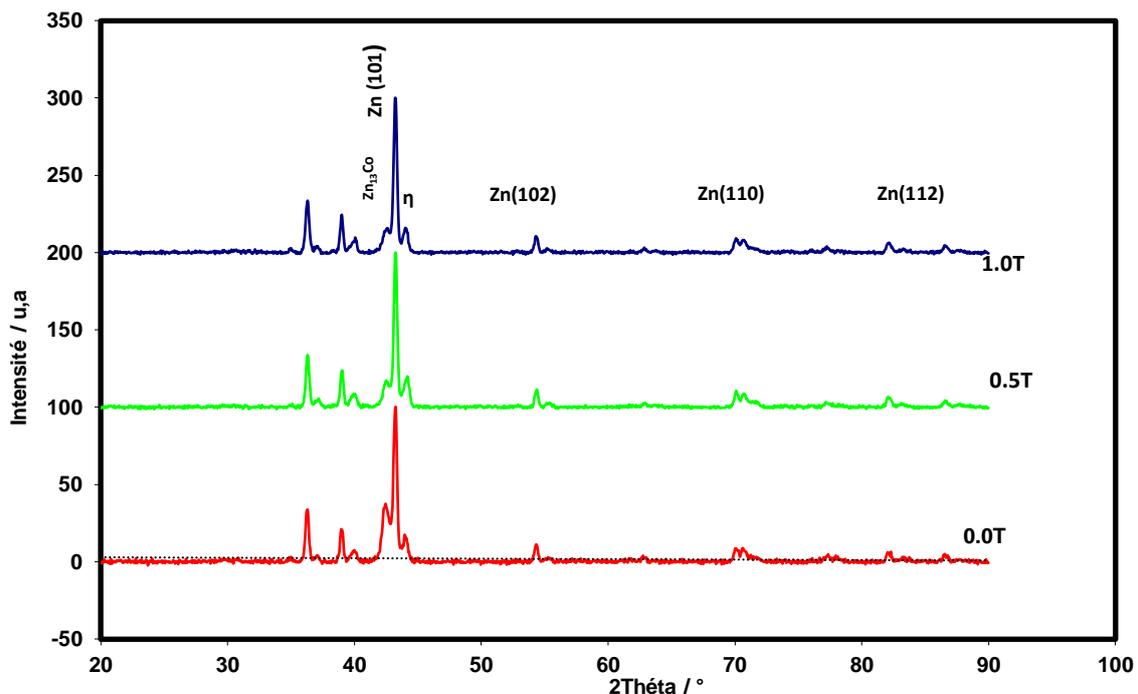


Figure III.1. 13 Diffractogrammes X des codépôts de l'alliage Zn-Co élaborés à partir de l'électrolyte 0,25M en Zn^{2+} et à différentes amplitudes de champ magnétique pour $J= 20 \text{ mA.cm}^{-2}$, $t = 20 \text{ mn}$, $T=35^\circ\text{C}$.

Pour une densité de courant appliquée égale à 10mAcm^{-2} , l'ensemble des plans diffractant sont donnés sur la figure III.1.14 les phases zinc et η se manifestent toujours avec différentes orientations. A la position angulaire $2\theta=43^\circ.0$, nous constatons que le pic avec une orientation (101) est le plus intense. Le champ magnétique a le même effet sur la structure cristalline du dépôt Zn-Co réalisé à 10mAcm^{-2} que pour le dépôt Zn-Co réalisé à la densité de courant de 20mAcm^{-2} . Pour la phase Zn_{13}Co qui se situe à un angle $42,5^\circ$, on constate un net recul dans l'intensité de cette dernière sous l'effet de l'induction magnétique.

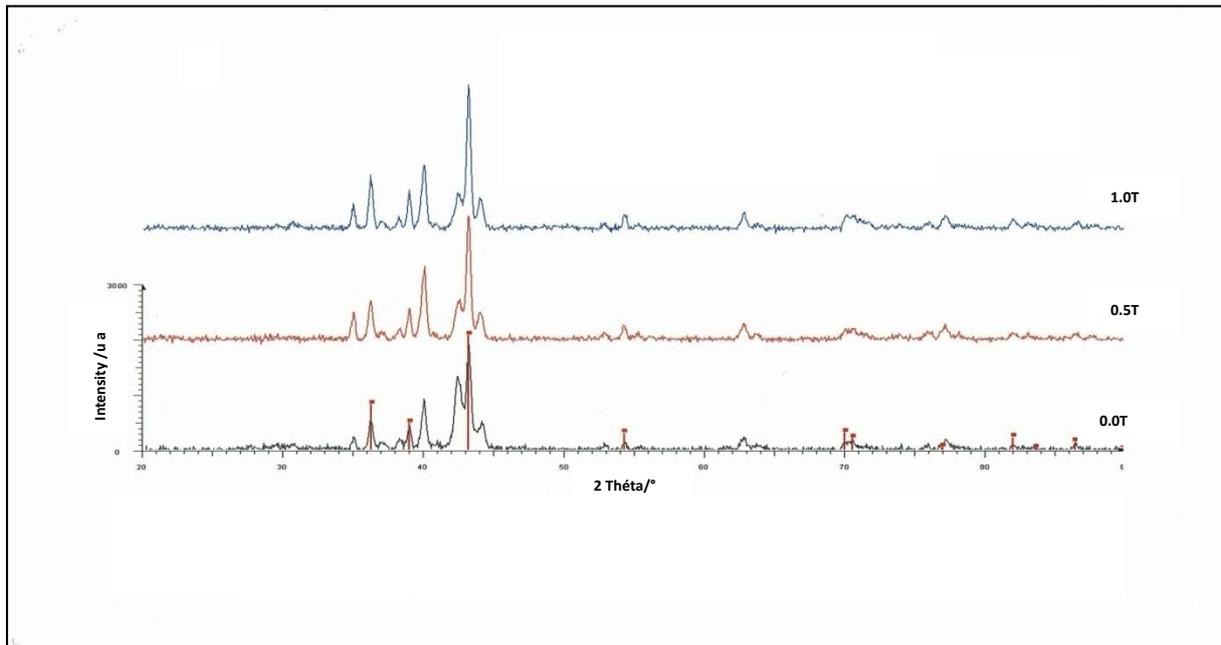


Figure III.1.14 Diffractogrammes X des codépôts de l'alliage Zn-Co élaborés à partir de l'électrolyte $0,25\text{M}$ en Zn^{2+} , $0,25\text{M}$ en Co^{2+} et à différentes amplitudes de champ magnétique pour $J=10\text{mA.cm}^{-2}$, $t = 20\text{mn}$, $T=35^\circ\text{C}$

III.1. 4. 2 Détermination des paramètres de maille

La cristallisation des codépôts de Zn-Co se produit par incorporation des atomes de cobalt dans le réseau de zinc produisant des distorsions. La mesure des paramètres de mailles procure des informations sur les dimensions de la maille élémentaire. Ces paramètres de maille sont obtenus par analyse DRX. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le tableau III.1.1 afin de pouvoir confirmer l'effet du champ magnétique sur la structure du revêtement Zn-Co.

Tableau III.1.1 : Paramètres des mailles de Zn dans les codépôts de Zn-Co réalisés à différentes amplitudes de champ magnétique.

Intensité du champ	Paramètre de maille a (Å)	Paramètre de maille c (Å)	Paramètre de la maille de zinc théorique (Å)
0,0T	2,6672	4,9511	a=2,665 c=4,947
0,5T	2,6705	4,9532	
1,0T	2,67672	4,9531	

Par comparaison des paramètres de mailles a et c de Zn dans les codépôts de Zn-Co et les paramètres de mailles de Zn (zinc) théorique, on constate que le paramètre a et c dans l'alliage sont plus grand que a et c dans la maille élémentaire et évoluent avec B procurant à l'alliage un rapport $c/a = 1.83$ inférieur au rapport c/a de Zn théorique qui est de 1.85. Cette variation dans le rapport c/a est d'un grand intérêt puisque le rapport axial c/a reflète la compacité d'un dépôt (arrangement et entassement des atomes) et les effets électroniques des phases. Donc la diminution de ce rapport c/a a conduit à la formation de structure dense et compacte. Plusieurs auteurs pensent que ce rapport c/a est un facteur important qui détermine la résistance des alliages du groupe du fer à la corrosion [189,190].

III.1. 4. 3 Evolution de la dimension des cristallites

L'analyse DRX permet d'obtenir la texture des dépôts, mais celle-ci peut aussi nous renseigner sur la taille des grains ou les microdéformations au sein des revêtements. Un élargissement des raies de diffraction est observé sur la figure. Cet élargissement est lié à un effet conjoint de la taille des grains et des microduretés.

La dimension ou la taille moyenne des cristallites est déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics sur les spectres de diffractions en mode Bretano ($\theta-2\theta$) en utilisant l'équation de Sherrer [24,191] :

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où D en Å représente l'épaisseur sur laquelle il y a cohérence des plans atomiques pour une couche de bonne qualité cristalline (taille des grains).

λ : est la longueur d'onde de la radiation X utilisé en Å

θ : L'angle de pic de diffraction mesuré en radians

β : La largeur à mi hauteur du pic mesuré en 2θ

Le calcul de la taille moyenne à partir de la largeur à mi-hauteur suppose que seule la disparité de la taille des cristallites contribue à l'élargissement de cette raie de diffraction. La valeur de la taille déterminée est une estimation moyenne qui donne un ordre de grandeur. Elle est inversement proportionnelle à la densité de défauts cristallins dans les structures.

Par conséquent, l'analyse DRX nous démontre la réflexion de la phase zinc qui s'élargit sous l'effet de l'induction magnétique. Ainsi, les largeurs à mi-hauteur de la raie(101) est à $0,215^\circ 2\theta$ pour $B=0,0\text{T}$ et $0,221^\circ 2\theta$ pour les codépôts réalisés à $0,5\text{T}$. L'augmentation de la largeur des raies diffractées est la conséquence de la diminution de la taille des grains. Cette diminution dans la taille des grains est bien visible sur la courbe de la figure III.1.15 qui reflète la variation de la taille des grains en fonction de l'intensité du champ magnétique appliquée. Bajat, dans son étude sur l'électrodéposition et caractérisation des alliages de Zn-Co par électrodéposition d'une couche époxyque sur ces alliages de Zn-Co a constaté un élargissement des raies de diffraction et a conclu à une diminution de la taille des cristallites [192].

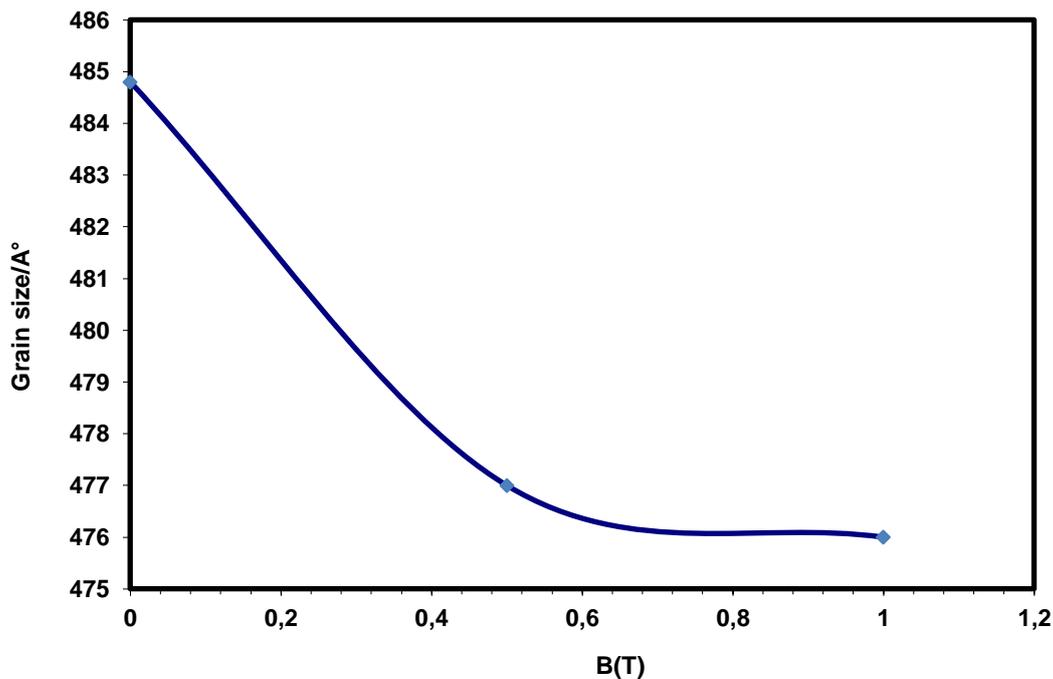


Figure III.1. 15 Effet du champ magnétique sur la taille des grains

En ce qui concerne la taille des grains de zinc dans Zn-Co, on constate une diminution de la taille des grains avec l'augmentation des amplitudes de champs magnétique appliquée. La DRX nous a permis donc de mettre en évidence l'affinement de la taille des grains pour les revêtements obtenus sous induction magnétique.

Mais si les changements dans la taille des grains ne sont pas significatifs, on observe une tendance de diminution. Cette diminution peut être corrélée avec le changement de la compétition entre la nucléation et la croissance des cristaux sous l'effet du champ magnétique.

III. 1. 4. 4 Effet de la densité de courant

La figure III.1. 16 et le tableau montrent l'effet de la densité de courant sur l'orientation cristalline des mailles du codépôt et les compositions de phases.

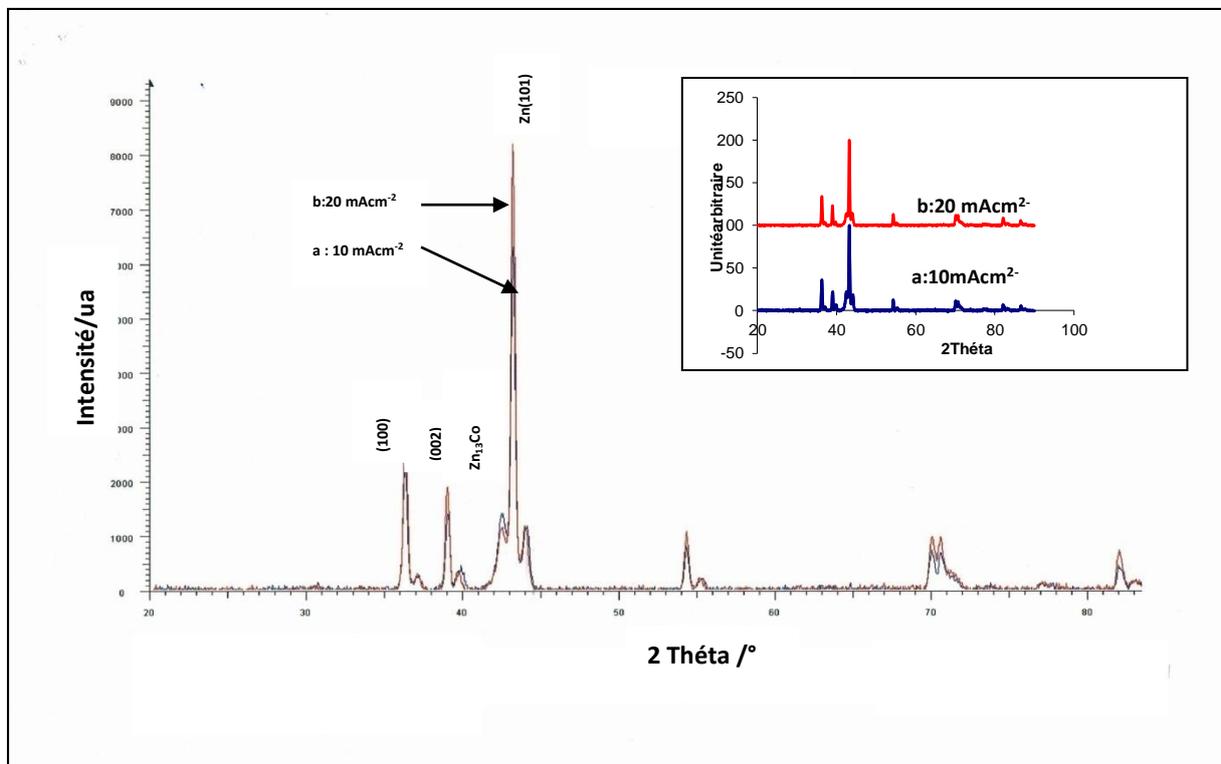


Figure III.1. 16 Effet de la densité du courant sur la structure cristalline des codépôts Zn-Co élaboré à partir de l'électrolyte 0,25M en Zn²⁺, 0,25M en Co²⁺ et à B=0T, t = 20 mn et T=35°C.

Les valeurs des angles correspondant aux raies et leur orientation sont données sur le tableau III.1. 2.

