

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



# *MEMOIRE DE FIN DE CYCLE*

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

**Option**

*Génie chimique*

**Présenté par:**

M<sup>elle</sup> MEZGHICHE Sonia                      et                      M<sup>elle</sup> MADI Fadila

**Thème**

**Electrodéposition et étude cinétique de composite à base de  
zinc**

*Soutenu le 06/07/19*

**Membres du jury :**

M <sup>me</sup> BRAHMI Daouia	Maitre de Conférence à l'Université de Bejaia	Présidente
M <sup>me</sup> MAKHLOUFI Houa	Professeur à l'Université de Bejaia	Examinatrice
M <sup>me</sup> AIT AHMED Nadia	Maitre de Conférence à l'Université de Bejaia	Encadreur
M <sup>me</sup> ALLIOUANE Nabila	Maitre de Conférence à l'Université de Bejaia	Co/Encadreur

**Promotion 2018/2019**













## *Remerciements*

*On remercie Dieu qui à éclairé notre chemin et qui nous a donné la foi, la santé et le courage pour réaliser ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE), de l'Université Abderrahmane MIRA – Béjaïa, sous la direction de M<sup>me</sup> Ait Ahmed Nadia pour laquelle nous exprimons notre profond respect et nos sincères remerciements pour son aide précieuse et sa disponibilité durant toute la période de l'élaboration de ce travail*

*Mes meilleurs remerciements s'adressent à M<sup>elle</sup> hebbache katia doctorante au département de chimie, pour ses encouragements et ses conseils judicieux pendant toute la période du travail.*

*Que les membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger notre travail, trouvent ici, l'expression de notre reconnaissance et de nos remerciements anticipés.*

*Nous remercions également tous les techniciens, et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

*Enfin, Merci à tous nos collègues et les enseignants que nous avons eu le plaisir de côtoyer durant notre formation à l'université de Bejaia*



## *Dédicace*

*« Louange à ALLAH, le seul et unique »*

*Je tiens à dédier ce modeste Travail à :*

*Mes très chers parents qui m'ont toujours encouragé et soutenue  
durant les 18 années de mes études et leurs sacrifices pour  
m'offrir un climat de travail agréable.*

*A la mémoire de ma chère grande mère « Imma Zakia »*

*A Mes chers sœurs : Amina, Samia et Hassiba*

*A Mon très cher frère : zazou*

*A Toutes mes amies : Imane, Sonia chadia et Yasmine ...*

*A Toute l'équipe du laboratoire d'électrochimie, de corrosion et  
de valorisation énergétique.*

*A tous ceux qui m'ont apporté leur aide dans la réalisation de ce  
mémoire*

*A moi même.*

*Sonia*

# Dédicaces

*Je dédie ce travail à :*

*Ma très chère mère Farida autant de phrases ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leur étude.*

*A la mémoire de mon père qui as été toujours dans mon esprit et mon cœur. Que Dieu l'accueille dans son éternel paradis*

*A mon très cher frère Abdelghani et sa femme Nassima, aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour et le respect que j'ai toujours pour toi. Tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité et la confiance en soi face aux difficultés de la vie.*

*A mes très chères sœurs : Nacira, Kahina, Sadjia, Mariame, zina, maria et ratiba en témoignage de l'attachement, l'amour et de l'affection que je port pour vous.*

*Je ferai de mon mieux pour rester votre fierté et ne jamais vous décevoir.*

*A tous les membres de la famille, petits et grands.*

*A mes chères ami(e)s.*

*A ma chère collègue Sonia et à toute sa famille.*

*A tous mes enseignants depuis mes études*

*fadila*



### Listes des figures

#### Chapitre I : Revue bibliographique.

<b>Figure I.1.</b> Schémas sur différentes étapes d'électrodéposition.....	5
<b>Figure I.2.</b> Le revêtement anodique.....	12
<b>Figure I .3.</b> le revêtement Cathodique.....	12

#### Chapitre II : Condition et méthodes expérimentale.

<b>Figure II.1</b> Montage globale de l'installation .....	17
<b>Figure II.2 :</b> Montage expérimental de la cellule électrochimique.....	18
<b>Figure II.3 :</b> schémas d'une électrode au calomel saturé.....	19
<b>Figure II.4 :</b> Plaque de l'acier oxydable (électrode de travail) .....	19
<b>Figure II.5 :</b> Voltampérogramme cyclique d'un couple redox.....	22
<b>Figure II.6 :</b> Schéma théorique de la courbe courant-temps.....	24
<b>Figure II.7 :</b> Détermination de la résistance de transfert par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique. (a) diagramme classique (coordonnées de Nyquist) (b) circuit électrique Equivalent .....	25
<b>Figure II.8.</b> Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre rasant de rayons X.....	26
<b>Figure II.9.</b> Déterminations du courant de corrosion par la méthode des droites du Tafel....	27

#### Chapitre III : Discussions des résultats.

<b>Figure III.1.</b> Voltampérogramme cyclique d'une électrode d'acier dans un électrolyte contenant 1M de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ et 0.4M de $\text{H}_3\text{BO}_3$ à $V_b=8$ mV/s.....	29
<b>Figure III.2 :</b> Voltampérogramme cycliques d'une électrode d'acier dans un électrolyte contenant 1M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ et 0.4M $\text{H}_3\text{BO}_3$ avec : a) 0.2M $\text{ZnSO}_4$ , b) 0.2M $\text{MgSO}_4$ avec une vitesse de balayage de 8 mV/s et pH=4.....	30
<b>Figure III.3.</b> Voltampérogramme cycliques d'une électrode d'acier dans un électrolyte contenant 1M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ et 0.4M $\text{H}_3\text{BO}_3$ avec : a) 0.2M $\text{ZnSO}_4$ , b) 0.2M $\text{MgSO}_4$ avec une vitesse de balayage de 8 mV/s et pH=4.....	31
<b>Figure III.4 :</b> Chronoampérométrie de composite Zn-Mg(OH) <sub>2</sub> obtenue à -1.2V et à différents temps d'électrodéposition.....	32

## Liste des figures

<b>Figure III.5.</b> Voltampérogramme cycliques de la réaction d'oxydoréduction de $ZnMg(OH)_2$ Influence de la vitesse de balayage.....	33
<b>Figure III.6 :</b> Influence du potentiel des bornes cathodiques sur le comportement anodique de dépôt de 0.2 M $ZnSO_4$ + 0.2 M $MgSO_4$ avec l'électrolyte support (1M $Na_2SO_4$ + 0.4M $H_3BO_3$ ) à pH =4 ; $v=8mV/s$ .....	33
<b>Figure III.7 :</b> Voltampérogramme du substrat d'acier plongé dans : a) 1 M $NaSO_4$ + 0.4M $H_3BO_3$ , b) 1 M $Na_2SO_4$ + 0.4 M $H_3BO_3$ + 0,2 M Citrate, respectivement.....	34
<b>Figure.III.8 :</b> Voltampérogramme cycliques de l'électrode d'acier lors de l'électrodéposition de $ZnMg(OH)_2$ en présence de différentes concentrations de citrate : a) 0.1M, b) 0.15M, c) 0.2M et d) 0.0M, respectivement.....	35
<b>Figure III.9 :</b> Diffractogramme des rayons X de composite $Zn-Mg(OH)_2$ .....	36
<b>Figure III.10 :</b> . Voltampérogramme de réduction des nitrates de l'acier dans : (a) NaOH, (b) dans $KNO_3$ + NaOH et (c) dépôt de $Zn-Mg(OH)_2$ sur l'acier obtenue à -1.2V pendant 1h.....	36
<b>FigureIII. 11 :</b> Voltampérogramme de réduction des nitrates $KNO_3=0,01M$ , NaOH =0,1M sur acier modifié par $Zn-Mg(OH)_2$ obtenue à :-1,2V/ECS et à différentes temps d'électrodéposition, $V_b =8mV/s$ .....	37
<b>Figure III.12:</b> Voltampérogramme de réduction des nitrates $KNO_3=0,01M$ , NaOH =0,1M sur l'acier modifié de zinc et à différents concentrations en $Mg(OH)_2$ .....	38
<b>Figure III.13 :</b> courbe de polarisation de l'acier seul dans NaCl 3%.....	38
<b>FigureIII.14.</b> courbe de polarisation de $ZnMg(OH)_2$ dans NaCl 3% .....	39
<b>Figure.III.15.</b> Courbes de polarisation de $ZnMg(OH)_2$ seul dans NaCl avec les déférentes Concentrations de citrate .....	40
<b>Figure III.16.</b> courbes de Tafel de $ZnMg(OH)_2$ différents concentration de $Mg(OH)$ déposé à 1.3V/ECS dans une solution NaCl 3% pondant 30min d'immersion.....	41
<b>Figure III.17.</b> Diagramme de Nyquist des différents dépôts à différents concentrations a) des citrates et b) d'hydroxyde de magnésium après 30min d'immenses dans une solution NaCl 3%.....	43