Tableau III.1. 2 Les valeurs des angles correspondant aux raies et leur orientation

phase	hkl	l'angle $2\theta(^{\circ})$
Zn ₁₃ Co	(-402)	42.2
zinc	(002)	36.2
	(100)	39.7
	(101)	43.2
	(102)	54.5
	(110)	71.0
	(112)	82.0
Phase déformé η	(101)	44.15
	(102)	55.5
	(101)	70.9

Pour de faibles densités de courant : 10mAcm^{-2} , trois phases sont présentes : Zn₁₃ Co, zinc et η , dans tous les codépôts. D'après la courbe a de la figure III.1.16 avec l'augmentation de la densité de courant jusqu'à 20mAcm^{-2} (courbe b), l'intensité des pics (002), (100) et (101) augmente pendant que le pic correspondant à la phase Zn₁₃Co diminue sous cette augmentation de courant, la raie indexée (101) à $2\theta = 43,2^{\circ}$ reste toujours la plus élevée. L'augmentation des intensités est aussi observée pour les autres pics caractéristiques du zinc. La persistance de ces pics suggère la présence de la phase zinc. L'ensemble de ces changements sont principalement dus aux variations de l'orientation des plans cristallographiques du zinc suite à l'incorporation du cobalt dans le système sous différente intensité de courant.

Aussi, lors de l'élévation de la densité de courant à 20mAcm^{-2} le pic caractéristique de la phase (100) se déplace de l'angle $2\theta = 40^{\circ}$ vers $2\theta = 39,7$ indiquant une déformation dans les mailles cristalline de codépôt. Des résultats similaires ont été relevés aussi par plusieurs chercheurs dans leurs travaux sur d'autres systèmes à partir d'électrolytes acides et alcalins [191 ,193].

III.1. 5 Effet de la concentration des ions Zn²⁺ et Co²⁺

III.1. 5. 1 Sur la structure

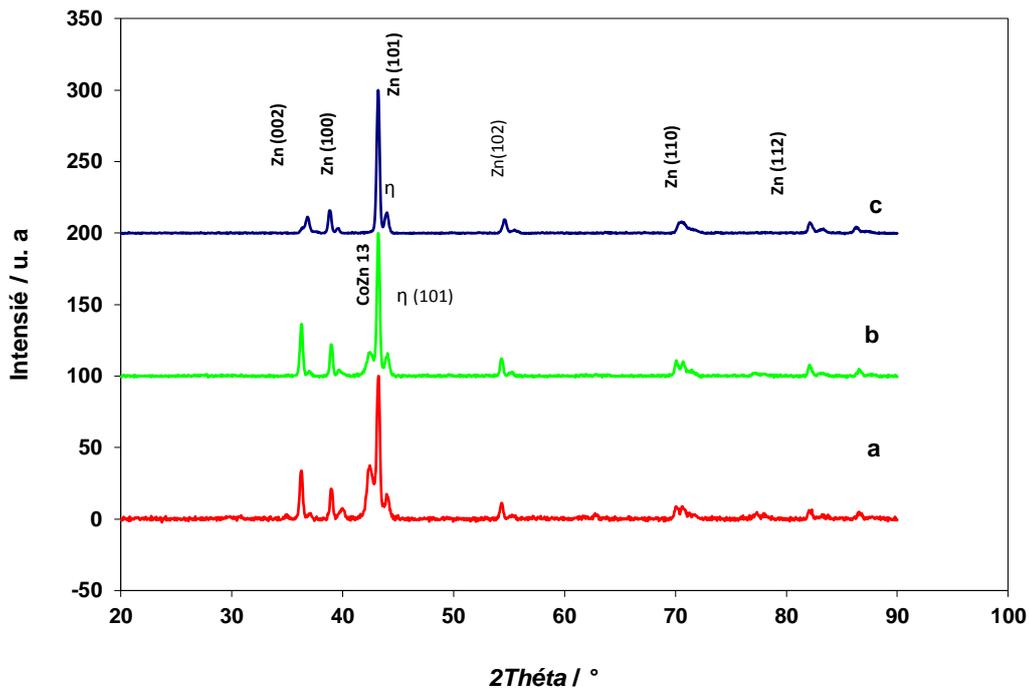


Figure III.1. 17 Diffractogrammes X de l'alliage Zn-Co obtenus pour différentes compositions d'électrolytes : a : 0,25M Zn^{2+} , 0,25M Co^{2+} b : 0,6M Zn^{2+} , 0,25M Co^{2+} c : 0,6M Zn^{2+} , 0,5M Co^{2+} et à $B=0T$, $J=20 \text{ mA.cm}^{-2}$, $t = 20 \text{ mn}$ et $T=35^{\circ}C$.

Pour déterminer l'effet de la composition des différents sels de l'électrolyte sur la structure du codépôt. Il est intéressant de déterminer l'effet de la concentration du zinc et du cobalt. La figure III.1.17.a montre le spectre DRX obtenu par l'électrolyte (0,25M en Zn^{2+} et 0,25M en Co^{2+}) en absence de toute induction magnétique. Ainsi, les pics situés aux angles 2θ : $42,5^{\circ}$, $43,0^{\circ}$ et $44,2^{\circ}$ correspondent respectivement aux plans (-402) (101) et (101) sont caractéristiques de la phase $Zn_{13}Co$, de la phase zinc et de la phase η . On remarque que la raie (101) de Zn est la plus intense indiquant une orientation préférentielle suivant ce plan. La phase $Zn_{13}Co$ est moins présente dans l'alliage à cause de cette faible intensité. Pour l'électrolyte composé de 0,6 M en Zn^{2+} et 0,5 M en Co^{2+} , le spectre sur la figure III.16.b ne révèle pas de changement dans la composition de phase. Le rapport Zn^{2+}/Co^{2+} est relativement le même pour les deux électrolytes. Ce qui explique l'existence de cette même texture dans les deux cas. Toutefois on note un net recul dans l'intensité de la phase $Zn_{13}Co$. Par contre, pour une composition de 0,6 M en Zn^{2+} et 0,25 M en Co^{2+} (figure III.16.c) des modifications de l'intensité des pics de diffraction ou de positionnement sont observées avec une disparition du plan de la phase $Zn_{13}Co$.

Cette analyse DRX des revêtements Zn-Co confirme bien l'importance de la composition de l'électrolyte sur la structure des codépôts. D'après le tableau III.1.3, avec l'augmentation de la teneur en Co^{2+} de l'électrolyte, l'intensité de la phase $Zn_{13}Co$ augmente aussi. Il est fort probable, qu'il y a formation d'hydroxyde à cause de l'évolution de la réaction de dégagement

d'hydrogène. Des constatations similaires sont notées dans des études sur les systèmes binaires et ternaire : Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Co-Ni [194, 195]. Dans certaines conditions expérimentales, la réaction de réduction de l'hydrogène est activée favorisant la formation d'hydroxyde.

Tableau III.1.3 Comparaison des intensités des phases dans différent électrolytes

Electrolyte	Intensité de la phase $Zn_{13}Co$	Intensité de la phase zinc	Intensité de la phase η
E1: 0.25 M en Zn^{2+} et 0.25 M en Co^{2+} $Zn^{2+}/Co^{2+}=1.0$	plus grande	grande	invariable
E2: 0.6 M en Zn^{2+} et 0.5 M en Co^{2+} $Zn^{2+}/Co^{2+}=1.2$	moyenne	plus grande	invariable
E3: 0.6 M en Zn^{2+} et 0.25 M en Co^{2+} $Zn^{2+} / Co^{2+}=2.4$	disparation	plus grande	invariable

III.1. 5. 2 Sur la morphologie

La figure III.1.18 illustre les images des codépôts élaborés à la densité de 20 mAcm^{-2} à partir de deux électrolytes E1 et E3 en absence d'induction magnétique. En effet ces images révèlent que l'augmentation du rapport Zn^{2+}/Co^{2+} est responsable des changements morphologique subit par le codépôt. Les images (a) et (b) correspondant aux codépôts réalisés pour deux rapports en zinc/cobalt (1,0 et 2,4). Sur l'image (b), on constate la présence de cristallites de forme hexagonale caractéristiques de dépôt de zinc en plus de cristallites de formes granulaires. Avec l'augmentation de la teneur en cobalt, un changement appréciable est constaté dans la morphologie. Une diminution de la taille des grains est constatée sur l'image (a). La présence du cobalt modifie la croissance des nucléons pour donner des codépôts homogènes et fins. Ces résultats sont en accord avec ceux établis par d'autres chercheurs [196]. Ils ont trouvé que la quantité de cobalt présente dans le codépôt affecte sa croissance et le nombre de cristallites formés. L'élévation de la concentration de cobalt favorise la formation de codépôts fins.

Ce résultat montre que le codépôt réalisé à partir d'un électrolyte avec une grande teneur en cobalt par rapport à celui contenant moins a une structure fine. Ainsi le cobalt joue le rôle d'affineur.

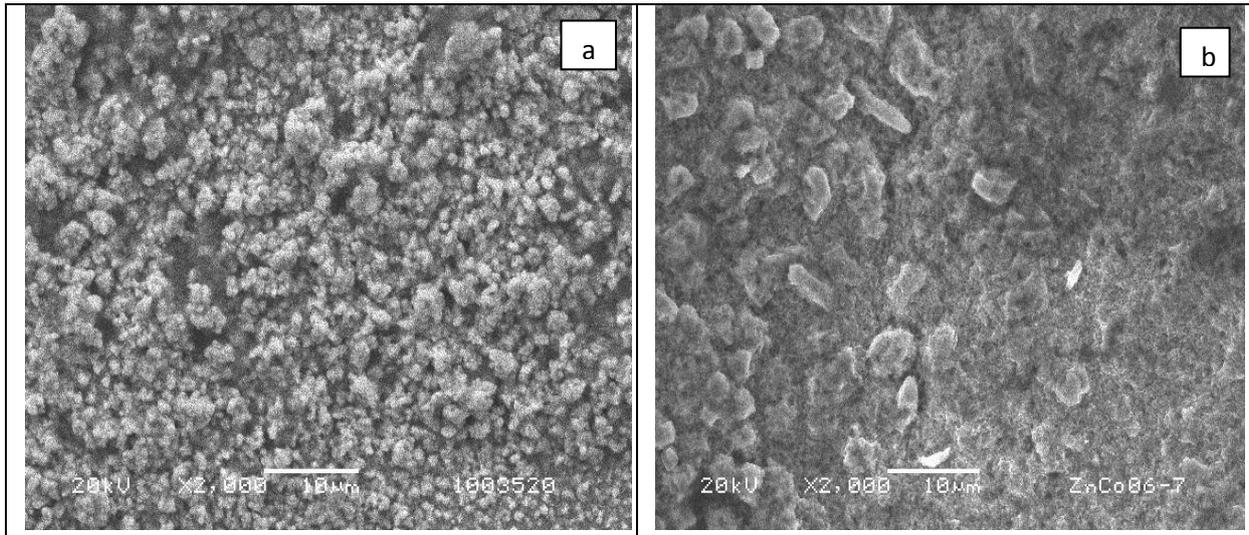


Figure III.1.18 Image de microscope électronique à balayage des codépôts de Zn-Co électrodéposés à différentes compositions d'électrolytes : 0,25 M en Zn^{2+} (a) et 0,6 M en Zn^{2+} (b).

III.1 6 Profil 3D des revêtements de Zn-Co

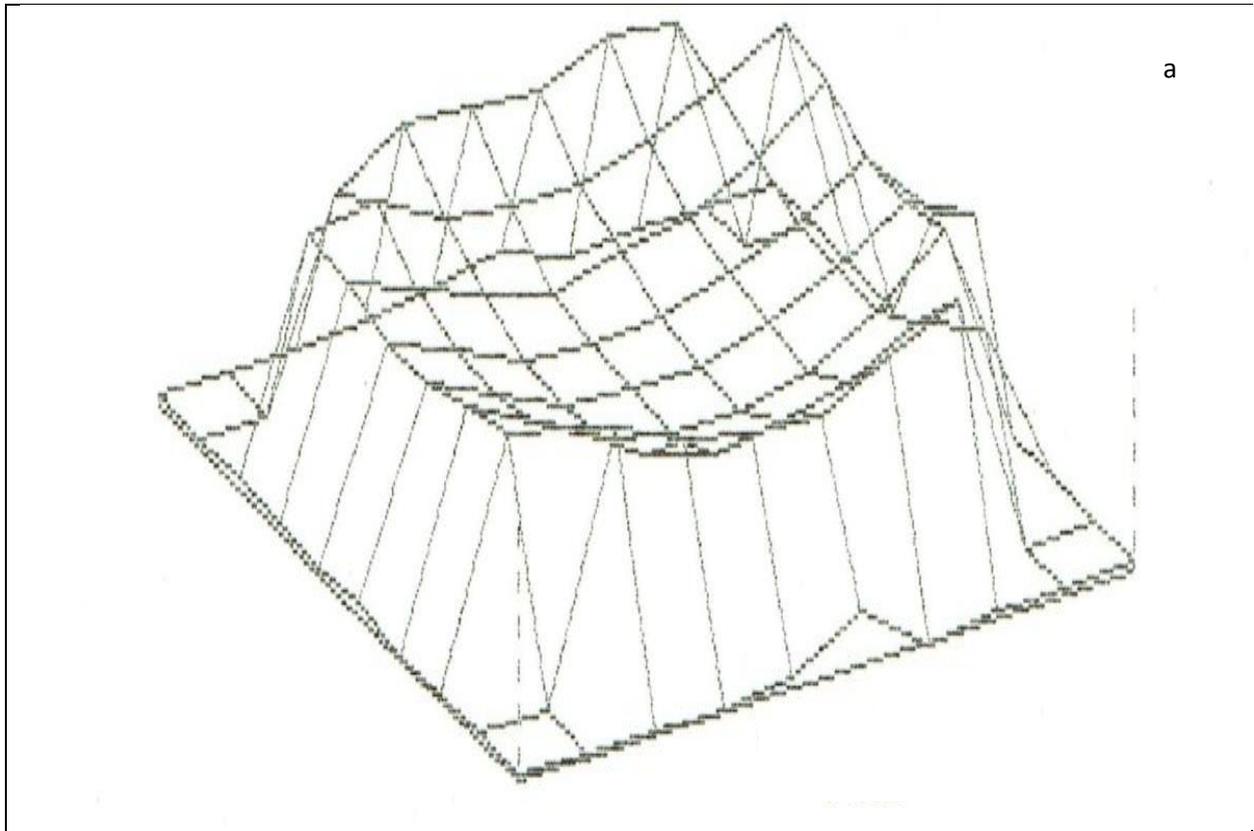
Pour évaluer l'épaisseur d'un dépôt, plusieurs techniques existent. Non destructive et facile à mettre en œuvre, la fluorescence X dans notre cas d'étude est la technique de choix utilisée pour évaluer les épaisseurs de nos dépôts. La valeur des épaisseurs présentée dans le tableau III.1.4 est en fait la moyenne des mesures en divers points de l'échantillon. Cette mesure moyenne n'est pas totalement représentative de l'épaisseur réelle du revêtement car la répartition dépend des paramètres d'élaboration.

Tableau III.1.4 Epaisseur des codépôts Zn-Co en absence et en présence de champ magnétique

	Epaisseur (μm) dépôt Zn-Co 0,25 M en Zn^{2+} à $J = 20\text{mAcm}^{-2}$ et $B = 0.0\text{T}$	Epaisseur (μm) dépôt Zn-Co 0,25 M en Zn^{2+} à $J = 20\text{mAcm}^{-2}$ et $B = 0.5\text{T}$
1	0.24	0.20
2	0.19	0.13
3	0.11	0.21
4	0.07	0.20
5	0.09	0.02

6	0.42	0.36
7	0.18	0.40
8	0.22	0.12
9	0.12	0.12
10	9.60	0.19
11	8.35	0.37

Sur la figure III.1.19, on observe le profil caractéristique de ces types de revêtements en présence et en absence de champ magnétique. Ainsi, nous constatons, une répartition plus au moins uniforme du codépôt de Zn-Co sur toute la surface avec une légère augmentation aux bords. Ce phénomène classique d'augmentation d'épaisseur au bord, est connu sous le nom d'effet de bord, typique des dépôts élaborés à partir d'électrolytes acides. Le profil du revêtement de Zn-Co figure III.19 (a) est représentatif de la répartition relative des épaisseurs de tous les revêtements. Les dépôts seront tous caractérisés par la moyenne des mesures en tenant compte de son caractère relatif. L'application de champ magnétique lors de l'électrodéposition a tendance à réduire l'épaisseur des dépôts. En effet la présence du champ permet d'obtenir des dépôts plus fins.