*Liste des tableaux*

**Tableau I.1** : condition influençant sur électrodépositions.....6

**Tableau II.1** : Composition chimique de l'acier (% massique).....19

**Tableau II.2** : les produits chimiques utilisées.....20

**Tableau II .3** : Les différentes concentrations utilisées.....21

**Tableau III.1** : Résultat de polarisation de l'acier seul.....39

**Tableau III.2** : paramètres cinétiques  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$ , et  $R_p$  déduites des droites de Tafel des dépôts dans une solution de NaCl 3%.....40

**Tableau III.3** : paramètres cinétiques  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$ , et  $R_p$  déduites des droites de Tafel des dépôts sans et avec différentes concentrations de citrate dans une solution de NaCl 3%.....41

**Tableau III.4** : paramètres cinétiques  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$  et  $R_p$  déduites des droites de Tafel des dépôts dans une solution de NaCl 3%.....42

**Tableau III.5.** Valeurs de  $R_e$ ,  $R_t$  et  $C$  évaluées a partir de diagramme de Nyquits.....43

**Tableau III.6.** Valeurs de  $R_e$ ,  $R_t$  et  $C$  évaluées a partir de diagramme de Nyquits.....44

# *Sommaire*

**Introduction générale .....1**

**Liste de références.....3**

## **Chapitre I :**

### **Revue bibliographique**

**I.1. L'électrodéposition..... 4**

I.1.1. Principe..... 4

**I.2. Mécanisme de l'électrodéposition ..... 5**

**I.3. Les facteurs influençant sur l'électrodéposition ..... 5**

I.3.1. Température.....6

I.3.2. PH..... 6

I.3.3. Tension d'électrolyse..... 6

I.3.4 Densité de courant..... 7

I.3.5. Agitation.....7

I.3.6. Etat de surface de substrat .....7

I.3.7. Temps d'électrolyse ..... 7

**I.4. Généralités sur les revêtements sacrificiels.....8**

**I.5. L'alternative des revêtements électrodéposés de zinc et ses alliages.....8**

**I.6. Pourquoi améliorer la durabilité des revêtements sacrificiels : cas particulier du zinc.....9**

**I.7.Revêtements composites à matrice métallique.....9**

**I.8. Généralités sur l'hydroxyde de magnésium Mg (OH)<sub>2</sub> .....10**

I.8.1. Propriétés physique et chimique.....10

I.8.1.1. Propriétés physique.....10

I.8.1.2. Propriété chimique.....10

I.8.2. Domaine d'application.....10

**I.9. Effet des additifs organiques sur l'alliage ZnMg(OH)<sub>2</sub> .....11**

**I.10. Généralité sur la corrosion.....11**

I.10.1. Définition de la corrosion..... 11

I.10.2. Les revêtements métalliques.....11

I.10.2.1. Les différents types de Revêtement métallique.....12

I.6.2.1.1. Le revêtement Anodique.....	12
I.6.2.1.2. Le revêtement Cathodique.....	12
I.6.3. Méthodes de protection contre la corrosion.....	13
I.6.3.1. Les méthodes chimiques.....	13
I.6.3.2. les méthodes actives.....	13
I.6.3.3. Les méthodes passives.....	13
I.6.4. Comportement ZnMg (OH) <sub>2</sub> à la corrosion.....	13
<b>I.7. Généralités sur les éléments à analyser (nitrates .....</b>	<b>14</b>
I.7.1. Composition chimique .....	14
I.7.2. Méthodes d'analyser des ions des nitrates.....	14
I.7.2.1. Méthodes électrochimiques.....	14
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>15</b>

## Chapitre II :

### Condition et méthodes expérimentale.

<b>II .1. Dispositif expérimentale .....</b>	<b>17</b>
II.1.1. Montage et appareillage électrochimique .....	17
II.1.2. Cellule électrochimique.....	18
II.1.3. Les électrodes.....	18
II .1.3.1. L'électrode de référence .....	18
II.1.3.2. L'Electrode de travail.....	19
II.1.3.3. La contre électrode .....	19
II.1.4. Préparation de la surface de l'échantillon.....	20
II.1.5. Les produits chimiques utilisées.....	20
II.1.6. Le choix de bain électrolytique.....	20
<b>II.2. Méthodes et techniques électrochimiques utilisées.....</b>	<b>21</b>
II.2.1. Voltampérogramme .....	21
II.2.1.1. Voltampérométrie cyclique.....	21
II.2.2. Chronogramme .....	23
II.2.2.1. Chronampérométrie .....	23
II.2.2.2. Chronopotentiométrie.....	24
II.2.3. Impédance électrochimique .....	24



II.2.4. Diffraction des rayons X (DRX) .....	25
II.2.7. Méthode des droites de Tafel.....	26
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>28</b>

## **Chapitre III :**

### **Discussions des résultats**

<b>III.1 Optimisation des conditions expérimentales d'électrodéposition.....</b>	<b>29</b>
III.1.1. Sans l'ajout de l'additifs .....	29
III.1.1.1. Etude cinétique par voltammétrie cyclique .....	29
III.1.1.2. Etude par Chronoamperométrie.....	32
III.1.1.3. Influence de la vitesse de balayage.....	32
III.1.1.4. Influence du potentiel des bornes cathodiques.....	33
<b>III.2. Effet de l'additif sur l'électrodéposition de composite Zn-Mg(OH)<sub>2</sub> .....</b>	<b>34</b>
III.2.1. Avec l'ajout des additifs .....	34
III.2.2. Ajout des citrate.....	35
III.2.3.. Caractérisation structurale (DRX).....	35
<b>III.3. Application .....</b>	<b>36</b>
III.3.1. Propriétés électrocatalytique de Zn-Mg(OH) <sub>2</sub> vis –vis de la réduction des nitrates.....	36
III.3.1.1. Effet du temps d'électrodéposition de ZnMg(OH) <sub>2</sub> sur la reduction des nitrates.....	37
III.3.1.2. Influence de la concentration (pourcentage en Mg(OH) <sub>2</sub> ) sur la réduction des nitrates.....	38
III.3.2. Étude de Corrosion.....	38
III.3.2.1. Comportement de l'acier dans NaCl 3%.....	38
III.3.2.2. Comportement de Zn-Mg(OH) <sub>2</sub> en milieu NaCl 3%.....	39
III.3.2.3. Comportement de composite avec additifs dans NaCl 3 % .....	40
III.3.2.4. Effet de concentration de Mg(OH) <sub>2</sub> dans NaCl 3%.....	41
III.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	42
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>45</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>46</b>

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. C'est l'une des principales causes de l'altération et de la destruction de la plupart des installations et des équipements. Afin d'éviter la dégradation des équipements ou d'en prévoir l'évolution, il est important de connaître et de comprendre les mécanismes de corrosion qui surviennent. Toute amélioration de la protection contre la corrosion présente donc un avantage économique important. [1]

L'acier constitue sans doute le matériau structurel le plus utilisé. Malgré de nombreux avantages, il présente l'inconvénient majeur d'être très sensible à la corrosion.[2]

Une façon de protéger l'acier contre la corrosion est de lui appliquer une couche de zinc.

Le zinc est le métal de plus en plus utilisé étant donné sa faible densité et ses bonnes propriétés mécaniques. Lorsqu'il est utilisé comme revêtement, il se comporte comme une anode sacrificielle et protège le substrat contre la corrosion. Le zinc est lui-même sujet à la corrosion et un traitement de protection doit être réalisé afin d'augmenter la durabilité des aciers zingués.[3]

Les revêtements sacrificiels sont utilisés depuis le XIX<sup>ème</sup> siècle afin de ralentir la cinétique de corrosion des structures en acier.[5]

L'élaboration de ces revêtements fait appel à des techniques nombreuses et variées qui permettent d'obtenir un large panel de revêtements, ayant chacun des qualités et des caractéristiques bien spécifiques. L'électrodéposition est l'une des techniques les plus répandues dans l'industrie en raison de son faible coût, de sa facilité de mise en œuvre, et de la capacité de traiter des pièces de grande dimension avec des géométries complexes. Les secteurs d'activité tels que l'automobile, l'aéronautique, la construction, sont les principaux domaines d'activité ayant fait appel et/ou développé les différents procédés industriels économiquement viables permettant d'obtenir ce type de couches.[6]

Les revêtements composites zinc/oxydes, zinc/hydroxyde sont importants en raison de l'amélioration de la résistance à la corrosion des substrats d'acier par rapport aux revêtements de Zn pur. [7]

L'objectif de ce travail était d'élaborer par chronoampérométrie et voltampérométrie cyclique de revêtements composites zinc/Mg(OH)<sub>2</sub> sur le substrat d'acier ordinaire, en partant d'un bain aqueux monophasé. En effet, à partir d'un bain monophasique dans lequel sont dissous sulfates de zinc et sulfates de magnésium, le concept est d'utiliser la réduction de

l'oxygène dissous à la cathode pour faire précipiter l'hydroxyde de magnésium pendant l'électrocristallisation du zinc.