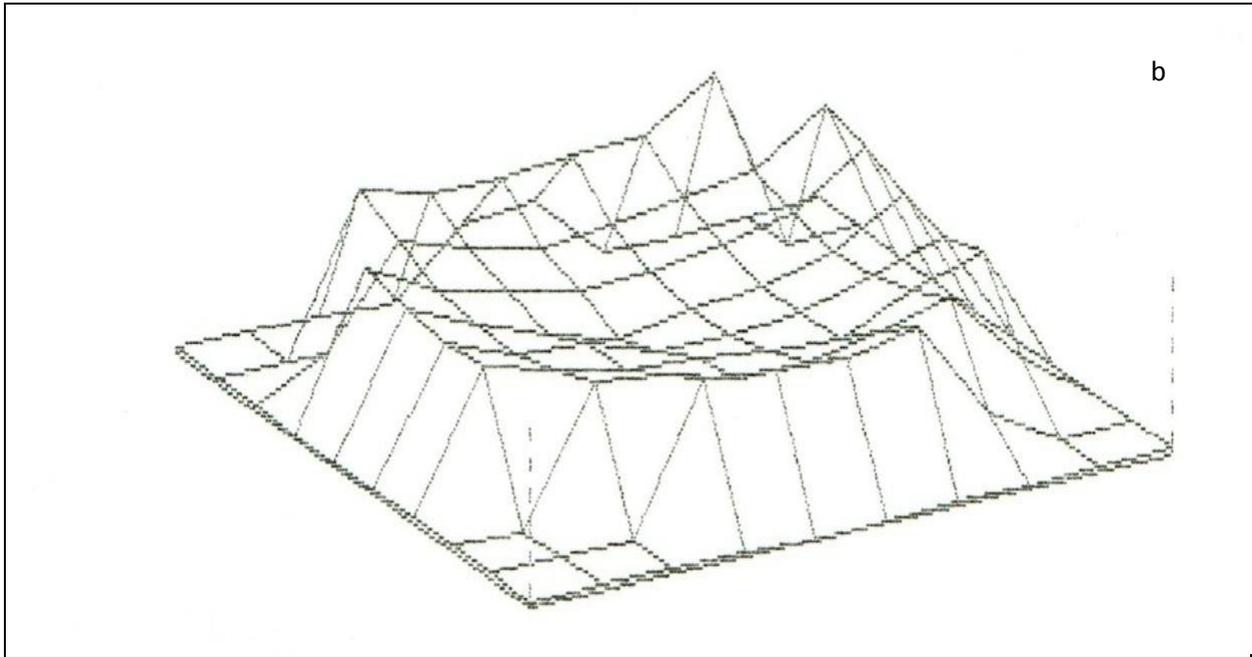
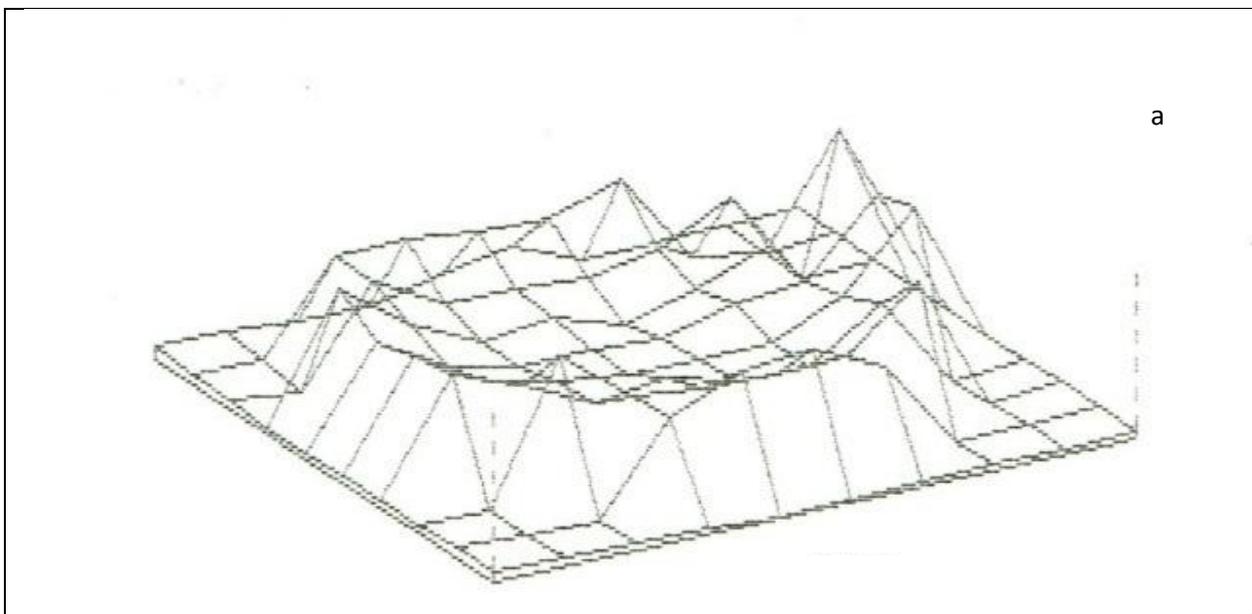


Figure III.1. 19 Profil 3D du revêtement de Zn-Co obtenu à $J=20 \text{ mAcm}^{-2}$: $B=0,0\text{T}$ (a), $B=0,5\text{T}$ (b)

En plus de l'effet du champ magnétique, on constate que les épaisseurs dépendent aussi des densités de courant. La moyenne de mesures ponctuelles réalisées lors de cette étude montre que le profil de l'épaisseur du dépôt élaboré à 10 mAcm^{-2} (figure III.1.20.a) est de l'ordre de $0.17 \mu\text{m}$, alors qu'à 20 mAcm^{-2} (figure III.1.20.b) l'épaisseur est de $0.31 \mu\text{m}$. D'après le profil de ces deux revêtements. On observe que les dépôts à 20 mAcm^{-2} présentent une répartition uniforme des dépôts sur la surface du substrat. Cependant pour le dépôt à 10 mAcm^{-2} , la répartition est moins uniforme.



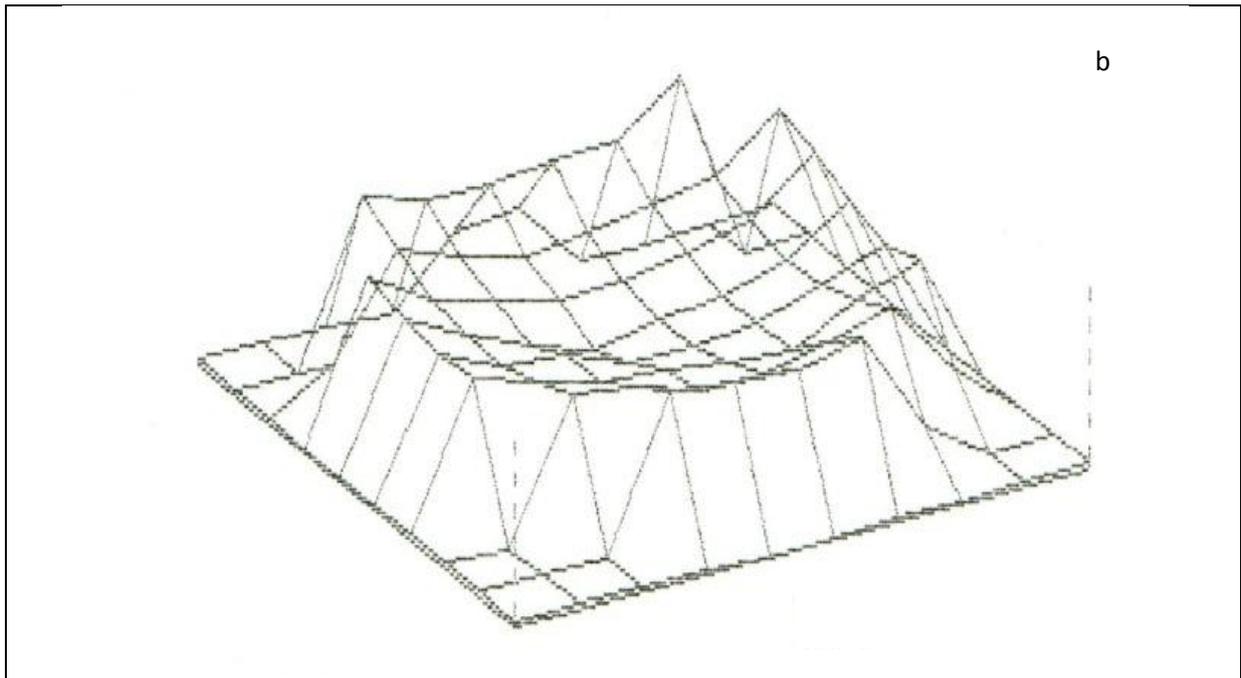


Figure III.1. 20 Profil 3D du revêtement de Zn-Co obtenu à $B=0.0T$ pour : 10 mAcm^{-2} (a) et 20 mAcm^{-2} (b)

Concernant toujours les épaisseurs, d'après la figure III.1.21 ci- dessous, on constate que l'épaisseur des codépôts de Zn-Co dépend de la concentration de l'espèce Co^{2+} en solution. Dès que la teneur en Co^{2+} augmente dans l'électrolyte, l'épaisseur du codépôt de Zn-Co diminue suite à la diminution du rendement de la réaction de l'électrodéposition ainsi qu'à l'augmentation de la compacité des codépôts. Des effets semblables sont relevés sur d'autre étude sur les alliages Zn-Co [196].

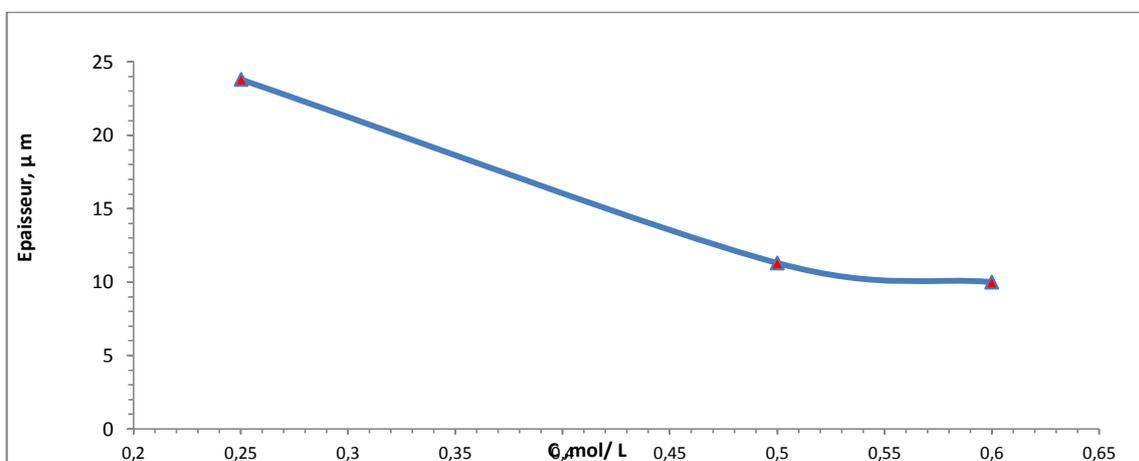


Figure III.1. 21 Effet de la concentration en Co^{2+} sur les épaisseurs des dépôts Zn-Co.

III.1.7 Diffraction X en incidence rasante

Après analyse en mode normal (Brentano) des codépôts de Zn-Co élaborés en absence de champ magnétique, l'analyse de ces codépôts par la diffraction X en mode rasant permet de mettre en évidence les composés en surface et offre des informations sur la structure de ces couches superficielles. Le mode rasant permet de détecter des composés sur une épaisseur de l'ordre de $0.1 \mu\text{m}$. C'est dans ce contexte que la technique a été utilisée. C'est-à-dire pour caractériser les parties surfaciques des revêtements Zn-Co élaborés à une densité de courant de 20 mAcm^{-2} en absence de champ magnétique. La comparaison des deux spectres en incidence classique (Brentano) et en incidence rasante de la figure III.21 semble montrer d'importantes modifications.

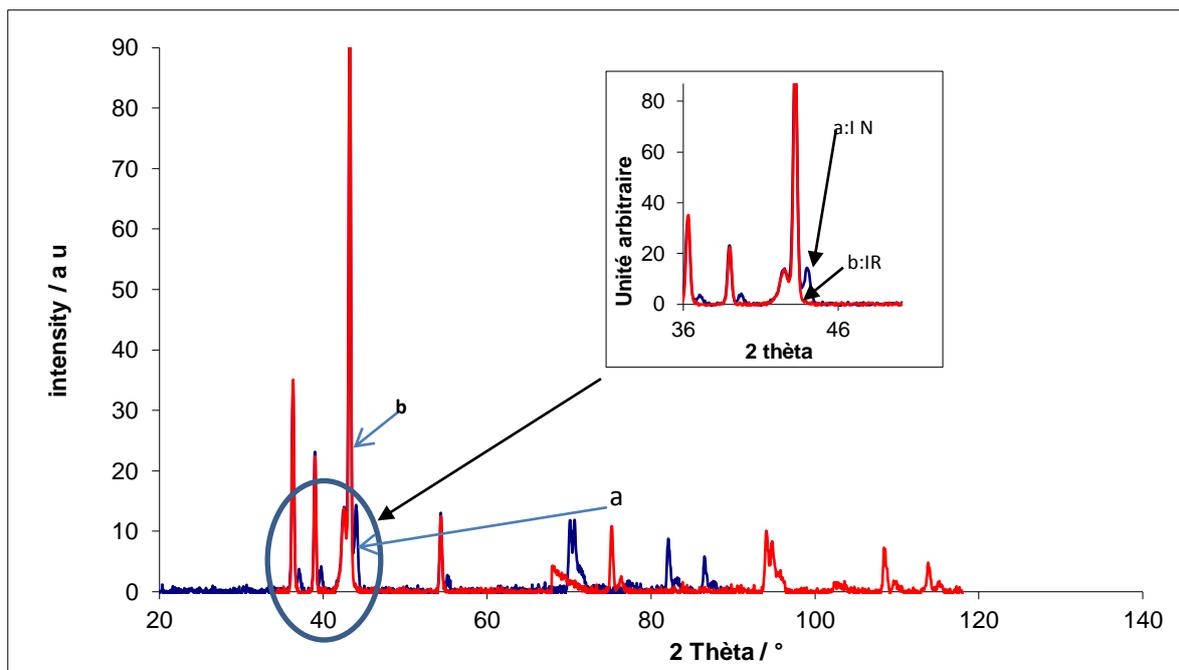


Figure III.1.22 Diffractogramme de codépôt de Zn-Co à $B=0,0\text{T}$ et $J=20 \text{ mAcm}^{-2}$ en incidence normale (a : I.N) et en incidence rasante (b : I.R)

En incidence normale (Brentano) le spectre (a) du codépôt Zn-Co présente un mélange classique de trois phases : Zn_{13}Co , Zn et η aux angles respectifs $2\theta=42,5^\circ$, $2\theta=43,2^\circ$ et à $2\theta=44,2^\circ$ [197]. Lorsque l'on compare le spectre (a) réalisé en incidence normale à celui de (b) réalisé en incidence rasante sur la figure III.1.22, on remarque que l'intensité des pics de zinc situés à $2\theta=36,3^\circ$ et $2\theta=43,2^\circ$ sur le diffractogramme de Zn-Co en incidence rasante augmentent en parallèle, l'intensité des pics aux angles : $2\theta=39^\circ$ et $2\theta=54,3^\circ$ ne présente pas de variation et l'effet le plus marquant réside dans la disparition de la phase η à $2\theta=44,2^\circ$ du spectre. La phase Zn_{13}Co ne subit pas de modification.

En conclusion la DRX en incidence rasante révèle la présence des phases : zinc et $Zn_{13}Co$ à la surface du codépôt d'une part et de la phase zinc déformée (η) à l'interface d'une autre part.

Pour confirmer les résultats obtenus par analyse en incidence rasante d'autres expériences ont été mené sur les codépôts. Donc des codépôts de Zn-Co ont été réalisés à $20 \text{ mAc}m^{-2}$ pour deux durés de temps d'électrolyse différente l'une de 20 mn et l'autre de 120 mn. D'après la figure III.1.23, la comparaison entre les deux diffractogrammes confirme la conclusion établie par l'incidence rasante. D'une part, l'intensité des pics de zinc ainsi que celle de $Zn_{13}Co$ augmentent fortement lorsque l'électrodéposition s'étale sur un intervalle de temps plus grand. D'autre part la phase η subit une légère augmentation.

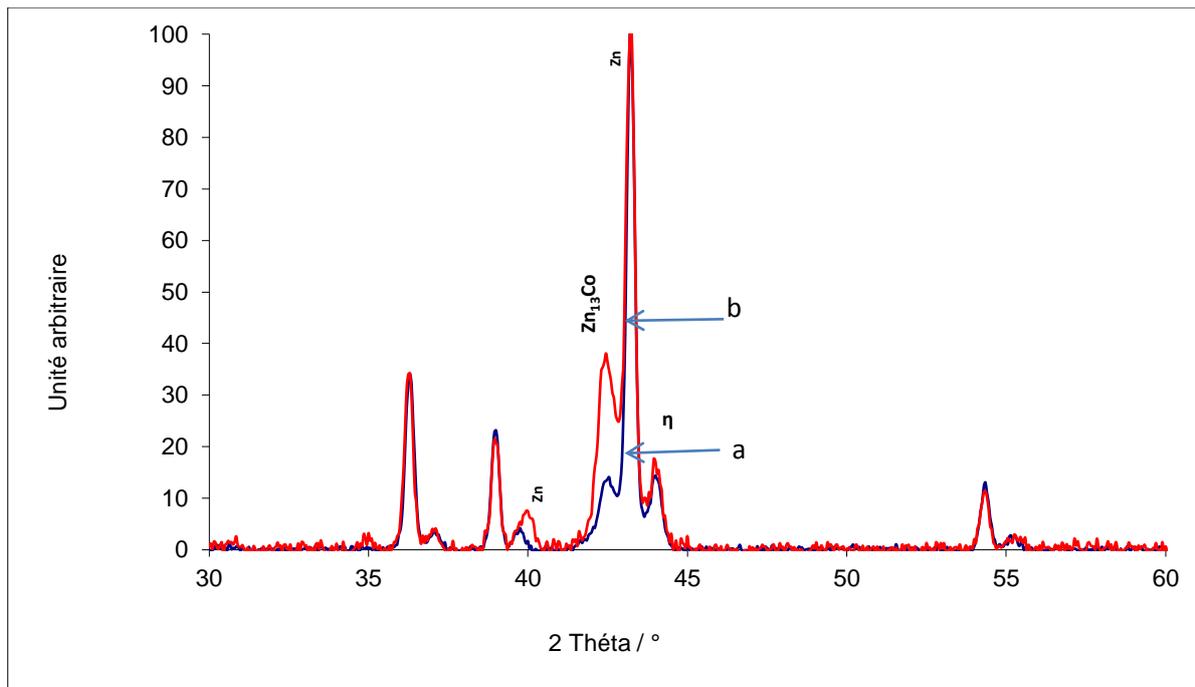


Figure III.1. 23 Diffractogramme de codépôt de Zn-Co à différents temps d'électrolyse :

a : 20mn, b : 120mn.

III.1. 8 Attaque chimique des codépôts de Zn-Co

Toujours pour valider les résultats d'analyse par incidence rasante. Une série d'attaques chimiques a été réalisé sur les revêtements de Zn-Co élaborés à $20 \text{ mAc}m^{-2}$ pendant une durée de 20 mn.

Sur la figure III.1.24, une baisse des intensités de raies relatives au zinc est observée, avec l'élévation de la durée d'exposition du codépôt au milieu agressif. Par contre, en ce qui concerne la phase η aucune modification n'est constatée dans cet intervalle de temps. Pour la phase $Zn_{13}Co$, la diminution de l'intensité de cette phase commence à partir de 960 s.

Toutes ces observations mènent à confirmer les constatations et les résultats apportés par analyse en incidence rasante et donc confirmer que la phase zinc déformée (η) est à l'interface (métal/revêtement) alors que les phases : $Zn_{13}Co$ et le zinc se trouvent à la surface du revêtement.

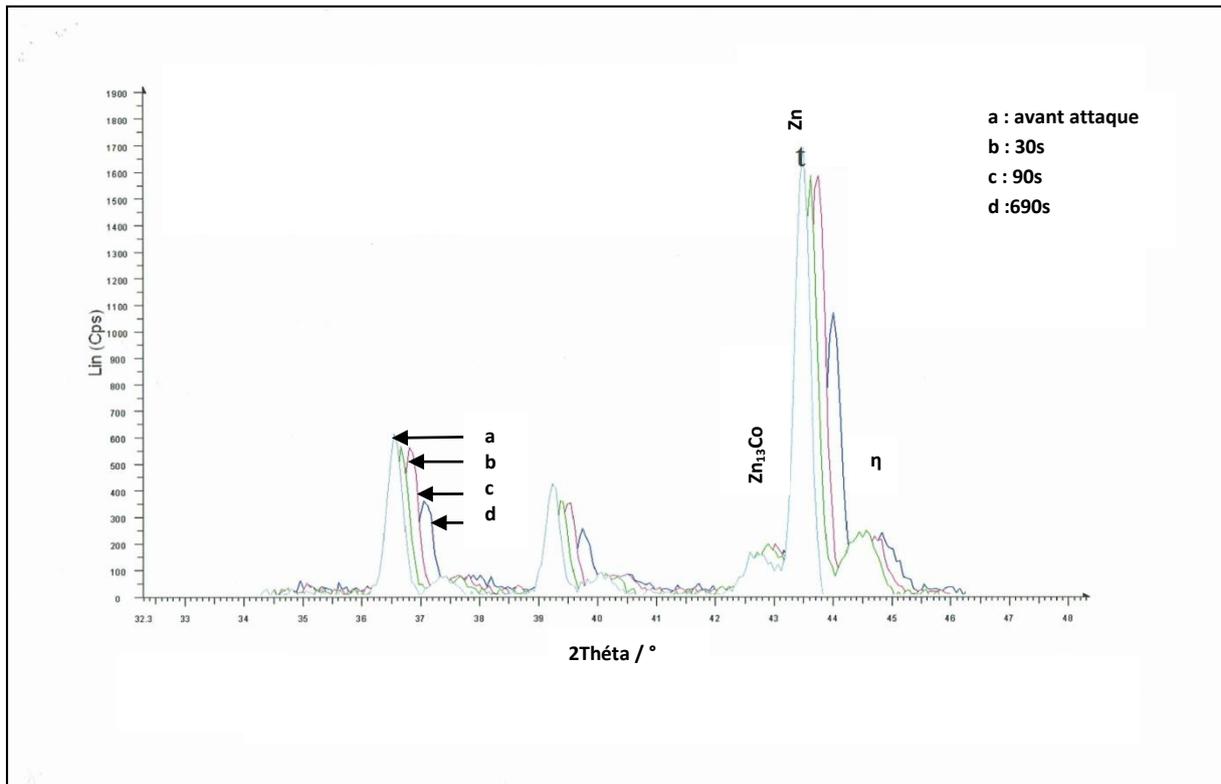


Figure III.1. 24 Diffractogramme de l'attaque chimique du codépôt de Zn-Co à différents temps d'immersion

III.1. 9 Conclusion

L'étude de l'effet du champ magnétique sur l'électrodéposition d'alliages binaire de Zn-Co par microscope électronique à balayage montre une influence remarquable sur la morphologie des dépôts. En effet, la réduction de la taille des grains est une conséquence directe de la modification des vitesses relatives d'électrodéposition.

II.1. 10 Comportement anticorrosif des codépôts Zn-Co

III.1. 10.1 Conditions expérimentales

Les codépôts de Zn-Co élaborés en présence et en absence de champ magnétique sont exposés à une solution NaCl à 3%, à température ambiante. Pour la réalisation de cette étude le même montage de cellule est utilisé que lors de l'électrodéposition de Zn-Co mais cette fois-ci sans placé le système entre les entre fer du champ magnétique. Une étude électrochimique est entreprise. Des courbes de potentiel libre ainsi que des courbes de polarisation sont tracées.

III.1. 10. 2 Etude électrochimique stationnaire

La complexité du processus de corrosion peut être mise en évidence par la mesure du potentiel d'électrode. Un suivi de l'évolution du potentiel d'un échantillon en fonction du temps d'immersion, reflète les changements qui peuvent se produire sur l'électrode (formation, détachement de produits de corrosion...). Sur les figures III.1.25 et III.1.26 sont présentées l'évaluation du potentiel E en fonction du temps avec et sans champ magnétique.

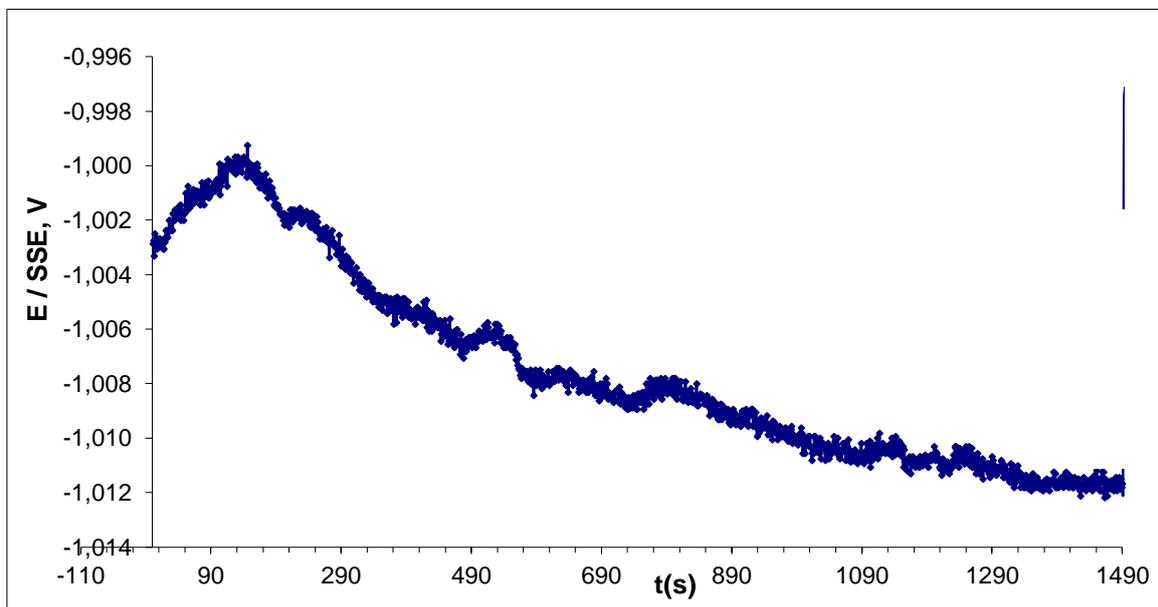


Figure III.1. 25 Courbe de potentiel libre de codépôt de Zn-Co à $J=20 \text{ mAcm}^{-2}$ $B=0,0\text{T}$ dans NaCl 3%

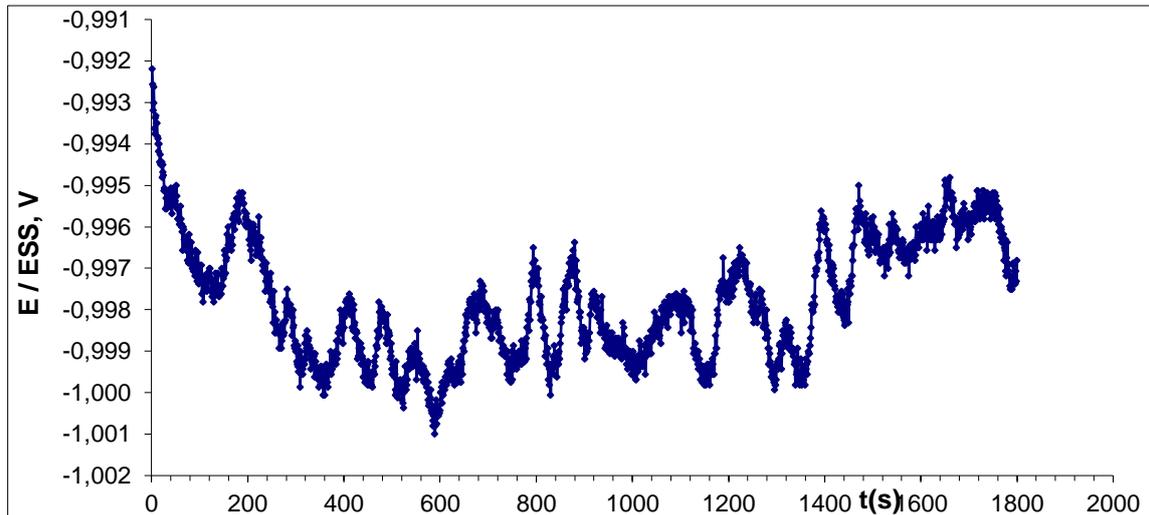


Figure III.1. 26 Courbe de potentiel libre de codépôt de Zn-Co à $J=20 \text{ mAcm}^{-2}$ $B=0,5\text{T}$ dans NaCl

Lors de l'immersion des codépôts Zn-Co dans une solution de chlorure de sodium, le potentiel prend une valeur de -1020 mV/ESS puis diminue pour se stabiliser à une valeur de potentiel de -1011 mV/ESS . La présence du champ magnétique déplace le potentiel à une valeur de -992 mV/ESS pour atteindre un palier de stabilité -998 mV/ESS . Le suivi du potentiel en fonction du temps donne une première indication sur le comportement des revêtements en situation de corrosion. Ainsi, pour les codépôts réalisés en présence de B , le potentiel s'anoblit et par conséquent le codépôt devient moins actif : c'est-à-dire moins corrosif.

Et pour une meilleure évaluation du pouvoir anti corrosif, les courbes courant-potentiel (figure III.1.27) sont traitées en milieu 3% NaCl.

Dans un premier temps en absence de champ magnétique, on constate une transition de l'état actif vers l'état passif à une valeur de potentiel -259 mV/ESS au-delà de cette valeur, la couche passive croît sur la surface et la densité de courant chute pour atteindre des valeurs qui voisinent $10^{-4} \text{ mAcm}^{-2}$ et par conséquent la vitesse de la corrosion devient très faible.

En présence de champ magnétique, les courbes ont la même allure. Ainsi pour des potentiels inférieurs à -50 mV/ESS , on observe sur la courbe III.1.27 une réaction de réduction. Cette réaction correspond à la formation de couche protectrice. En présence de champ, pour une induction magnétique égale à 1.0T , les courants de réduction sont importants par contre pour une induction de 0.5T et en absence de champ magnétique, les courants sont moins importants. D'après ces résultats, l'application du champ magnétique active la déposition de cette couche protectrice, puisque celle-ci se forme plus vite en présence de champ d'intensité $1,0\text{T}$.

A partir du potentiel ϕ_D (-113 mV/ESS) commence la dissolution de l'alliage Zn-Co. C'est-à-dire : la partie active de la dissolution anodique de l'alliage que nous avons réalisée et qui s'étale entre -113 mV/ESS jusqu'à -600 mV/ESS . On remarque que les codépôts obtenus en

présence de champ magnétique se dissolvent plus difficilement que ceux réalisés en absence de champ magnétique. En plus, on remarque aussi que la passivation de ces codépôts se fait plus facilement puisque sur la figure III.1.27, la passivation s'effectue avant celle de la courbe caractéristique des codépôts élaborés en absence de champ magnétique. Ce qui prouve bien que les dépôts obtenus en présence d'induction magnétique sont plus résistant à la corrosion.

Aussi il est à noter que la différence dans les valeurs de potentiel est due à la différence dans la structure ainsi que dans la taille des grains du revêtement [80, 191,198]. Ceci permet d'expliquer la différence de comportement à la corrosion de dépôt de Zn-Co de nature chimique identique mais de morphologie différente. Il est maintenant évident que la morphologie du dépôt est un facteur important qui conditionne le comportement à la corrosion.

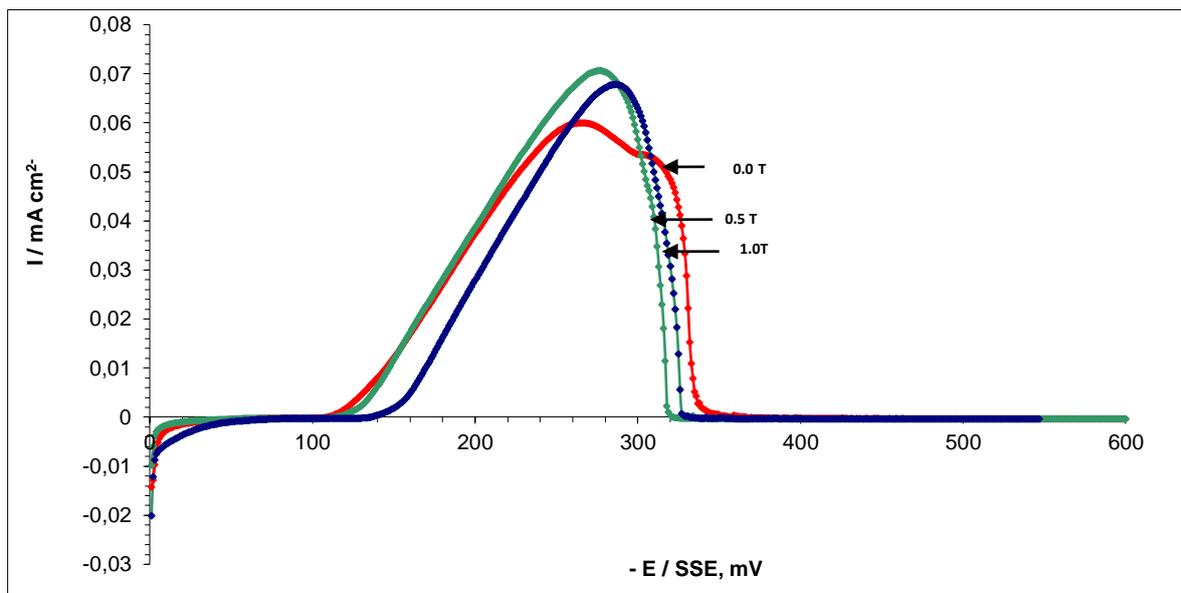


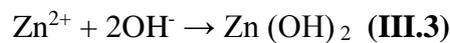
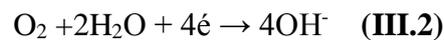
Figure III.1. 27 Courbes de polarisation de codépôts de Zn-Co (0,25 M en Zn^{2+}) $J=20 \text{ mAcm}^{-2}$ à différentes amplitudes de champ magnétique dans une solution de NaCl à 3%

III.1. 10 .3 Discussion des résultats de Corrosion

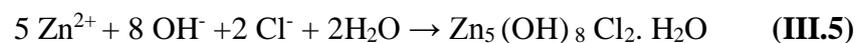
Notre étude dévoile l'action du champ magnétique sur le pouvoir anticorrosif de l'alliage binaire Zn-Co élaboré. Ainsi donc, après étude du comportement de l'alliage en milieu agressif à une concentration de 3% en NaCl. Les résultats montrent que les codépôts obtenus sous induction magnétique nécessitent de grandes surtensions pour se dissoudre et présente une passivation avancé comparés à ceux obtenus sans présence de champ magnétique. Et par conséquent exhibe une meilleure résistance à la corrosion. Aussi, ces codépôts ont la caractéristique de présenter une granulation fine. Par ailleurs ceux obtenus en absence de champ magnétique ont des grains plus gros et présentent une résistance à la corrosion moindre. Par conséquent la morphologie : la taille des grains d'une part et la structure:

entassement et compacité d'autre part semblent être parmi les facteurs responsables de l'accroissement surtout de la vitesse de formation de couches passives. Également la formation de la couche protectrice semble être responsable de la meilleure tenue de ces codépôts à la corrosion.