Nous projetons, aussi d'évaluer la propriété électrocatalytique des revêtements composites zinc-Mg(OH)<sub>2</sub> vis-à-vis de l'électroréduction des ions nitrates.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en trois chapitres et une conclusion générale.

- Le premier est consacré à une étude bibliographique.
- Le second chapitre traite les méthodes électrochimiques d'analyse ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce mémoire.
- Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le 3<sup>ème</sup> chapitre.
- La conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra clore notre étude.

*Liste de référence*

- [1] X. Zhang, J.Wang, Z. Wang, S. Wang. Synthetic Metals, 155 (2005) 95.
- [2] M. Dortsiou, G.Kyriacou Journal of Electroanalytical Chemistry, 630 (2009) 69.
- [3] I. Katsounaros, D. Ipaskis, C. Polatides, G. Kyriacou, Electrochimica acta, 52 (2006) 1329.
- [4] F.Q. Shafer, G.R. Buetner, Free Radical Biology ET Medecine, 30 (2001) 1191.
- [5] M. Purcia,E. Budianu,E. Rusu, M.Danila,R.Gavrila, Thin Solid Films, 403 (2002) 485.
- [6] D.Reyter, G. Chamoulaud, D. Belanger, L. Roue, J.Electroanalytical Chemistry, 596 (2006) 13.



*Chapitre I : études bibliographique*

Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique relative à notre thème de recherche, deux parties essentielles y ont été développées. Dans la première partie, nous décrivons quelques généralités sur l'électrodéposition, son principe, son mécanisme et ces facteurs influençant sur ce dernier. La seconde partie de ce chapitre décrira quelques généralités sur Zinc, hydroxyde de Magnésium et par suite des généralités sur la corrosion, nous terminons cette partie par une notion sur les nitrates.

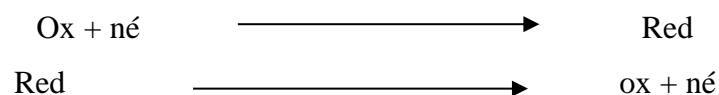
## I. **Électrodéposition :**

L'électrodéposition des alliages a été développée pour la première fois dans les années 1840 presque au même temps que l'électrodéposition des métaux. En dépit de cette longue histoire, l'électrodéposition continue à attirer l'attention et relie à la grande gamme des propriétés physiques qu'on peut obtenir par variation de la composition du dépôt et des conditions de déposition [1].

Le processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge à travers l'interface électrode/électrolyte. L'électrode est un conducteur électronique, l'électrolyte est un conducteur ionique.

Ce type d'interface est désigné par l'interface électrochimique, un tel transfert de charge a pour principe de produire une transformation chimique (réaction électrochimique).

En effet, l'électrolyte étant un milieu dans lequel il n'existe pas d'électrons libres, le transfert de charge ne se fait que par des réactions d'oxydoréactions faisant intervenir un couple redox (ox/red) et donnant lieu à un échange d'électrons [2].

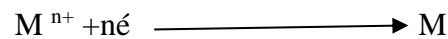


Ce procédé consiste en l'immersion de la structure à protéger dans une solution contenant les cations du métal à déposer et de faire passer un courant entre cette structure et une autre électrode. Le substrat conducteur d'électricité ou rendu superficiellement conducteur est branché comme cathode dans la cellule d'électrolyse [3].

### I.1. **Principe :**

Le but d'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle pour conférer à cette surface les propriétés désirées : esthétique, magnétique et/ou électrique. Le principe de l'électrodéposition est très simple c'est une électrolyse, il s'agit de réactions redox (oxydoréduction)

qui sont déclenchées par une source de courant, cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels. Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates), le substrat (électrode de travail sur lesquels doit effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lesquels il baigne contenant des ions métalliques  $M^{n+}$  de charge positive la polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode c'est-à-dire le substrat l'ion métallique est neutralisée par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant les réactions [4].



### I.2. Mécanisme d'électrodéposition :

Une réaction électrochimique est généralement constituée d'un ensemble d'étapes qui sont représentés sur la figure ci-dessous :

- Transfert de masse** : transport de matière sur la solution et la surface de l'électrode, il se fait sous l'action associée de trois effets :
  - La migration : déplacement des espèces sous l'influence d'un champ électrique
  - La diffusion : déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de concentration.
  - La convection : transport hydrodynamique ou par agitation mécanique
- Le transfert de charge** : adsorption de l'ion solvate sur l'électrode et désolvation de cet ion
- La cristallisation** : incorporation de l'ion adsorbé dans le réseau métallique [5].

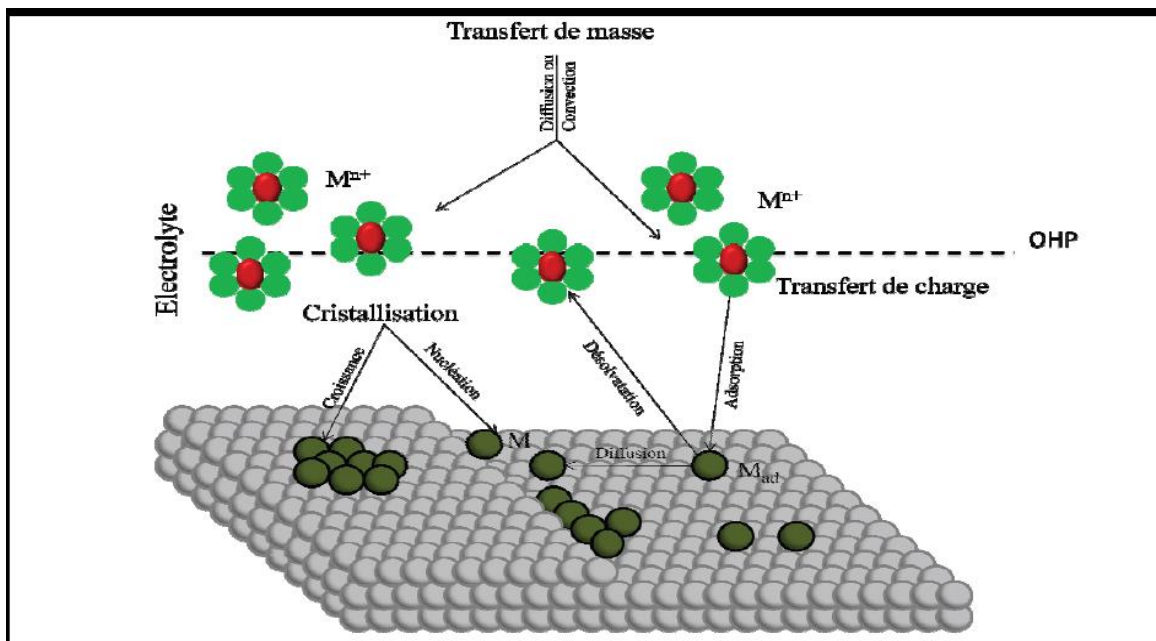


Figure I.1 : Schéma sur différentes étapes d'électrodéposition

**I.3. Les facteurs influençant sur l'électrodéposition :**

Différents paramètres peuvent influencer sur les caractéristiques des dépôts, ces paramètres sont généralement classés suivant deux catégories : les conditions initiales qui sont imposées par l'expérimentateur et les conditions dites temporelles qui dépendent de l'évolution du système tableau 1 [6].

**Tableau.1 .1 : Condition influençant sur électrodépositions [7].**

Conditions initiales	Condition temporelles
-nature du substrat	-électrolyte (concentration, pH)
-préparation du substrat	-évolution de la surface
-type d'anode	-paramètres électriques
-électrolyte (concentration, pH, additifs, pureté des sels)	-réaction parasites
-paramètres électriques	
-distance entre anode et la cathode	
-agitation	
-températures de bain	

**I.3.1. Température**

L'augmentation de la température agit en abaissant particulièrement les surtensions et en agissant directement sur la vitesse de formation des cristaux. Elle permet aussi la préparation des solutions plus concentrées en augmentant la solubilité des sels

**I.3.2. pH**

Le pH exprime l'activité de la concentration des ions H<sup>+</sup> en solution aqueuse il influence sensiblement sur l'aspect des dépôts. Le choix du pH se fait avec précision et pour s'attendre à des dépôts avec des propriétés physiques et mécaniques optimales.

**I.3.3. Tension d'électrolyse**

On appelle tension de décomposition de l'électrolyte la tension à laquelle on observe un courant appréciable. L'élévation de la tension, fait augmenter la densité du courant, par conséquent la vitesse de la réaction électrochimique augmente et favorise des dépôts fins.

Voici quelques facteurs favorisant l'augmentation de la tension :

- Une forte intensité de courant ;



- Une faible concentration de l'espèce électro-active ;
- Une température peu élevée ;
- Une absence ou une agitation faible ;

### I.3.4. Densité de courant

La densité de courant  $i$  ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) étant le rapport entre l'intensité du courant (A) et la surface de l'électrode immergée dans l'électrolyte en ( $\text{cm}^2$ ).