De nombreuses recherches sont en accord avec ces résultats [127, 191,194]. Dans les alliages de Zn-Co avec différentes morphologies (porosités), déposé à partir d'un certain nombre d'électrolytes sont responsables de la résistance des revêtements à la corrosion. C'est ainsi que M. HEYDARI, montre que les revêtements de Zn-Co composé d'une seule phase (η), avec des grains de petites taille, présente une grande résistance à la corrosion par rapport aux revêtements avec des grains grossiers [191]. Des résultats similaires ont été observés par YOUSSEF et al suite à leur investigation sur le zinc et le cobalt pur [80]. CHANDRASEKAR M.S montre que la structure fine des dépôts et leurs compacités sont responsables de l'amélioration de la résistance à la corrosion [193]. Dans une autre étude PEDRO DE LIMA exploite la DRX pour analyser les produits de la corrosion dans le but éclaircir le mécanisme de la corrosion des alliages Zn-Co [199]. L'analyse DRX montre la présence d'espèces peut soluble couvrant la surface des dépôts. M. HEYDARI et al énoncent que deux stades de passivation sont observés lorsque les codépôts sont exposés à une solution NaCl à 3%. Ceci est une indication de la formation de couches protectrices [191, 194, 199]. Et le mécanisme de formation de couches de passivation se fait comme suit. Le zinc, métal moins noble se dissout préférentiellement [199] :



Ainsi, le film passif formé est un mélange complexe de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et de ZnO qui couvre la surface du revêtement corrodé où la densité de courant est indépendante du potentiel. La présence de cobalt dans l'alliage active la dissolution du zinc dans la solution de NaCl et par conséquent conduit à la formation d'une couche protectrice de zinc hydroxy chloride (ZHC) suite à sa réaction avec les ions chlorure de NaCl selon la réaction ci-dessous :



Le ZHC assure la protection du revêtement car il est caractérisé par un produit de solubilité très faible [196,197].

Il est maintenant évident que tous ces facteurs conditionnent le comportement de ces revêtements vis-à-vis de la corrosion.

III.1. 10 .4 Conclusion

Les revêtements de Zn-Co exposés au milieu agressif 3% : ont une bonne résistance à la corrosion. En effet la résistance à la corrosion est due à la présence de couche superficielle amorphe de zinc hydroxy chloride de formule $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$. Cette couche est le produit de la dissolution préférentielle du zinc qui à son tour forme une couche protectrice empêchant la dissolution du dépôt. Aussi, en présence du champ magnétique, la résistance à la corrosion subit une nette amélioration suite à la structure fine des grains et à la compacité des dépôts.

III.2 Electrodeposition de l'alliage Zn-Ni sous champ magnétique

III.2.1 Introduction

L'alliage Zn-Ni est largement utilisé en industrie de l'automobile et la décoration. Sa nature physique paramagnétique permet de choisir une solution électrolyte qui contient du zinc et du nickel comme espèces électroactives.

Dans ce chapitre la solution de travail à base de : $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, Na_2SO_4 et H_3BO_3 permet d'avoir des dépôts de Zn-Ni. Les mêmes expériences que celles du chapitre précédent sont réalisées en appliquant un champ magnétique. Sans changer le protocole.

Ce chapitre présente nos mesures et nos analyses des codépôts de Zn-Ni élaborés à partir de l'électrolyte acide (pH=2) de composition : 0,1 M $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,1 M $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,3M Na_2SO_4 , 0,2M H_3BO_3 . Une partie de ce chapitre décrit l'étude stationnaire de l'électrodeposition en présence et en absence de l'induction magnétique. La structure et la morphologie de ces codépôts sont considérées dans une deuxième partie où sont de nouveau décrits les effets de courant et de l'induction magnétique.

III.2.2 Etude stationnaire

III.2.2.1 Effet de la densité de courant

La Figure III.2.1 montre l'allure de la courbe chronopotentiométrique obtenu pour un codépôt Zn-Ni réalisé sur un substrat de titane oxydé avec H_2O_2 à des densités de courant cathodique dans un intervalle de 5 mAcm^{-2} à 20 mAcm^{-2} . En général, les courbes présentent le même aspect.

Chaque courbe débute par une chute de potentiel puis une augmentation pour atteindre une valeur stationnaire sous l'effet de la nucléation et l'élévation du nombre de germes donc de la surface du dépôt. La stabilisation des tensions reflète la présence de régime de diffusion des

espèces où les ions Zn^{2+} diffuse davantage favorisant à la fois la formation de nouvelles phases de Zn-Ni et la formation d'un dépôt uniforme. Avec l'augmentation des densités de courant imposées de 5 mAcm^{-2} , 10 mAcm^{-2} , 15 mAcm^{-2} à 20 mAcm^{-2} , une augmentation des valeurs de potentiel de réduction est constatée suite à l'augmentation du nombre de sites de nucléation.

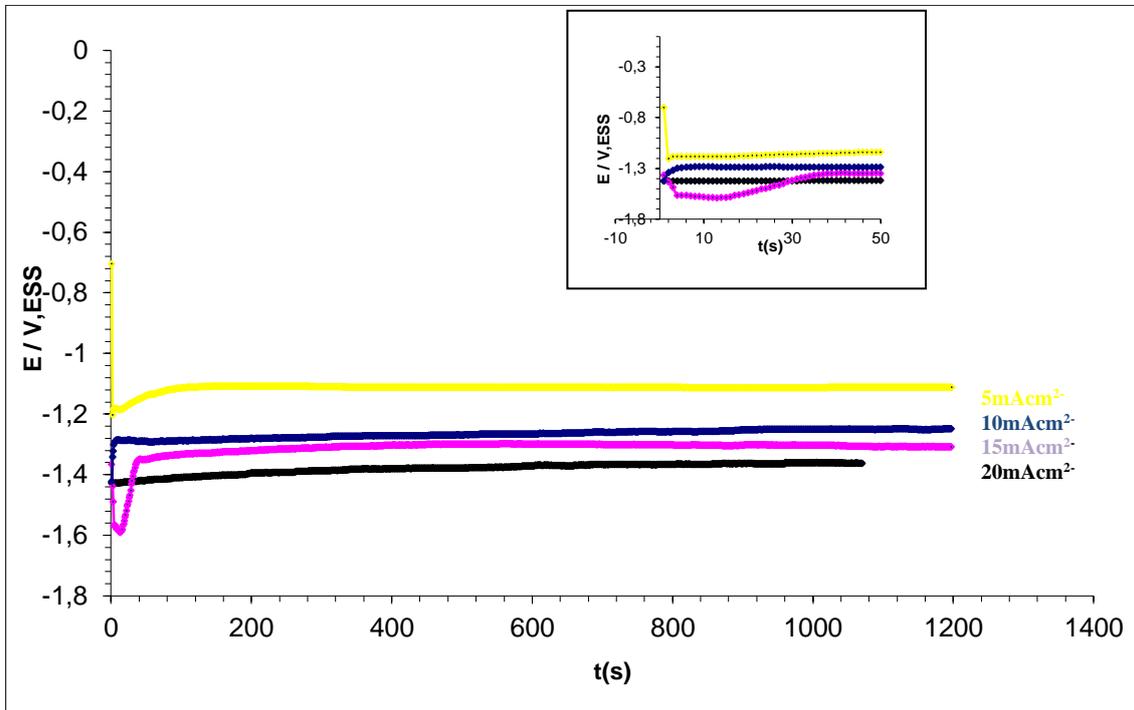


Figure III.2.1 Courbes chronopotentiométriques des codépôts de Zn-Ni à $B = 0 \text{ T}$ pour différentes densités de courant

III.2.2.2 Effets du champ magnétique

Pour évaluer le comportement des codépôts de Zn-Ni sous l'influence d'une induction magnétique, une simple observation et interprétation des courbes potentiel- temps enregistré en mode galvanostatique à différentes intensité de champ magnétique peut nous illuminer.

D'après les courbes des figures III.2.2-4, il est clair que l'augmentation du champ magnétique B provoque une augmentation des potentiels cathodiques. Cette augmentation résulte de la croissance de la surface active (croissance des sites de nucléation) suite à l'augmentation de déplacement des espèces électroactives sous l'effet de la convection généré par le champ magnétique en plus de la convection naturel. Ces modifications sont accompagnées par un dégagement gazeux d'hydrogène à l'électrode de travail (cette réaction est directement observée).

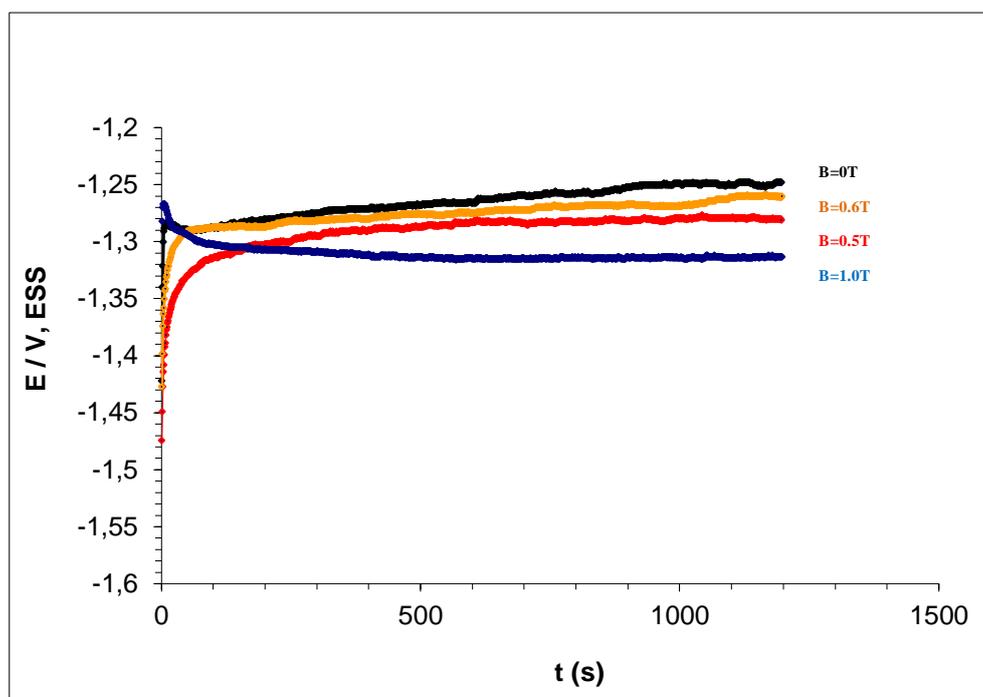


Figure III.2.2 Courbes chronopotentiometriques du dépôt de l'alliage Zn-Ni à $J=10 \text{ mAcm}^{-2}$ pour différentes amplitudes de champ

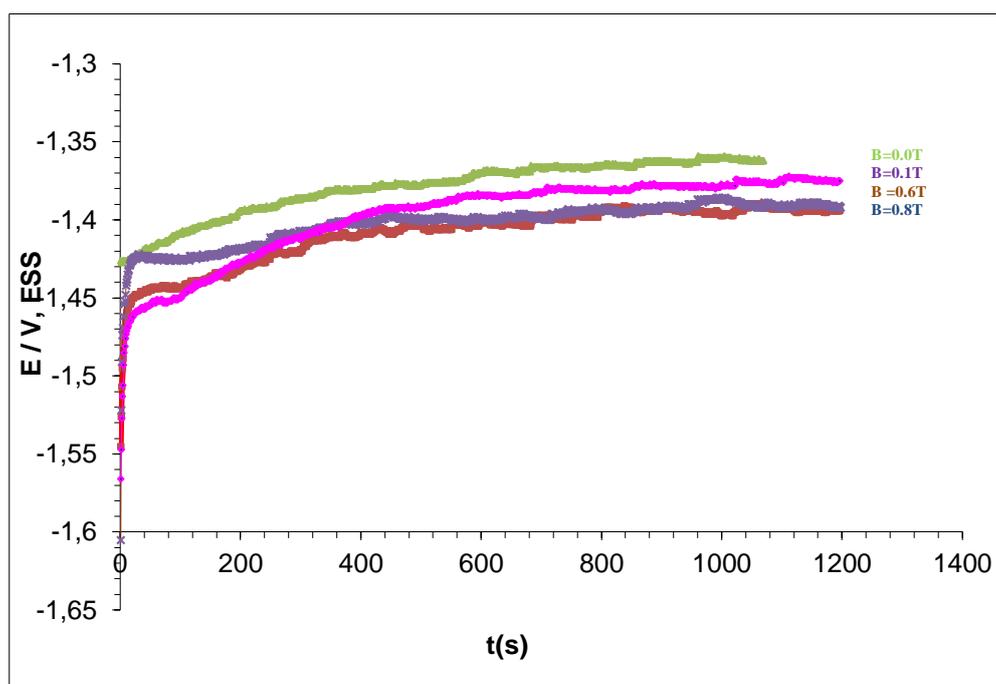


Figure III.2.3 Courbes chronopotentiometriques du codépôt de l'alliage Zn-Ni à $J=20 \text{ mAcm}^{-2}$ pour différentes amplitudes de champ

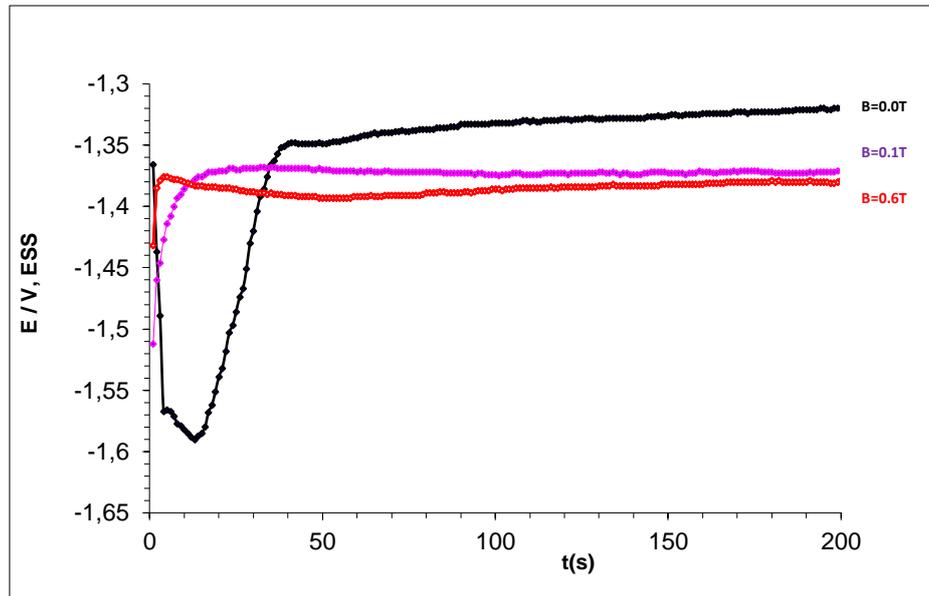


Figure III.2.4 Courbes chronopotentiometriques des codépôts Zn-Ni à $J=15 \text{ mAcm}^{-2}$ pour différentes amplitudes de champ

III.2.3 Étude structurale

Généralement, Lors de l'élaboration des dépôts par voie électrochimique, la structure de ces derniers dépend des paramètres de l'électrodéposition entre autre : de la nature de l'électrolyte, des agents d'addition, des paramètres d'électrodéposition..... etc). Ces paramètres comment modifient-ils les processus d'électrocristallisation?

L'étude structurale apporte des réponses à cette question et à un certains nombres de questions qui se posent : orientation cristallographique, identification des phases, présence de défauts.

Pour cette étude les dépôts sont réalisés en mode intensiostatique par imposition de diverses valeurs de densité de courant pendant 20 mn sur une électrode en titane oxydé, préalablement polie. L'électrode est orientée vers le haut.

III.2.3.1 Effet de la densité de courant sur la texture des dépôts

La figure III.2.5 donne l'allure de la courbe du diffractogramme correspondant à une codéposition à 5 mAcm^{-2} . Les différentes raies observées sont attribuées à deux phases l'une de structure hexagonale et l'autre de structure cubique. La raie indexée (002) qui se situe à $2\theta=36,3$ est caractéristique de la phase zinc de structure hexagonale. C'elle qui se situe à $2\theta=37,3$ est dû à la réflexion de la phase $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}(\gamma)$ de structure cubique indexée (321). A $2\theta=43, 2$, la raie de zinc indexée (101) présente la plus grande amplitude et se dégage nettement des autres raies.

Lorsque l'on augmente la densité de courant (10 mAcm^{-2} , 15 mAcm^{-2} et 20 mAcm^{-2}), la texture des codépôts est modifiée III.2.5. On observe l'apparition surprenante d'une nouvelle raie à l'angle $2\theta=43^\circ.25$ caractéristique de la phase Ni-Zn de structure trigonale en plus des deux phases existantes dans la structure lors de la réalisation de la codéposition à 5 mAcm^{-2} .

De plus un élargissement des pics indexés (101) et (321) caractéristique de la phase zinc, de la phase $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}(\gamma)$ sont observés accompagnés d'un léger déplacement 2θ des pics vers la gauche avec l'élévation des densités de courant.

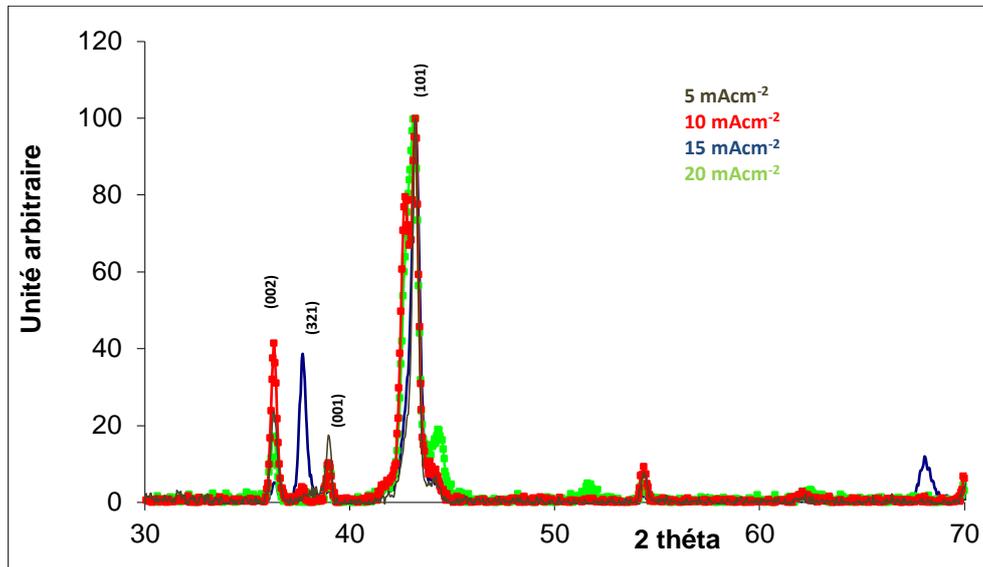


Figure III.2.5 Diffractogramme de dépôts de Zn-Ni à $B=0.0\text{T}$ pour différentes densités de courant

III.2.3.2 Effet de la densité de courant sur les paramètres de maille

L'exploitation des analyses de la diffraction aux rayons X des revêtements Zn-Ni notamment la détermination des paramètres de maille révèle que la variation de la densité de courant cathodique lors de l'électrodéposition affecte considérablement la structure des codépôts. Ainsi les dépôts obtenus à 5 mAcm^{-2} présentent une structure mixte de la phase zinc et de la phase $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}(\gamma)$. A travers les paramètres de maille de la phase zinc résumés dans le tableau III.2.1, le paramètre c de cette phase présente une diminution accompagnée d'une légère augmentation dans le paramètre a lorsque les densités de courant augmentent.

Tableau III.2.1 : Paramètres de maille de la phase zinc

B (T)	J (mAcm^{-2})	c (c théorique = 4.9470)	a (a théorique=2,6651)
-------	--------------------------	--------------------------	------------------------

		Å)	Å)
0	5	4.9614	2,6694
0	10	4.9593	2,6738
0	20	4.9470	2,6749

Ceux-ci est du probablement à l'insertion du Nickel dans le système polycristallin du zinc provoquant la déformation dans le réseau hexagonale. En effet cette phase déformée ainsi obtenue produit la diminution du paramètre de mail c et la légère augmentation du paramètre a . Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [153]. Les dépôts obtenus à des densités de courant de 10 mAcm^{-2} , 15 mAcm^{-2} et 20 mAcm^{-2} , présentent en plus de la phase zinc et de la phase $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ la phase β . La présence de cette nouvelle phase s'explique par l'augmentation de la concentration du nickel, et la diminution du zinc. Ainsi l'insertion du nickel dans le système polycristallin du zinc engendre une déformation (désordre) avec l'élévation des densités de courant et les pics deviennent de plus en plus larges suggérant la présence de très petits cristaux.

III.2.3.3 Effet du champ magnétique sur la texture des dépôts

Les codépôts zinc nickel sont toujours réalisés en mode intensiostatique à une densité de courant de 20 mAcm^{-2} .

Les diffractogrammes des différents dépôts de Zn-Ni en fonction du champ magnétique réalisés dans un intervalle d'angle 2θ allant entre 30° et 60° sont représentés sur la figure III.2.6. Ces mesures montrent que pour toute amplitude appliquée, les dépôts cristallisent pour former les trois mêmes pics. Ainsi, le champ magnétique n'a pas d'effet sur la composition des phases.

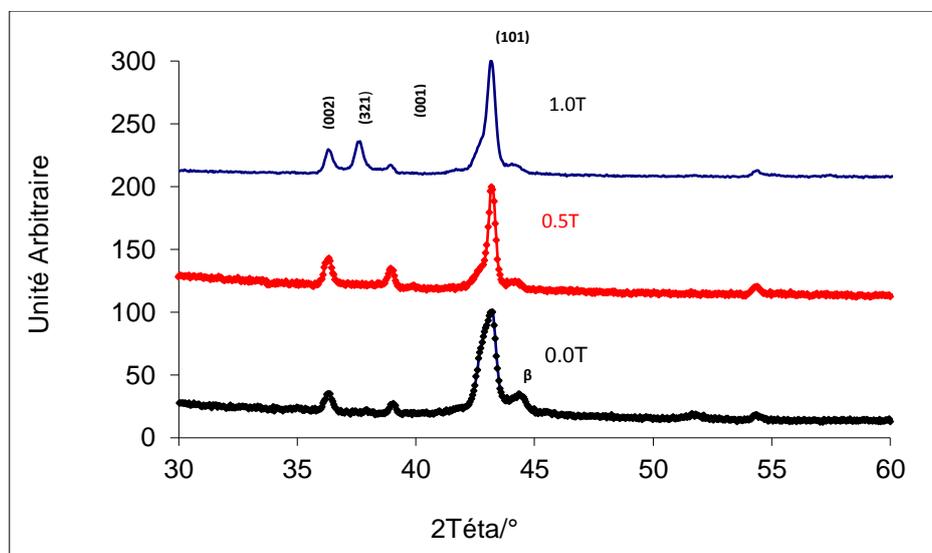


Figure III.2.6 Diffractogramme de codépôts de Zn-Ni à $J=20 \text{ mAcm}^{-2}$ pour différentes intensités de champ magnétique

A champ magnétique nul, Les phases zinc, β , γ coexistent. Le pic situé à $2\theta=43^\circ.2$ illustrant le plan (101) de la phase zinc qui prédomine indiquant un dépôt fortement texturé. A $2\theta = 43^\circ,25$, le pic caractéristique de la phase β (Ni-Zn) du codépôt est identifié, et à $2\theta = 37,9^\circ$ c'est le pic représentant le codépôt sous la forme de phase γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) que l'on retrouve.

Sur la figure III.2.6, il est clair que l'intensité du pic correspondant à Zn situé à $2\theta = 43^\circ,2$ augmente en présence d'un champ magnétique. Les autres pics correspondant à Zn situés à $2\theta = 36^\circ,28$ (002) et $2\theta = 39^\circ$ (100) sont aussi affectés par la présence du champ magnétique, cependant ces deux pics subissent un déplacement 2θ vers la gauche. Ce déplacement peut être expliqué par l'insertion du Ni dans le réseau cristallin du Zn. Un comportement similaire a été observé par Laila Rabah et al lors de l'électrodéposition du codépôt Co-Fe sous induction magnétique [168]. Toujours sur la même figure, pour l'intensité de champ magnétique de 1T, on constate l'augmentation de l'intensité du pic à l'angle $2\theta = 37^\circ,7$ de la phase $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (γ) orientée (321). Cela est dû probablement à la présence de quantité de nickel dans les dépôts. Certains auteurs justifient la présence de cette phase avec de faible quantité de nickel suite à la substitution d'atome de nickel par des atomes de zinc dans le réseau cristallin de la phase γ [153]. En parallèle lorsque l'amplitude du champ magnétique augmente, la phase β à $2\theta = 43^\circ,4$ diminue. Dans ces conditions, on suppose que cette phase est moins présente dans les dépôts.

Pour la faible densité de courant ($J=5\text{mAcm}^{-2}$), en présence et en absence d'induction magnétique, on observe sur la figure III.2.7 un mélange de deux phases: zinc et γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$). Le zinc avec une orientation préférentielle (101) et la phase γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) avec une orientation (330) au lieu de (321) observé pour : $J=20\text{mAcm}^{-2}$. On constate aussi, l'absence de la phase tétragonale β (NiZn) sur le diffractogramme. Avec l'évolution de B, l'intensité de la phase γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) diminue.

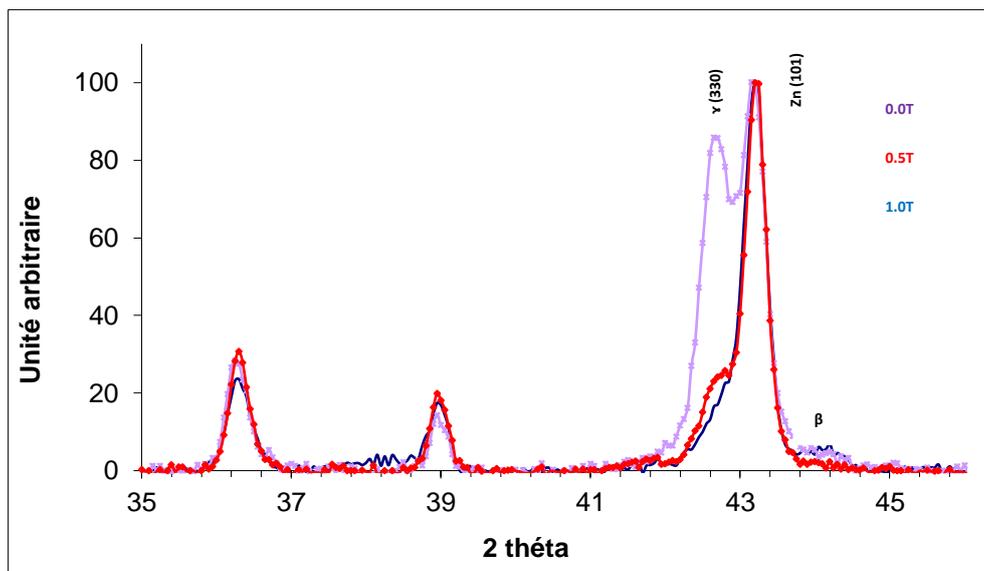


Figure III.2.7 Diffractogramme de codépôt de ZnNi à $J=5\text{mAcm}^{-2}$ pour différentes intensités de champ magnétique

En effet la force magnétohydrodynamique (MHD) est responsable de la variation de l'intensité des pics en présence de l'induction magnétique. Lorsque cette dernière augmente, le courant partiel de dégagement d'hydrogène augmente aussi engendrant une présence plus importante des espèces adsorbées telle que H_{ads} , $Ni(OH)_2$ favorisant une croissance préférentielle.

III.2.3.4 Etude de la texture des codépôts

L'analyse des diffractogrammes obtenus, montre que le courant à un effet remarquable sur la texture des alliages de Zn-Ni. Ainsi dans le but de suivre l'évolution de la composition des codépôts en phases. Des tableaux d'intensités relatives des raies de diffraction en fonction de ces variables ont été établis.

Les tableaux III.2.2-4 montrent le comportement des différentes phases lorsqu'on applique différentes densités de courant cathodiques

Tableau III.2.2 Evolution de la phase γ (321) sous l'effet de la densité de courant

Densité de courant (mAcm ⁻²)	Unité arbitraire (ua)	2 θ (°)
5	0	37.7
10	3.04	37.7
15	38.68	37.7
20	2.06	37.7

Tableau III.2.3 Evolution de la phase Zn (101) sous l'effet de la densité de courant

Densité de courant (mAcm ⁻²)	Unité arbitraire (ua)	2 θ (°)
5	100	43.2
10	100	43.2
15	100	43.2

Tableau III.2.4 Evolution de la phase Zn (002) sous l'effet de la densité de courant

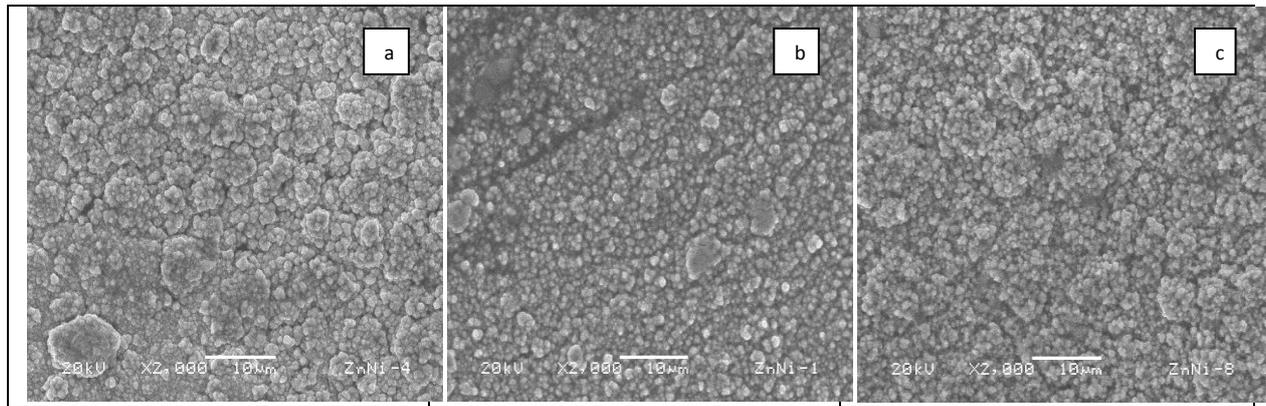
Densité de courant (mAcm ⁻²)	Unité arbitraire (ua)	2θ(°)
5	23.60	36,3
10	41.51	36,3
15	5.13	36,3
20	19.14	36,3

III.2.4 Etude morphologique

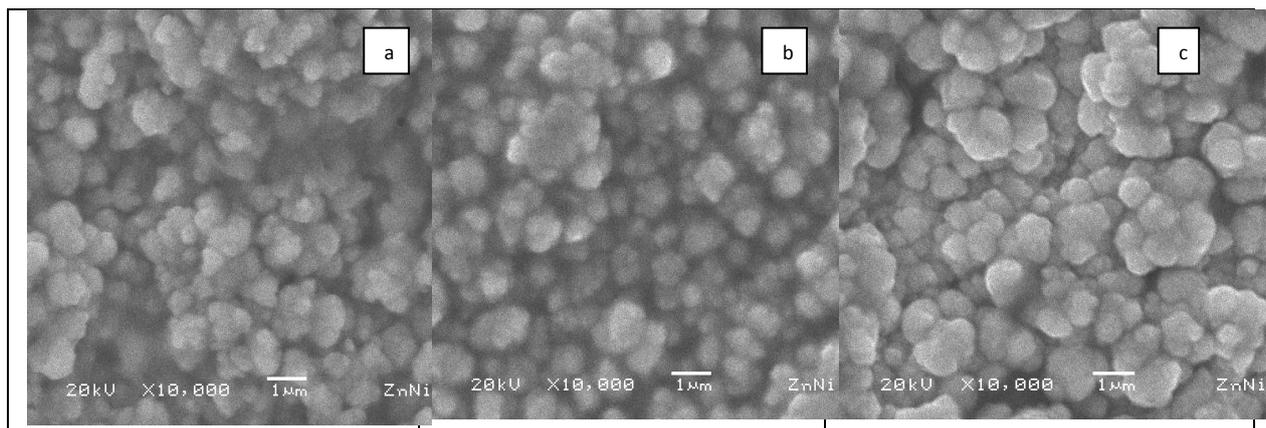
En présence ou en absence d'induction magnétique, l'analyse à la diffraction X a montré que la (cristallisation) texture des codépôts dépend énormément des conditions d'électrolyse. D'où l'intérêt d'étudier la morphologie des codépôts et de suivre leur évolution dans ces conditions.