Les densités de courant assez élevées favorisent des dépôts à structure fine. Cependant, à de très hautes densités, on obtient des dépôts poreux et spongieux, souvent peu adhérents à la cathode et peuvent être parfois pulvérulent.

### I.3.5. Agitation

L'agitation du bain électrolytique agit comme facteur facilitant la diffusion des ions et s'oppose donc à l'épaississement de la couche de diffusion

### I.3.6. Etat de surface de substrat :

Le traitement de surface à recouvrir est extrêmement important, il faut donc éviter toute interposition de substance étrangère, graisse, dépôt d'impureté, salissure, oxydes..., il est indispensable de choisir judicieusement les conditions opératoires, afin de favoriser au maximum le contact direct entre les atomes du réseau du substrat et ceux du métal à déposer.

### I.3.7. Temps d'électrolyse

Le temps d'électrolyse a une relation directe avec la qualité du dépôt, selon la loi de FARADAY :

$$m_{\text{th}} = I \cdot t \cdot \frac{M}{nF}$$

Avec :

I : intensité de courant appliqué (A)

t : temps d'électrolyse(s)

M : masse atomique du métal(g)

n : nombre d'électrons échangés

F : constante de Faraday 96500C

$M_{\text{th}}$  : masse théorique de dépôt (g)

Il Influence aussi sur le rendement cathodique dans l'électrodéposition des métaux [8].

## **I.4. Généralités sur les revêtements sacrificiels**

Les revêtements sacrificiels sont utilisés depuis le XIX<sup>ème</sup> siècle afin de ralentir la cinétique de corrosion des structures en acier. L'élaboration de ces revêtements fait appel à des techniques nombreuses et variées qui permettent d'obtenir un large panel de revêtements, ayant chacun des qualités et des caractéristiques bien spécifiques. L'électrodéposition est l'une des techniques les plus répandues dans l'industrie en raison de son faible coût, de sa facilité de mise en œuvre, et de la capacité de traiter des pièces de grande dimension avec des géométries complexes. Les secteurs d'activité tels que l'automobile, l'aéronautique, la construction, sont les principaux domaines d'activité ayant fait appel et/ou développé les différents procédés industriels économiquement viables permettant d'obtenir ce type de couches.

## **I.5. L'alternative des revêtements électrodéposés de zinc et ses alliages**

Certains alliages à base de zinc présentent un meilleur comportement à la corrosion qu'un dépôt de zinc pur d'épaisseur similaire. Cette meilleure résistance à la corrosion a été reportée dans les travaux de [9] Concernant les alliages de zinc associés aux éléments Fe, Ni et Co, la cinétique de corrosion du revêtement est diminuée par la présence d'un métal plus « noble ». Le potentiel d'abandon de ces alliages est alors décalé vers des valeurs moins négatives. L'anoblissement du potentiel d'abandon dépend de la teneur en élément d'alliage. Ceci permet de réduire l'augmentation de la dissolution du revêtement lors de couplage galvanique avec le substrat contrairement au cas des revêtements de zinc purs [9] De plus, l'incorporation d'éléments d'alliage comme le nickel, le fer ou le cobalt tend à améliorer la dureté du revêtement en comparaison du zinc pur.

### **➤ Les revêtements de zinc**

Le zinc a depuis très longtemps été utilisé comme revêtement anticorrosion pour des produits de différentes formes : tôles, feuillards, tubes, visserie, câble [9] La qualité d'un revêtement protecteur réside dans sa faculté à protéger et donc à allonger la durée de vie du métal qu'il recouvre. L'uniformité, l'épaisseur du revêtement ainsi que sa vitesse de dissolution conditionnent son efficacité à protéger le substrat.

Son caractère sacrificiel, son faible coût et sa facilité de mise en œuvre ont fait du zinc le matériau le plus utilisé pour la protection de l'acier contre la corrosion. Cependant, il présente quelques inconvénients (épaisseur requise relativement importante, faible soudabilité...). Il convient donc de développer d'autres systèmes aux propriétés améliorées.

### **I.6. Pourquoi améliorer la durabilité des revêtements sacrificiels : cas particulier du zinc.**

#### **➤ L'élément zinc**

Le zinc est considéré comme faisant partie des éléments de transition avec une masse atomique de  $65,4 \text{ g.mol}^{-1}$  et une densité de  $7,13 \text{ g.cm}^{-3}$ . On trouve abondamment cet élément dans la croûte terrestre (24<sup>ème</sup> élément en termes d'abondance avec 75 ppm). C'est aussi un élément très présent dans les organismes vivants (deuxième après le fer), l'organisme humain par exemple en contient de 2 à 3 g. C'est un oligoélément qui intervient dans plus de 200 enzymes où il joue un rôle structural, régulateur ou catalytique. La concentration maximale pour la qualité de l'eau potable est de 5 mg/L, selon les normes (**décret n° 89-3 du 3 janvier 1989**). Concernant les rejets industriels, ils doivent être inférieurs à 2 mg/L si le rejet est supérieur à 20 g/jour (**d'après décret n° 89-3 du 3 janvier 1989**).

### **I.7. Revêtements composites à matrice métallique**

#### **➤ Généralités sur les revêtements électrodéposés de composites à matrice métallique**

L'amélioration de la durabilité et des propriétés des revêtements électrodéposés par l'incorporation de différents types de renforts a fait l'objet depuis longtemps de nombreuses études. Les principaux effets observés par la plupart des auteurs sont une augmentation de la dureté ainsi que l'amélioration relative de la résistance à la corrosion.

Du fait de la diversité des métaux pouvant être électrodéposés (nickel, cobalt, cuivre, argent, fer, zinc etc...) ainsi que de la large gamme de renforts pouvant être ajoutés à la solution d'électrodéposition (particules de différentes tailles, formes, natures), une combinaison de systèmes matrice/renfort très vaste a été étudiée ces dernières décennies.

Les toutes premières publications traitant de l'électrodéposition de revêtements à matrice métallique remontent aux années 1920 avec la production de revêtements composites cuivre/graphite pour des surfaces autolubrifiantes dans les moteurs [10]. Les revêtements composites électrodéposés ont ensuite commencé à être étudiés de manière plus approfondie à partir des années 1960 [11].

Avec l'émergence des nanomatériaux et de nouveaux centres d'intérêts comme l'électro-catalyse, de nouvelles techniques ont permis d'élargir le panel de structures composites obtenues par voie électrolytique. Les nanocomposites font partie de ces nouvelles structures obtenues par électrodéposition parmi lesquelles on retrouve également des dépôts nanocristallins, et des matériaux nanomulticouches.

L'électrodéposition de revêtements composites fait de plus en plus état d'interrogations concernant la charge des particules et l'impact sur leur incorporation dans la matrice métallique. La plupart des auteurs comme Azizi et al. (système zinc-SiO<sub>2</sub>) estiment que l'adsorption de cations à la surface des particules induirait la création d'une charge nette positive. Cette charge favoriserait la migration des particules vers la cathode polarisée négativement [12]. Cette théorie est débattue par d'autres auteurs comme Wünsche et al. (système or/diamant et or/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et Thiemig (système Ni-TiO<sub>2</sub>) [13-14]. Ils considèrent qu'une surface de particules chargées négativement permet à celles-ci d'être attirées par la double couche de la cathode contenant des cations métalliques (donc chargée positivement), avant d'être incorporées dans le film métallique en croissance.

## **I.8. Généralités sur l'hydroxyde de magnésium Mg (OH)<sub>2</sub> :**

L'hydroxyde de magnésium formule Mg (OH)<sub>2</sub> est un composé chimique inorganique, métal alcalino-terreux.

Elle se réfère aux bases du groupe insoluble. Matériau non toxique et non corrosif. Cette base se présente sous la forme d'une poudre pratiquement insoluble dans l'eau.

### **I.8.1. Propriétés de l'hydroxyde de magnésium :**

#### **I.8.1.1. Propriétés physiques :**

Dans des conditions normales, l'hydroxyde de magnésium est de cristaux incolores (transparents) ayant un réseau hexagonal. Il se décompose en oxyde de magnésium (MgO) et de l'eau (H<sub>2</sub>O) à une température de trois cent cinquante degrés (350°C). Il absorbe l'air de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et de l'eau (H<sub>2</sub>O), formant ainsi une base de carbonate de magnésium. Pratiquement insoluble dans l'eau et soluble dans les sels d'ammonium.

Dans la nature, ce produit sous la forme d'un minéral spécial-brucite.

#### **I.8.1.2. Propriétés chimiques :**

Ce matériau est à une température de 350°C se décompose en oxyde de magnésium et de l'eau. Interaction avec les acides dans ce sel de forme et de l'eau. Les interfaces avec des oxydes acides la réaction produit le sel et de l'eau. En outre de l'hydroxyde de magnésium est mis à réagir avec des solutions alcalines concentrées chaudes.

#### **I.8.1.3. Applications de l'hydroxyde de magnésium :**

- Comme un additif alimentaire, conçue pour la fixation du dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>.
- Le traitement des eaux usées.