III.2.4.1 Effet de la densité de courant

Une analyse visuelle des codépôts de Zn-Ni élaborés à partir de solutions électrolytiques aqueuses sur une électrode en titane oxydée, montre que le film brillant, de couleur gris, compact et homogène couvre totalement la surface. Afin d'étudier la morphologie de ces films, des examens par microscopie électronique à balayage sont réalisés. Les images de la figure III.2.8 montrent l'effet de la densité de courant (5 mAcm⁻², 10 mAcm⁻² et 20 mAcm⁻²) sur la morphologie des dépôts. Le premier aspect relevé sur toutes les images c'est que la forme des grains est identique partout mais de tailles irrégulière. A 5 mAcm⁻² des particules granulaires de taille de 0.5µm à 1µm sont déposés (figure III.2.8 c). Avec l'augmentation de la densité de courant à 10 mAcm⁻², on décèle la présence de petites particules sphériques mais ces petites particules s'agglomèrent pour donner des domaines de 5 µm de taille et plus. Lorsque les courants imposés augmentent, le volume déposé par unité de temps augmente ; ce qui veut dire que le nombre de grains doit augmenter aussi. Les agrégats recouvrent moins d'espace, il est nécessaire que les grains se répartissent en deux couches. Ce qui veut dire que pour une élévation dans les densités de courants imposés, une croissance en 3D est privilégiée.



(1)



(2)

Figure III.2.8 Image de microscopie à balayage des alliages Zn-Ni à différentes densités de courant: 5mAcm^{-2} (a), 10mAcm^{-2} (b), 20mAcm^{-2} (c). Agrandissement :2000 (1) et Agrandissement :10000 (2)

III.2.4.2 Effet du champ

Afin d'évaluer l'influence de champ magnétique parallèle à l'électrode de travail sur la morphologie de dépôts Zn-Ni, des analyses au Microscope électronique à balayage (MEB) sont réalisés. Les observations relevées sur la figure III.2.9 montrent que l'aspect de la surface est le même en présence et en absence de champ magnétique : la présence toujours de petites particules sphériques qui s'agglomèrent pour former des domaines indiquant que le modèle de nucléation et de croissance est le même partout. Cependant, en présence d'induction magnétique, un net effet sur la taille des grains est décelé. En effet la taille des grains diminue, variant dans un domaine allant de $0,5\ \mu\text{m}$ à $2\ \mu\text{m}$. Et par conséquent, la surface devient plus compacte et uniforme. Cette diminution dans la taille des grains peut être attribué au fait que la vitesse de croissance des cristaux dépasse la vitesse de nucléation. Le champ magnétique perturbe la croissance des grains.

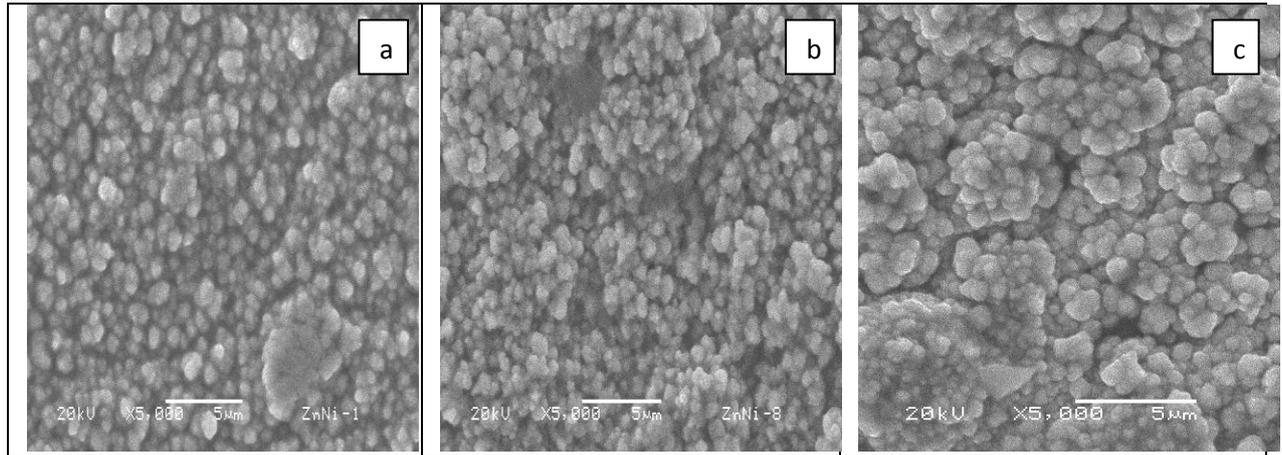


Figure III.2.9 Image de microscopie à balayage des alliages Zn-Ni électrodéposés à $J = 20 \text{ mAcm}^{-2}$ et pour différentes amplitudes de champ magnétique : 0,0T (a), 0,5T(b), 1,0T(c)

III.2.5 Discussion des résultats

A champ nul, les résultats de l'étude de l'électrodéposition de Zn-Ni réalisée en mode intensiostatique montrent l'effet de la densité de courant sur le processus. Cet effet implique une augmentation de la surtension lors de l'électrodéposition de Zn-Ni avec l'augmentation de la densité de courant. En effet, cette augmentation de surtension reflète la création d'avantage de centre de nucléation, donc la déposition de quantité plus importante de zinc accompagnée d'une élévation de l'intensité de dégagement d'hydrogène. Aussi cet effet peut être expliqué par la déposition anormale de Zn-Ni. Le zinc, métal moins noble se dépose préférentiellement pendant l'électrodéposition de ce codépôt. L'élargissement des courbes $E_f(t)$ dès les premiers instants de l'électrodéposition indique probablement la formation d'espèces intermédiaires mixtes de $\text{Zn-Ni}_{\text{ads}}$ du fait de la présence des espèces électroactives à la même concentration. Ce résultat est analogue aux résultats obtenus par d'autres études sur l'influence du courant lors de l'électrodéposition de Zn-Ni [200, 31, 20]. D'après ces investigations l'électrodéposition du codépôt Zn-Ni est une codéposition anormale, la formation de composés intermédiaires favorise le dépôt de zinc et inhibe la déposition de Ni en bloquant la surface active.

Une étude complémentaire de structure par DRX a été effectuée sur ces dépôts. Les résultats des spectres DRX obtenus à différentes densités de courant, semblent être en parfaite accord avec ceux issus de l'étude électrochimique. En effet, les dépôts élaborés à des densités de courant de 10 mAcm^{-2} , 15 mAcm^{-2} et 20 mAcm^{-2} sont marqués par la présence de trois phases qui coexistent, les phases : zinc, β , γ . Alors qu'à 5 mAcm^{-2} de densité, on note l'absence de la phase β . La texture des revêtements dépend largement des conditions d'élaboration et particulièrement celle-ci serait directement liée à la densité de courant. De nombreux travaux relatifs aux dépôts de Zn-Ni obtenus avec des électrolytes acides à base de sulfate ou de chlorure rapportent une structure marquée par la présence de la phase γ et de la phase zinc

[50, 153,200]. L'observation des transitoires suggère des phénomènes d'adsorption intervenant à de faibles densité de courant au début des courbes pour les dépôts réalisés.

D'une autre part, lors de l'application d'un champ magnétique, une évolution progressive de la composition de phase est observée ainsi qu'une action sur la taille des grains. Globalement, l'augmentation du champ magnétique favorise l'apparition de la raie de zinc d'orientation préférentielle (101), de la phase γ (NiZn_{21}) avec une orientation (321) ainsi que la phase β (NiZn) pour les codépôts élaborés à des densités de courant élevées. Par contre pour les dépôts élaborés à $J=5 \text{ mAcm}^{-2}$, on constate l'apparition de la phase γ (NiZn_{21}) avec une orientation (330) et la disparition de phase β (NiZn). Ces résultats sont en parfaite concordance avec les résultats obtenue par Chouchane dans son étude sur l'électrodéposition d'alliages Zn-Ni en présence de champ magnétique et ces effets sur la composition et les propriétés [153]. Elle a trouvé quand en général, l'application d'un champ magnétique favorise l'apparition de la phase zinc avec une orientation (101) au détriment de la phase γ (NiZn_{21}).

CONCLUSION GENERALE

Au terme de ce travail, l'application d'un champ magnétique parallèle à la surface de l'électrode sous contrôle intentiostatique s'est avérée très performante pour acquérir de nouveaux résultats, originaux sur deux systèmes électrochimiques :

- 1- Des codépôts de Zn-Co peuvent être obtenus à partir d'électrolyte acide à pH=2 suivant : 0,25M $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,25M $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,1M Na_2SO_4 , 0,1M H_3BO_3 .

De même des codépôts de Zn-Ni peuvent être obtenus à partir d'électrolyte acide suivant : 0,1 M $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,1M $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,3M Na_2SO_4 , 0,2M H_3BO_3 . Le pH du milieu est 2.

- 2- Des modifications engendrées par la présence d'un champ magnétique sont caractérisées par les techniques électrochimiques et les techniques physiques : DRX, microscopie électronique à balayage.
- 3- La présence de champ magnétique modifie les paramètres cinétiques en imposant un nouveau contrôle.
- 4- Les mesures d'impédances électrochimiques ont permis de mettre en évidence une grande différence entre les valeurs de résistance de transfert de charge lorsqu'on applique un champ magnétique.
- 5- L'étude structurale du système Zn-Co a permis de dégager la nature poly-cristalline des dépôts avec la présence de trois phases distinctes : une phase monoclinique de $Zn_{13}Co$, une phase hexagonale de Zn et une phase hexagonale de Zn déformée η . La présence d'induction magnétique ne modifie pas la composition des phases néanmoins, elle influe sur la quantité de Co déposé dans l'alliage, aussi elle influe sur les dimensions des cristallites.
- 6- Les modifications de la structure des codépôts sont confirmées par l'amélioration du pouvoir anticorrosif des codépôts obtenus en présence de champ magnétique.
- 7- L'étude morphologique par microscopie électronique à balayage a révélé une diminution de la taille des grains lorsqu'on applique un champ magnétique allant jusqu'à 1,0T.
- 8- Les codépôts Zn-Co exposés à un milieu agressif à 3% NaCl ont montré une meilleure tenue à la corrosion grâce à l'effet du champ magnétique appliqué.

- 9- Le système Zn-Ni a fait l'objet de même étude c'est-à-dire à partir d'un électrolyte acide au sulfate en présence de champ magnétique. L'électrolyte est de composition de : 0,1 M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,1M $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,3M Na_2SO_4 , 0,2M H_3BO_3 ,
- 10- Des modifications notables sont constatées lorsqu'on applique B. des changements structuraux : une texture développée, un affinement des grains sont bien établis et qui sont la cause essentielle d'une meilleure tenue à la corrosion de Zn-Ni.
- 11- L'analyse structurale révèle une évolution de la composition en phases des codépôts Zn-Ni avec la densité de courant. Pour des densités de courant élevées : 10mAcm^{-2} - 20mAcm^{-2} les phases : γ (NiZn_{21}), zinc et β sont constatées. Mais cette phase β (Ni-Zn) n'est pas enregistrée pour les faibles densités de courant (5mAcm^{-2}).
- 12- Les résultats montrent que le champ magnétique s'avère un outil efficace dans le processus d'électrodéposition lorsqu'il s'agit d'améliorer les propriétés physico-chimiques des codépôts d'alliages de Zn.

De tous ces résultats, il ressort que le champ magnétique est un outil intéressant en électrodéposition. Son utilisation sur d'autres systèmes électrochimiques doit être envisagée, ouvrant un grand champ d'investigation.

Référence bibliographique

- [1] D. Landolt, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1075-1090
- [2] Mathieu. J, De wit. K, De Boeck. A, De Cooman (1999). *JMEPEG* 8: 561-570
- [3] Deshmukh. N, Pathak. R.K (2013) *IJSR*, 6-14
- [4] S.M.Rashwan, A.E.Mohamedi,S.M.Abdel-wahab, M.M.Kameli *J.Appl.Ectrochem* 33 (2003) 1035-1042
- [5] E. Tronel-Peyroz, Doctorat Thèse (1978) Reims
- [6] A. Olivier, these Doctorat (1979) Reims
- [7] E. Tronel-Peyroz, A. Olivier, *Physico Chemical Hydrodynamics*, 3 (1982) 251-256
- [8] E.Z.Gak, *Electrochemistry*, 3 (1967) 263
- [9] T.Z. Fahidy, *J. Appl. Electrochem.* 13 (1983) 553-563
- [10] T. Z. Fahidy, *Prog. Surf. Sci.* 68 (2001) 155-188.
- [11] J. P. Chopart, J. Douglade, P. Fricoteaux and A. Olivier, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 459-463.
- [12] Swygenhowen, *Traité des matériaux*, 19 (2001) 35-56
- [13] S.C. Tjong, H.Chen, *Materials science and engeneering A* 45 (2004) 1-88
- [14] Fukushima. H, Akiyamam. T, Yano. A, Ishikawa. T, Kammea. R *IJSM international* 33 (1993) 1009-1015
- [15] N. Boshkova, K. N. Eliaz, E. Gileadi, and C. G. Vayenas, *Modern Aspects of Electrochemistry* 42 (2008) 191-192
- [16] Abou-krissha M, Assaf F, AlduijO, Ashammari A, *F.E Indian J Chem Tech* 23 (2016) 271-278
- [17] G. Barceló, J. García, M. Sarret, C. Müller, and J. Pregonas, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 1249-1255
- [18] I. Kirilova, I. Ivanov, and St. Rashkov. *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1380-1384
- [19] A. Chitharanjan Hegde, K. Venkatakrishna, and N. Eliaz, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 2031-2041
- [20] E. Chassing, *Technique de l'ingénieur M1620* (2006)

- [21] P.Costa, Technique de l'ingénieur M 4026 (2001)
- [22] J.C. Puipe, AESF (1986) 1-243
- [23] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochimie. Principes, Méthodes et Applications", Masson, Paris (1983).
- [24] A. Godon, These Doctorat Grenoble (2010)
- [25] J. Amblard, I.Epelboin, M. Froment, G. Maurin, J.Appl ; electrochem 9 (1979) 233-242
- [26] T. Watanabe, Elsevier, "Nano Plating" (2004)
- [27] W. Lorenz, Z. Naturforsch, 9a (1954) 705-716
- [28] J. Bockris, G.A. Razumney, "Fundamental aspects of electrocrystallization", Plenum press, New-York (1967) 27-33
- [29] J. Bockris, B.E. Conway, Electrochim. Acta, 3 (1961) 340-366
- [30] H. Fisher, Electrodepos. Surface Treat.1 (1972/1973) 319-337
- [31] R. Wiart, These Doctorat Paris (1968)
- [32] M. Froment, G. Morin, R. Schwarcz, J. Thevenin, Corrosion, 19, (1971) 225-236
- [33] J.W. Dini, Noyes Publications (1992) 195-236
- [34] M. Froment, A. Ostrowiecki, métaux, Corrosion, industrie, 487, (1971) 83-101
- [35] A. Brenner vol.I-II, Academic Press, New York (1963)
- [36] W. Kautek, M. Sahre, and W. Paatsch, Electrochim. Acta 39 (1994) 1151-1157
- [37] R. Fratesi, G. Roventi, R. Giuliani, and C. R. Tomachuk, J. Appl. Electrochem. 27 (1997) 1088-1094
- [38] N. Boshkova, K. N. Eliaz, E. Gileadi, and C. G. Vayenas, Modern Aspects of Electrochemistry 42 (2008) 191-193
- [39] N. Boshkov, K. Petrov, S. Vitkova, S. Nemska, G. Raichevsky (2002) surf.Coat.Techno 157-171
- [40] G. Barceló, J. García, M. Sarret, C. Müller, and J. Pregonas, J. Appl. Electrochem. 24 (1994) 191-301
- [41] L.Felloni, R.Fratesi, E.Quadrini and G.Roventi, J.Appl.Electrochem.7 (1987) 574-582

- [42] C.R. Tomachuk, C.M.A. Freire, M. Ballester, R. Fratesi, G. Roventi, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 6-9
- [43] R. Ramanauskas, L. Gudavicitute, R. Juskenas, *Chemija* 19 (1) (2008) 7-13
- [44] Budevski E, Staikov G, J Lorenz W “Electrochemical phase formation and growth” VHC Publisher, Weinheim (1996)
- [45] M.Heydarigharahcheshmeh, M.Heidarzadeh Sohi *J.Appl.Ectrochem* 40 (2010) 1563-1570
- [46] H. Fukushima, T. Akiyama, J. Lee, M. Yamaguchi and K. Higashi, *J. Met. Finish. Soc. Jpn*, 33 (1982) 574-578
- [47] H. Fukushima, T. Akiyama, M. Yano, T. Ishikawa and R. Kammel, *ISIJ Int.*, 33 (1993) 111-123
- [48] H. Nakano, S. Kobayashi, T. Akiyama, T. Tsuru and H. Fukushima, *Tetsu-to-Hagané*, 89 (2003) 64-70.
- [49] H. Nakano, M. Matsuno, S. Oue, M. Yano, S. Kobayashi and H, Fukushima: *J. Jpn. Inst. Met*, 69 (2005) 548-554
- [50] M.M. Abou-Krishna, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1035-1048
- [51] S.L. Diaz, O.R. Mattos, O.E. Barcia, F.J. Fabri Miranda, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3995-4137
- [52] T. Ohtsuka, A. Komori, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 3269-3276.
- [53] G. Roventi, R. Fratesi, R. A. Della Guardia, and G. Barucc, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 173-179
- [54] Y. Keith Sasaki, and B. Jan Talbot, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 189-197
- [55] C. M. Tomachuk, A. Freire, M. Ballester, R. Fratesi, and G. Roventi, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 6-9
- [56] M. F. Mathias, and T. W. Chapman, *J. Electrochemi. Soc.* 137 (1990) 102-110
- [57] M.E. Bahrololoom, D.R. Gabe, G.D. Wilcox, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) 144-151
- [58] S. Swathirajan, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 666-671
- [59] R. Valotkienė, K. Leinartas, D. Virbalytė, E. Juzeliūnas, *CHEMIJA* 12 (2001) 236-239
- [60] C.J. Lan, W.Y. Liu, S.T. Ke, T.S. Chin, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3103-3108.
- [61] R. Ramanauskas, L. Muleshkova, L. Maldonado, P. Dobrovolskis, *Corros. Sci.* 40

(1998) 401- 410.

[62] R. Ramanauskas, L. Gudavicitute, R. Juskenas, *Chemija* 19 (1) (2008) 7-13

[63] C.J. Lan, W.Y. Liu, S.T. Ke, T.S. Chin, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3103-3108

[64] M.G. Hosseini, H. Ashassi-Sorkhabi, H.A.Y. Ghiasvand, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2897-2904

[65] Rajendran S, Bharathi S, Krishna C, Vasudevan T, *Plat Surf Finish* (1997) 84-53

[66] Carpenter DEOS, Farr JPG (2005) Proceedings of the 9th International Symposium on Advanced Materials. Kahuta Research Laboratory, Lahore, Abstracts 101

[67] Yan H, Downes J, Boden PJ, Harris SJ, *J Electrochem Soc* (1996) 143-157

[68] Carpenter DEOS, Carpenter SD, Farr JPG, *Trans Inst Metal Finish* (2000) 78-152

[69] Wilcox GD, Mitchell PJ *Trans Inst Metal Finish* (1987) 65- 75

[70] Gircine O, Ramanauskas P, Castro P, Bertolo-Perez P, *Trans Inst Metal Finish* (2001) 79-199

[71] Roland P, Gernot S, *Trans Inst Metal Finish* (1996) 74-158

[72] C.J. Lan, W.Y. Liu, S.T. Ke, T.S. Chin, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3103-3108

[73] M.G. Hosseini, H. Ashassi-Sorkhabi, H.A.Y. Ghiasvand, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2897-2904

[74] M. Mouanga, L. Ricq, G. Douglade, J. Douglade, P. Bercot, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 762-767.

[75] M. Mouanga, L. Ricq, L. Ismaili, B. Refouvelet, P. Bercot, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7143-7148.

[76] M.S. Chandrasekar, Shanmugasigamani, M. Pushpavanam, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 603-611

[77] S.O. Pagotto Jr., C.M.A. Freire, M. Ballester, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 10 -13.

[78] M. Mouanga, L. Ricq, J. Douglade, P. Bercot, *Corros. Sci.* 51 (2009) 690 - 698.

[79] H. Dahms, I.M. Croll, *J Electrochem Soc* 112 (1965) 771-775

[80] Kh.M.S. Youssef, C.C. Koch, P.S. Fedkiw, *Corros. Sci.* 46 (2004) 51- 64

[81] E,Gomez, X. Alcobé, E.Vallès, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 505 (2001) 54-61

[82] H. Yan, J. Downes, P.J.Harris, *Philos. Mag. A* 70 (1994) 391-404

- [83] N. Koura, T.Endo, Y.demoto, J.Non-Cryst. Solids 207 (1996) 205-207
- [84] N. Koura, S. Matsumoto, Y.Idemoto, Hyomen Gijustu 49, 913 (1998) 1215-1219
- [85] P. Brown, JActa Cryst, 15(1962) 608-612
- [86] Z. Ekman Phys. Chem 12(1931) 57-78
- [87] H.Lind, M; Bostrom, P. Vaclav, S.Lidin, Acta Cryst. B59 (2003) 720-729
- [88] Schlesinger M, Paunovic M. Electrodeposition of alloys, modern electroplating [M]. 4th ed. New York: John Wiley & Sons,Inc, 2000.
- [89] Muller C, Sarret M, Benballa M. Electrochim Acta, 46 (2011) 2811-2817.
- [90] Bajat J B, Kacarevic-Popovic Z, Miskovic-Stankovicv B, Aksimovic M D. Progress in Organic Coatings, 39 (2000) 127-135.
- [91] Wu Z, Fedrizzi L, Bonora P L. J Surface Coatings& Technology 85 (1996) 170-174.
- [92] Hosseini M G, Ashassi-Sorkhabi H, Ghiasvand H A Y. Surface &Coatings Technology, 202 (2008) 2897–2904
- [93] Gomes A, Viana A S, Pereira M I S. Journal of Electrochemical Society, 154, 9, (2007) 452–461
- [94] Mo Y, Huang Q, Li W, Hu S, Huang M, Huang Y. Journal of Applied Electrochemistry, 41 (2011) 859-865
- [95] Shanmugasigamani S, Pushpavanam M Journal of Applied lectrochemistry, 36 (2006) 315-322
- [96] Yang h y, Guo x w, Chen x B, Wang S H, Wu G H, Dingb W J, Birbilis N. Electrochimica Acta, 63 (2012) 131-138
- [97] B. Lustman, Trans, Electroche.221 (1987) 363-375
- [98] D.H. Sctzhan, U.S. 419 (2) (1974) 231
- [99] R. Bapu, Elect. Finish; 85 (2) 49 (1987) 139-141
- [100] L. Domnikov, Met; Finish; 63 (3) (1965) 63-65
- [101] M. Abou-krishna, A. M. Zaky, A.A. Toghana, J.Appl. Surf. Sci 255(2005) 1035-1048
- [102] D. E. Hall, Plat, Surf Finish, 70 (1983) 59-65
- [103] E. Belowska-Lehteman, P. Ozga, Z. Swiatek, C. Lupi, Surf.COAT.Techn. 444 (2002) 151-152
- [104] L. Muresan, L. Oniciu, Froment, G. Maurin, Eectrochim Acta37 (1992) 2173-2178

- [105] L. Felloni, R. Fratesi, E. Quadrini, G. Roventi, *J. Appl. Electrochem.* 17 (3) (1987) 574-582
- [106] Ph. Mathon, A. Nouri, Fundamental and Applied MHD Conference, 15th Riga and 6th Pamir. Latvia, Juin 2005.
- [107] Ph. Mathon, A. Nouri, A. Alemany, J. P. Chopart, V. Sobolik, *Magnetohydrodynamic.* 42, 2-3 (2006) 3-9
- [108] A. Nouri, Ph. Mathon, A. Alemany, J. P. Chopart, V. Sobolik, 5^{ème} conférence de la Société Française d'Electrostatique. Grenoble 2006.
- [109] Ph. Mathon, A. Nouri, A. Alemany, J.-P. Chopart, First International Seminar on Fluid Dynamics and Materials processing Alger, Juin 2007.
- [110] A. Nouri, Ph. Mathon, A. Alemany, J.-P. Chopart, V. Sobolik, 7th pamir International Conference on Fundamental and Applied MHD, Presqu'île de Giens - France, September 2008.
- [111] A. Ispas, These Doctorat, Dresden (1977)
- [112] S. Mohanta, T.Z. Fahidy, *Can. J. Chem. Eng.* 50 (1972) 248-253
- [113] A. Olivier, Thèse Doctorat, Reims (1979)
- [114] R. Aogaki, K. Fueki, T. Makaido, *Denki Kagaku*, 43 (1975) 504-515
- [115] P. Olivas, Thèse Doctorat, Grenoble (2001)
- [116] P. Olivas, A. Alemany, F. Bark, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34 (2004) 19-30
- [117] R. Aogaki, K. Fueki and T. Makaido, *Denki Kagaku*, 43 (1975) 504-514.
- [118] R. Aogaki, K. Fueki and T. Makaido, *Denki Kagaku*, 44 (1976) 89-94
- [119] G. B. Ngo Boum, Thèse Doctorat, Grenoble (1998)
- [120] G. B. Ngo Boum, A. Alemany, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 1749-1760
- [121] O. Aaboubi, Thèse Doctorat, Reims (1991)
- [122] O. Devos, Thèse Doctorat Reims (1997)
- [123] J-P. Chopart, Thèse Doctorat, Reims (1998)
- [124] J-P. Chopart, O. Aaboubi, E. Merienne, A. Olivier, J. Amblard, *Energy conversion and management* 43 (2002) 365-371

- [125] O. Aaboubi, J-P. Chopart, A. Olivier, P. Los, *Energy conversion and management* 43 (2002) 373-381
- [126] O. Aaboubi, J-P. Chopart, A. Olivier, P. Los, *Journal of the Electrochemical Society*, 150 2 (2003) 125-130
- [127] K. Msellak, Thèse Doctorat, Reims (2003)
- [128] P. Fricoteaux, B. Jonvel, J-P. Chopart, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9459-9464
- [129] N. Leventis, M. Chen, X. Gao, M. Canallas, P. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, 102(1998) 19845-19850
- [130] N. Leventis et X. Gao, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 5832-5840
- [131] M. Uhlemann, A. Krause, J-P. Chopart, A. Gerbert, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (2005) 817-826
- [132] M. Uhlemann, A. Gebert, M. Herrich, A. Krause, A. Cziraki, L. Schultz, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3005-3011
- [133] A. Krause, M. Uhlemann, A. Gebert, L. Schultz, *J Solid State Electrochem*, 1 (2007) 679-685
- [134] A. Krause, M. Uhlemann, A. Gebert, L. Schultz, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4127-4134
- [135] A. Krause, J. Koza, A. Ispas, M. Uhlemann, A. Gebert, *A. Bund Electrochimica Acta* 52 (2007) 6338-6345
- [136] T. Z. Fahidy, Hydrodynamic models in magneto electrolysis, *Electrochimica Acta*, 18 (1973) 607-614
- [137] T. Z. Fahidy, *The Chemical Engineering Journal*, 7 (1974) 912-918
- [138] K. Kim, T. Z. Fahidy, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 4196-4204
- [139] V. Heresanu, R. Ballou, P. Molho, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 2439 (2004) 272-276
- [140] C. Iwakura, T. Edamoto, H. Tamura, *Denki Kagaku*, 10 (1984) 654-658
- [141] C. Iwakura, T. Edamoto, H. Tamura, *Denki Kagaku*, 9 (1984) 596-601
- [142] R. N. O'Brien, K. S. V. Santhanam, *Electrochimica Acta.*, 32 (1987) 1679-1691
- [143] A. Bund, S. Koehler, H. H. Kuehnlein, W. Plieth, *Electrochimica Acta* 49 (2003) 147-152
- [144] A. Bund, H. H. Kuehnlein, *J. Pys. Chem. B* 109 (2005) 19845-19850

- [145] L. Yang, J. Electrochem. Soc. 101 (1954) 456-460
- [146] E. J. Kelly, J. Electrochem. Soc, 124 (1977) 987-994
- [147] A. Chiba, T. Ogawa, T. Yamashita, Surf. Coat. Technol, 34, (1988) 455-462
- [148] A. Chiba, K. Kitamura, T. Ogawa, Surf. Coat Technol, 27 (1986) 83-88
- [149] V. C. Noninski, Electrochim. Acta, , 42,(1997) 251-254
- [150] M. Waskaas, Y. I. Kharkats, J. Phys. Chem B, 103, (1999) 4876-4883
- [151] E. Tronel-Peyroz, Thèse Doctorat (1978) Reims
- [152] P. Fricoteaux, Thèse Doctorat (1991) Reims
- [153] S. Chouchane, Thèse Doctorat (2008) Algerie
- [154] R.M. Bozorth, Phys, Rev, 26 (1925) 390-400
- [155] A. Chiba, K. Kitamura, T. Ogawa, Surf. Coat Technol 27, (1986) 83-88
- [156] A. Chiba, K. Kitamura, T. Ogawa, Surf. Coat Technol (1986) 27-131
- [157] A. Chiba, T. Niimi, H. Kitayama, T. Ogawa, Surf .Coat.Technol (1986) 29-347.
- [158] A. Chiba, T. Ogawa, T. Yamashita, Surf .Coat.Technol 34 (1988) 455-462
- [159] I. Mogi, M. Kamiko, J. Crys. Growth (1996) 166-276
- [160] I. Mogi, K. Watanabee, M. Motokawa, Synth.Met, 33 (1998) 101-103
- [161] T. Z. Fahidy, Progress in surface science, 68 (2001) 155-230
- [162]. G. Hinds, F. E. Spada, J. M. D. Coey, T. R. Ni Mhiocham, M. E. G. Lyons, J. Phys Chem, B 105 (2001) 9487-9502
- [163] A. Krause, J. Koza, A. Ispas, M. Uhlemann, A. Gebert, A. Bund, Electrochimica Acta 52 (2007) 6338-6345
- [164] S. Bodea, L. Vignon, R. Ballou, P. Molho, Physical Review Letters 83, N13 (1999) 2612-2615
- [165] S. Bodea, V. Heresanu, R. Ballou, P. Molho, J. Magnetism and Magnetic Materials 1978 (2001) 226-230
- [166] V. Heresanu, thèse Doctorat grenoble (2003)
- [167] V. Heresanu, R. Ballou, P. Molho, J. Magnetism and Magnetic Materials 272–276 (2004) 2439-2441
- [168] L. Rabah, Thèse Doctorat, Reims (2007)

- [169] A. Sugiyama, S. Morisaki, R. Aogaki, *J. Appl. Phys.*, 42 (2003) 5322-5329.
- [170] Laboratoire des dynamique DTI (Dynamique des transferts aux interfaces) Reims, France
- [171] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, J. Wiley & Sons (1965)
- [172] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie*, Eds Masson (1982)
- [173] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, *Compr. Treatise. Electrochem* (1984)
- [174] C. Gabrielli use and applications of electrochemical impedance techniques, (1990)
- [175] R. Castaing, thèse ONERA 55(1952)
- [176] R. Castaing, J. Decamps, *J. Phys. Rad.* 16 (1955) 304-307
- [177] H. Matsushima, A. Ispas, A Bund, B J. Bozzini 615 (2008) *Electroanal. Chem*191- 196
- [178] F. Soto, thèse Doctorat (1998)
- [179] Ispas A, Matsushima H, Plieth W, Bund A *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2787-2795
- [180] H. Matsushima, T .Nohira, I. Mogi, Ito Y *Surf. Coat Techno* 179 (2004) 245-251
- [181] J.B. Bajat, I. Sanja.Stevanovic, B.M. Jokic *J Serb. Soc.* 76 (2011) 1537-1550
- [182] G. Roventi, and R. Fratesi, *Surf. Coat. Technol.* 82 (1996) 158-164
- [183] M. Matlosz, *J. Electrochem. Soc.* 140 22 (1993) 446-451
- [184] M.Heydarigharahcheshmeh, M.Heidarzadeh Sohi, *J.Appl.Ectrochem* 40 (2010) 1563-1570
- [185] Bha. Ramesh. S, Hegde. A. Chitaranjan *Anal. Bioanal Electrochem*, 6 (2014) 606-622
- [186] K. Raeissi, A. Saatchi, M.A.Golozar, A. Tutani, J. A. Szpunar *Electrochim. Acta* 52 (2008) 4674-4678
- [187] Eliaz N, venkatakrishna K, ChitharanjanHegde A, *Surf.Coat.Techno.*205 (2010) 1969-1978
- [188] Vassilev. G.P, Jiang. M *JPEDAV.* 25 (2004) 259-268
- [189] C.Barret, T.B.Massalski pergamon, New York, (1980)
- [190] W.Kautek, M.Sahreand W.Paatsch, *Electrochim.Acta*, 39 (1994) 1151-1157
- [191] Heydari Gharahcheshmeh M, Heydarzadeh Sohi M *Mat. Chem. Phys* 117 (2009) 414-421
- [192] J.Bajat, *Electrochimica Acta* 47(2002) 4101-4112

- [193] Chandrasekar, Shanmugasigamani, Malathy Pushpavanam 115 (2009) 603-611
- [194] I.H.Karahan, O.Karabutut, U.Aver Physica Scripta 79 (2009)155-158
- [195] M. M. Younan, J. Appl. Electrochem, 30 (2000) 55-60
- [196] J. Ortiz-Aparicio, Y. Meas, G. Trejo, R. Ortega, T. Chapman, E. Chainet, P. Ozil,. Electrochim. Acta 52 (2007) 4742-4751.
- [197] A. El Hajjami, M.P. Gigandet, M. De Petris-Wery, J.C. Catonne, J.J. Duprat, L. Thiery. App. Surf. Sci 254 (2007) 480-489,
- [198] J.B. Bajat, S. Stevanovic, B.M. Jokic J. Solid. State Electrochem. 13 (2009) 755-762
- [199] P. De Lima-Neto, A.N. Correia, P. Regilany, Walney, S. Araujo, Braz J Chem. Soc 18 (2007) 1164-1175
- [200] O. Hammami, L. Dhouibi, and E. Triki , (2008) Surf. Coati. Techn, 202 3739-3746

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre II
Méthodes Et Techniques
Expérimentales

Chapitre III
RESULTATS ET
DISCUSSION

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Production scientifique

Ce travail a fait l'objet d'une publication dans la revue scientifique IONICS :

“Magnetic field effect on Zn-Co alloy electroplating”

H. Kermoune¹ & A. Levesque² & J. Douglad² & R. Rehamnia³ & J. P. Chopart²