- Comme additif dans divers détergents et comme composant dans les pâtes dentifrices.
- Raffinage du sucre et à produire de l'oxyde de magnésium.
- Une attention particulière est accordée à l'utilisation du produit chimique dans l'industrie de la santé.
- L'hydroxyde de magnésium est utilisé en thérapeutique comme antiacide le magnésium a d'autres rôles : activation des enzymes, synthèse des protéines et des sucres, contribution avec le potassium à la pression intracellulaire et avec le calcium à la rigidité des parois qui maintiennent le port de la plante [15].

## **I.9. Influence des additifs et surfactants sur les caractéristiques des revêtements composites.**

En pratique, lors de l'électrodéposition de métaux et ces composites, il est bien connu que l'introduction de petites quantités de substances organiques dans le bain d'électrolyse conduit à des changements plus ou moins importants sur le dépôt élaboré. La quantité requise de ces agents organiques est relativement faible et leur action est souvent spécifique pour un bain donné. L'action générale d'additifs est exprimée par la réduction de la rugosité de la surface et l'amélioration de la brillance du dépôt, l'amélioration de la structure cristalline, la taille de grain et les contraintes résiduelles réduites [7].

## **I.10. Généralité sur la corrosion:**

### **I.10.1. Définition de la corrosion:**

La corrosion résulte d'interactions physico-chimiques entre le métal et l'environnement provoquant des modifications de ses propriétés accompagnées d'une dégradation du métal.

En général, l'origine de la corrosion est la formation d'une pile électrochimique, qui se forme lorsqu'il y a une différence de potentiel entre deux parties à la surface du métal. Ainsi, la surface de l'acier est constituée d'une multitude de micro-piles constituées de zones anodiques et de zones cathodiques [16].

### **I.10.2. Les revêtements métalliques :**

Parmi les moyens de protection anticorrosion des aciers, la modification de l'interface métal-solution par élaboration d'un revêtement protecteur métallique ou organique, a souvent été et resté encore une solution retenue pour de nombreuses applications.

Le choix d'un matériau protecteur dépend de ses propriétés physicochimiques et essentiellement de sa tenue à la corrosion. L'adhérence, l'uniformité, l'épaisseur et suivant le cas la porosité sont les caractéristiques les plus importantes d'un revêtement métallique [17].

### I.10.2.1 Les différents types de Revêtement métallique

Dans le revêtement métallique on a deux types de revêtement (Anodique et cathodique) [17, 18]

#### I.10.2.1.1. Le revêtement Anodique

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) qui consiste à appliquer une couche de zinc sur la surface du métal.

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

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

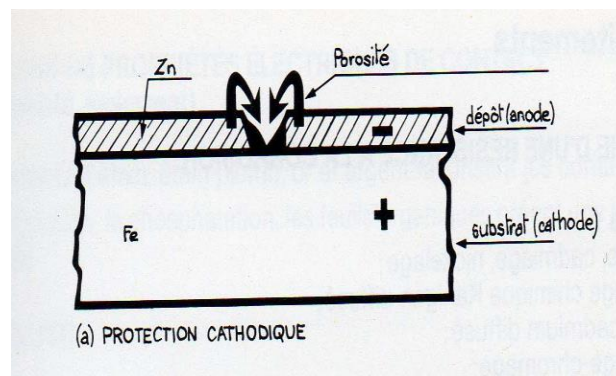


Figure I .2 : Le revêtement anodique.

#### I.10.2.1.2. Le revêtement Cathodique

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

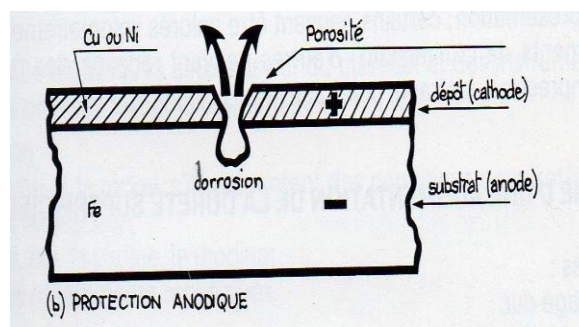


Figure I .3 : Le revêtement Cathodique.

## **I.10.3. Méthodes de protection contre la corrosion**

On peut décomposer ces méthodes en trois catégories [19] :

### **I.10.3.1. Les méthodes chimiques**

Protections par traitements chimique comme inhibiteur on appelle inhibiteur de corrosion toute substance qui ajoutée en très petite quantité dans le réactif corrosif permet de diminuer ou d'annuler la corrosion du métal Elle ne modifie donc pratiquement pas la nature ni la concentration du milieu. Les inhibiteurs agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif. Ils se fixent à la surface du métal sous une forme qui dépend de leur nature [20].

### **I.10.3.2. Les méthodes actives**

Méthodes électrochimiques utilisant un générateur coûteux en énergie [19] généralement on ne dispose que d'alternatif il est donc nécessaire de transformer le courant alternatif du secteur basse tension en courant continu à l'aide d'appareils dits « redresseur » Le circuit électrique se constitue alors ainsi, la borne (+) de sortie de redresseur

### **I.10.3.3. les méthodes passives**

Ces revêtements isolent le matériau de l'électrolyte ils nécessitent toute une préparation de la surface du métal de base de façon à ce que le revêtement soit adhérent. Est reliée à une masse métallique enterrée : anode prise de terre ou masse sacrificielle et sur laquelle la corrosion sera [20].

## **I.11. Comportement à la corrosion :**

Plusieurs articles sur les revêtements composites à matrice zinc adoptent la structure suivante : après une première partie dédiée à leur élaboration et leur caractérisation, les auteurs traitent du caractère protecteur des films, et de l'influence particulière des particules. Les études se basent sur des courbes de polarisation et de résistance de polarisation en milieu salin, des évolutions de potentiel d'abandon sur de longues durées d'immersion (comme Azizi avec des évolutions jusqu'à 14 jours d'immersion [21]) et des mesures d'impédance (pour modéliser les mécanismes de dégradation par des circuits équivalents).

Comme pour les autres revêtements à matrice métallique, les variations de comportement d'un revêtement avec particules par rapport à son homologue exempt de renfort sont assez ténues. La plupart des auteurs concluent que les revêtements composites se comportent globalement mieux, mais les interprétations sont diverses d'un article à l'autre. Il n'apparaît pas de tendance marquée quant à l'impact de l'incorporation de particules sur le comportement électrochimique du système composite. Concernant les valeurs de potentiel de corrosion ou l'évolution du potentiel au cours du temps, les

différences sont généralement très faibles, de l'ordre de quelques millivolts. Quelques articles présentent des valeurs de potentiel de corrosion des composites plus négatives que celles des revêtements de zinc. Ranganatha [15] présente des courbes de polarisation avec des valeurs de potentiel de corrosion plus négatives (environ  $-1,08\text{V/ECS}$ ) pour des dépôts composites Zn/CeO<sub>2</sub> obtenus avec un additif par rapport à des dépôts de zinc pur (environ  $-1,03\text{V/ECS}$ ). Concernant les valeurs de potentiel de corrosion ou l'évolution du potentiel au cours du temps, les différences sont généralement très faibles, de l'ordre de quelques millivolts. Quelques articles présentent des valeurs de potentiel de corrosion des composites plus négatives que celles des revêtements de zinc. Ranganatha [15] présente des courbes de polarisation avec des valeurs de potentiel de corrosion plus négatives (environ  $-1,08\text{V/ECS}$ ) pour des dépôts composites Zn/CeO<sub>2</sub> obtenus avec CTAB par rapport à des dépôts de zinc pur (environ  $-1,03\text{V/ECS}$ ).

## **I.12. Généralités sur les éléments à analyser (nitrates) :**

### **I.12.1. Composition chimique :**

Les nitrates sont des composés chimiques inorganique, composés d'atomes d'azote et d'atomes d'oxygène

D'un point de vue chimique, les nitrates sont des sels minéraux de l'acide nitriques. Ils sont très solubles dans l'eau, ne sont pas retenus par le sol et migrent vers les eaux superficielles et souterraines.

### **I.12. 2. Méthodes d'analyser des ions des nitrates :**

Afin d'éliminer les nitrates présents dans l'eau, différents procédés peuvent être mis en œuvre, des procédés biologique (dénitrification), des procédés physico-chimiques tels que l'échange ionique, l'électrolyse et la réduction électrocatalytique.

#### **I.12.2.1. Méthodes électrochimiques :**

De nombreuses méthodes ont été développées au cours de dernières années et la plupart d'entre eux impliquant des procédures compliquées. En revanche, en raison de la réponse rapide et une utilisation simple, les techniques de détection électrochimiques sont favorables pour la détermination des nitrates. Et ces techniques sont généralement basées sur leur réduction.

La réduction électrochimique de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> s'avère complexe à étudier du fait du nombre important d'intermédiaires stables et de produits susceptible d'être formés ces produits dépendent non seulement de la nature de l'électrode, mais également des paramètres expérimentaux comme le ph du milieu ou le potentiel de l'électrode.



De nombreuses études sont menées sur la réduction électrochimique des nitrates et conduisant à leur élimination par leur conversion en  $N_2$  ou en produits tels que  $NH_3$  ou  $NH_2OH$  utiles pour des applications en industrie. Le groupe de Tuba oznuler a étudié l'électro-réduction des nitrates sur une électrode de cuivre modifiée avec du graphène en milieu alcalin. M. Dortsiou et al ont étudié la réduction électrochimique des nitrates sur une cathode de bismuth. [15]

## *Liste de référence*

- [1] P. Waldfried , Electrochemistry of materials science , Elsevier (2008).
- [2] B. Tremillon , Electrochimie analytique et réaction en solution , tome 2, Édition Masson ; paris (1993).
- [3] G. Fontan , corrosion engineering Mc Gran-hillz , Édition ,USA (1985).
- [4] B. Bouzidi , dépôt par électrodéposition et ferisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïque à base de couche minces ;mémoire de magister ;université Ferhat Abbas ,Sétif
- [5] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical methods-Fundamentals and applications, John Wiley & Sons Inc. (2001).
- [6] G.Aurellie , relations structure / composite / propriétés de revêtements électrodeposés de nickel de taille de grain nanométrique , thèse de doctorat , université de la rochelle, Boumerdes , (2010) .
- [7] L. Achouri ,étude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide, thèse de master, université de BADJI MOKHTAR- ANNABA ; (2017) .
- [8] C.Oukaci.; F.Belhadj. . réduction électrochimique des ions nitrate et nitrite sur un alliage Cu-Ni électrodéposé sur du carbone graphite en présence de l'extrait d'ortie , thèse de master, université de Bejaia , (2014) .
- [9] D.R. Gabe. Protective layered electrodeposits. Electrochimica Acta. 39(1994)1115-1121.
- [10] F. a. Prince. Trans. Am. Electrochem. Soc. 54(1928) 315.
- [11] G.Williams. Electrodeposited composite coatings, Transactions of The Institute of Metal Finishing. 42 (182) 1964.
- [12] M. Azizi, W. Schneider, W. Plieth. Electrolytic co-deposition of silicate and microparticles with zinc. J Solid State Electrochem 9(2005) 429-437.
- [13] D. Thiemig, A. Bund. Characterization of electrodeposited Ni-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings. Surface and Coatings Technology 202 (2008) 2976-2984.
- [14] F. Wünsche, A. Bund, W. Plieth. Investigations on the electrochemical preparation of gold-nanoparticle composites. J Solid State Electrochem 8(2004) 209-213.
- [15] P. Patnaik, Guide de produits chimiques inorganiques, New York, McGraw-Hill, 2003 ISBN 0-07-049439-8.

[16] U. Evans et al, 208, 1929, pp 45, cité dans J. Robin, Edition MASSON et Cie, 1967, pp 357.


[17] Jean-Baptiste Thèse de Doctorat, , 14 Décembre 2012.

[18] A. Merati. ; comportement à la corrosion en milieux salins des revêtements monocouches de titane et d'aluminium et des multicouches alternées Ti/Al, élaborés par technique PVD multiars , Thèse de doctorat, l'institut national des sciences appliquées, Lyon, (1994).

[19] H. Al hajjar., Application et efficacité d'une protection galvanique aux aciers de précontrainte ,Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, (2008).

[20] C. Lemaitre, N. Pébère, D. Festy, "Biodéterioration des matériaux", EDP Sciences, (1998).

[21] S. Ranganatha, T.V. Venkatesha, K. Vathsala, M.K.P. kumar. Electrochemical studies on Zn/nano-CeO<sub>2</sub> electrodeposited composite coatings. Surface and Coatings Technology 208 (2012) 64-72.



*Chapitre II: conditions et méthodes expérimentales*

Dans le cadre de ce travail plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées, à savoir, les techniques d'élaboration des échantillons et les techniques de caractérisations [1]

Ce chapitre est une brève description des méthodes expérimentales utilisées dans notre travail, nous commencerons par le dispositif utilisé pour l'élaboration de nos couches. Ensuite une description générale des méthodes de caractérisations électrochimiques utilisées.

## II.1. Dispositif expérimentale :

### II.1.1. Montage et appareillage électrochimique :

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (PG P 201) piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel voltamaster 1, prédestiné pour commander le potentiostat précité.

Ce potentiostat est qualifié comme un circuit électronique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant comme le montre la figure (II.1)

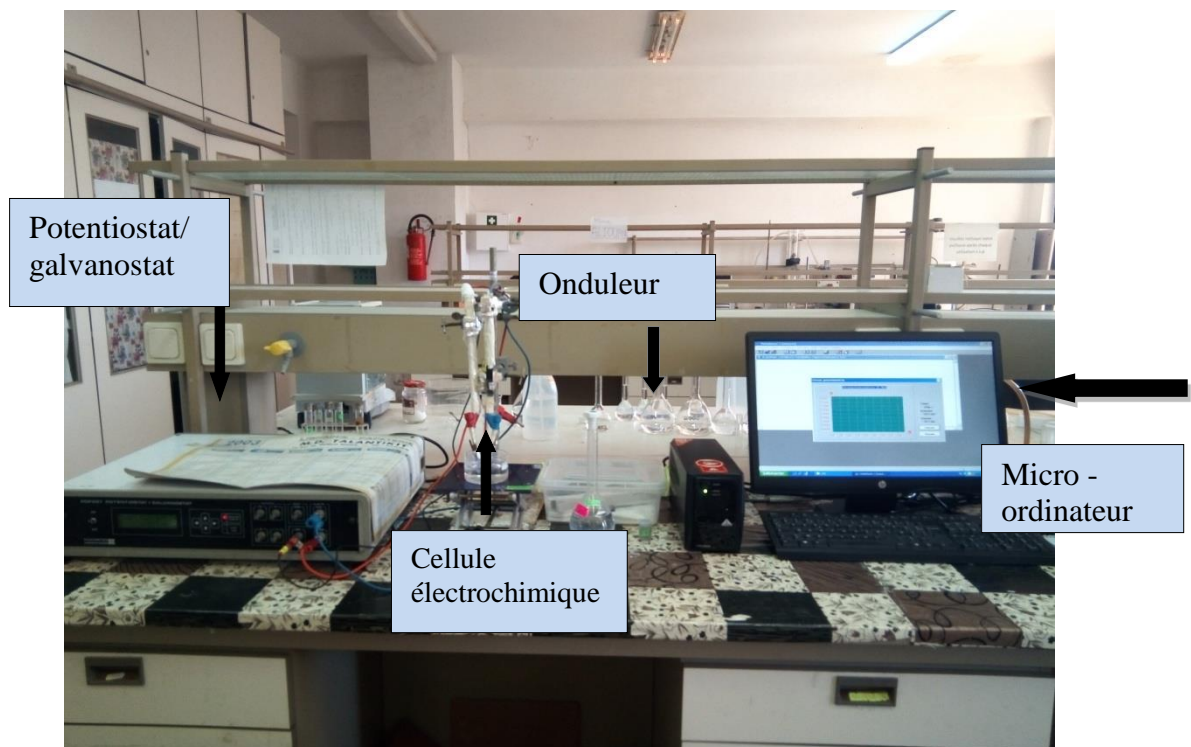
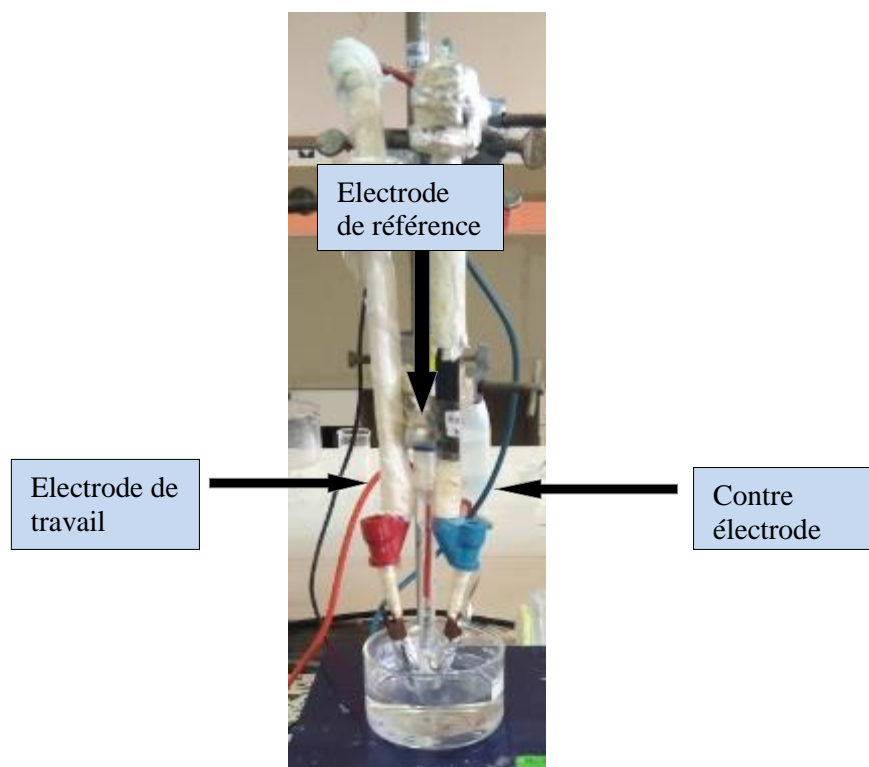


Figure II.1. Montage globale de l'installation

### II.1.2. Cellule électrochimique :

L'électrodéposition de  $Zn-Mg(OH)_2$  est réalisée dans une cellule en verre, d'une contenance de 100mL.

Il s'agit de montage typique à trois électrodes contrôlées par un potentiostat, une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé [2].



**Figure II.2.** Montage expérimental de la cellule électrochimique

### II.1.3. Les électrodes :

Les trois électrodes utilisées sont :

#### II.1.3.1. L'électrode de référence

C'est l'électrode qui nous permet de mesurer les potentiels appliqués à l'électrode de travail. L'électrode de référence en électrochimie est l'électrode normale à hydrogène (ENH), son potentiel est choisi comme l'origine des potentiels thermodynamiques à toutes températures. Ce type d'électrode de référence n'est pas aisé à utiliser, on lui préfère souvent les électrodes de référence dites secondaires, telles que : l'électrode au calomel saturé (ECS, + 0,245 V/ENH), l'électrode au sulfate mercurique (ESM, + 0,651 V/ENH) ou encore l'électrode  $Ag/AgCl$  (+ 0,221 V/ENH). Différents types d'électrodes de référence ont été utilisés en fonction des conditions d'élaboration.

Toutes les électrodes sont à jonctions de type fibre, c'est-à-dire que le contact entre la solution et l'électrode se fait par un capillaire très fin [3].



**Figure II.3 :** Schéma d'une électrode au calomel saturé

### II.1.3.2. Electrode de travail

C'est le substrat sur lequel on va réaliser le dépôt. La nature de l'électrode de travail est importante, elle est choisie en fonction de sa stabilité, de son domaine de polarisation, de ses paramètres de maille, mais également en fonction des études que l'on souhaite faire ultérieurement pour caractériser le matériau déposé. Dans notre cas, le type utilisé pour réaliser ce travail est l'acier oxydable ordinaire [3].

La composition en élément de l'acier ordinaire utilisé dans notre étude est donnée dans le tableau ci-dessous.

**Tableau II. 1 :** Composition chimique de l'acier (% massique).

Eléments	O	Fe L	S K	Cr K	Fe K
% massique	1.06	32.97	0.25	0.10	65.62



**Figure.II.4.** Plaque de l'acier ordinaire

### II.1.3.3. La contre électrode (CE)

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

Dans notre cas, nous avons utilisé une feuille de platine [1]

#### II.1.4. Préparation de la surface de l'échantillon [4]

Pour obtenir une bonne reproductibilité des expériences, la surface de l'électrode est Polie avant chaque dépôt en respectant les étapes suivantes :

- Polissage de la surface au papier verre p # 1200 jusqu'à # 4000.
- Lavage à l'acétone.
- Lavage a l'eau distillée.
- Séchage de la surface

#### II.1.5. Produits chimiques utilisées :

Dans toute notre étude nous avons utilisé les produits chimiques présentés dans le tableau II.2

**Tableau II.2.** Les produits chimiques utilisées

Produits et leurs formules	Masse Molaire (g/mol)	Pureté (%)	Densité (Kg/m <sup>3</sup> )
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142.02	99	-
H <sub>3</sub> bO <sub>3</sub>	61.83	99.5	-
ZnSO <sub>4</sub>	287.55	99.5	-
MgSO <sub>4</sub>	246.48	99	-
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	294.10	99	-
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58.08	-	784
HCl	36.46	-	1190
KCl KNO <sub>3</sub>	74.55	99	-

#### II.1.6 : Choix de bain électrolytique:

La composition du bain d'électrolyse joue un rôle prépondérant dans l'élaboration électrochimique des métaux [2]. Les différentes solutions que nous avons utilisées pour l'électrodéposition du composite sont regroupées dans le tableau II.3 :



Tableau II.3: Les différentes concentrations utilisées.

Produits	Solution 1 (électrolyte du support)	Solution 2	Solution3	Solution 4
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1 M	1 M	1 M	1 M
$\text{H}_3\text{BO}_3$	0.4 M	0.4 M	0.4 M	0.4 M
$\text{ZnSO}_4$	-	0.2 M	-	0.2 M
$\text{MgSO}_4$	-	-	0.2 M	0.2 M
PH = 4		Température entre 20-25 °C		

## II.2. Méthodes et techniques électrochimiques utilisées :

Les méthodes des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se font par la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué (voltampérométrie) ; ou par la variation du courant en fonction du temps (chroampérométrie) [5] ; ou aussi par la variation de potentiel en fonction de temps (Chronopotentiométrie). Dans ce paragraphe nous allons présenter le principe de fonctionnement de ces techniques

### II.2.1. Voltampérogramme :

La Voltammétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques [6].

On distingue deux types de voltammétrie :

#### II.2.1.1. Voltampérométrie cyclique:

Cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposé, on mesure alors le courant qui travers le système en fonction du potentiel.

Ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte.

Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif [7].

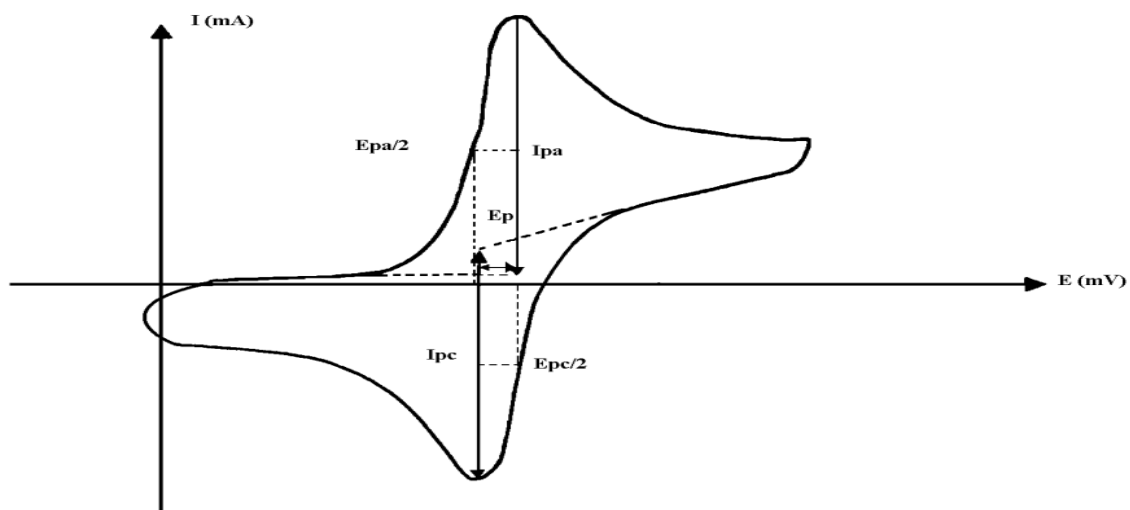
- **Principe :**

En voltampérométrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps, le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant entre l'électrode de travail et le contre électrode

Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité ( $i$ ) en fonction du potentiel ( $E$ ) le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les composés qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage

Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'électrolyte, puis chute lorsque la concentration de l'électrolyte est en baisse autour de la surface de l'électrode lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui re-oxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction et produit un courant de polarité inversée de balayage suivant.

Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction. par conséquent, l'information sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure



**Figure II.5 :** Voltampérogramme cyclique d'un couple redox

Avec :

- $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  : courant de pic anodique et cathodique
- $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : potentiel de pic anodique et cathodique

- $E_{pa}/2, E_{pc}/2$  : les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques
- $\Delta E_p$  : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .

## II.2.2. Chronogramme :

### II.2.2.1. Chronampérométrie :

La Chronampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps à un potentiel imposé. Cette technique a été employée pour l'oxydation électrochimique de l'alliage. La courbe densité de courant en fonction du temps ( $I = f(t)$ ) résultant de cette oxydation donne, d'après son allure, des indications sur les mécanismes opérant à travers le système alliage/couche bloquante/électrolyte. En effet, une décroissance rapide de la densité de courant ( $i$ ) jusqu'à sa stabilisation indique la formation d'un film, qui est d'autant plus passivant que la valeur de ( $i$ ) est faible. En revanche, une augmentation de la densité de courant laisse penser que le film conduit plus facilement le courant, ce qui peut être une conséquence de sa dissolution partielle.

L'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell comme suit :

$$i = n \cdot F \cdot C (D/\pi t)^{1/2} \quad (1)$$

Où :

$i$  : densité du courant,  $n$  : nombre d'électrons échangés,  $F$  : constante de Faraday.  $D$  : coefficient de diffusion,  $C$  : concentration,  $t$  : temps.

Le schéma théorique (Figure II.6) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

**Zone I** : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

**Zone II** : Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

**Zone III** : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitante pour la réaction de croissance du film déposé

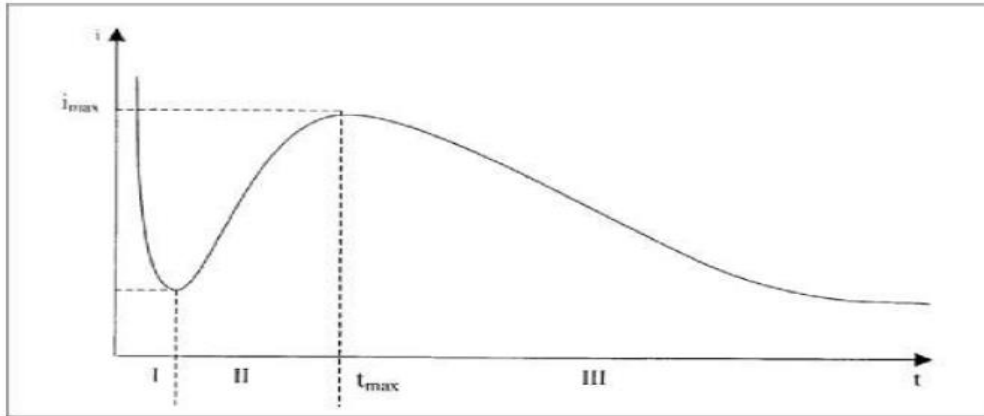


Figure II.6. Schéma théorique de la courbe courant-temps [7]

### II.2.2.2. Chronopotentiométrie :

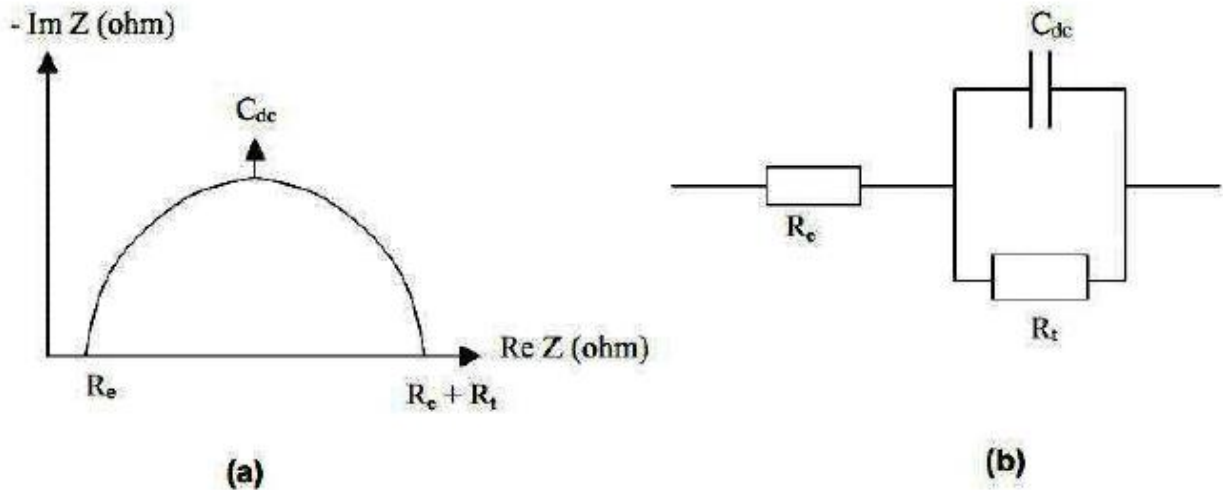
La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps à un courant imposé. Lorsque le courant global imposé est nul, la courbe obtenue représente l'évolution du potentiel de corrosion spontané en fonction du temps. Le potentiel comporte, dans ce cas, plusieurs dénominations selon les auteurs : potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), potentiel d'abandon ( $E_{\text{Ab}}$ ) ou encore potentiel en circuit ouvert ( $E_{\text{co}}$ ) [8].

### II.2.3. Impédance électrochimique :

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances sources de courant et sources de tension... Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance  $Z$ . Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédancemétriques a été introduite en 1960 par Sluyters. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation. Une impédance  $Z(\omega)$  peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne :

$$Z(\omega) = |Z| \cdot \exp(j\varphi) = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z). \quad (2)$$

L'impédance électrochimique est la réponse de l'interface à un signal sinusoïdal ( $i$  ou  $E$ ), Sur imposé à un signal continu et le système métal/solution peut alors être assimilé à un circuit électrique



**Figure II.7.** Détermination de la résistance de transfert par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique. (a) diagramme classique (coordonnées de Nyquist) (b) circuit électrique Equivalent [9].

Les principales applications en laboratoire de cette technique d'étude restent l'estimation de la résistance de polarisation et l'étude des mécanismes élémentaires de corrosion, mais la spectroscopie d'impédance électrochimique permet également de séparer les différentes composantes, à savoir la résistance d'électrolyte  $R_e$  et la résistance de transfert  $R_t$ , qui peut être différente de la résistance de polarisation. La détermination du courant de corrosion s'effectue alors à partir de relations du même type que celle établie dans le cas précédent :

$$I_{corr} = \frac{B}{R_t} \quad \text{Avec} \quad B = \frac{B_a * B_c}{2.3(B_a * B_c) I_{corr}} \quad (3)$$

Les mesures d'impédance sont intéressantes car elles peuvent permettre d'explicitier les mécanismes de corrosion. Toutefois, elles nécessitent un appareillage spécifique (analyseur de fonction de transfert) et leur exploitation est toujours plus délicate que pour les deux méthodes précédentes.

#### II.2.4. Diffraction de rayons X (DRX) :

La technique de diffraction des rayons X permet de connaître l'état de cristallisation du dépôt et d'identifier les phases cristallisées présentes dans un échantillon [7].

➤ **Principe :**

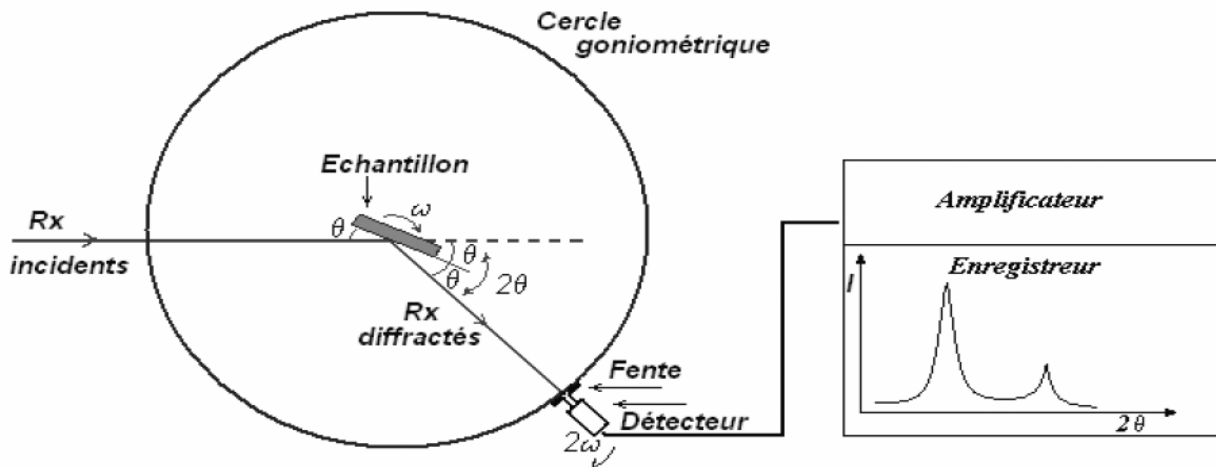
Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premiers plans de l'échantillon.

Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur la diffractométrie enregistré. Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les Plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \theta \quad (4)$$

Où  $\theta$  : l'angle entre le faisceau incident (ou faisceau réfléchi) et les plans des atomes,  $d_{hkl}$  distance entre les plans,  $\lambda$  Longueur d'onde des rayons X,  $n$  : Nombre entier positif (sauvant égal à 1).

A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la cristallographie de l'échantillon, déterminer la composition chimique, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou l'aille des grains).



**Figure II.8 :** Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre rasant de rayons X

**II.2.5. Méthode des droites de Tafel**

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion est l'extrapolation des droites de tafel au potentiel de corrosion. Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations :

- Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de  $I_{corr}$  se produise pendant le tracé de ces courbes.
- Les courbes  $E=f(\log i)$  doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées  $\log I=f(E)$  (figure. II.8), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion  $I_{corr}$  ( $A.cm^{-2}$ ) [10].

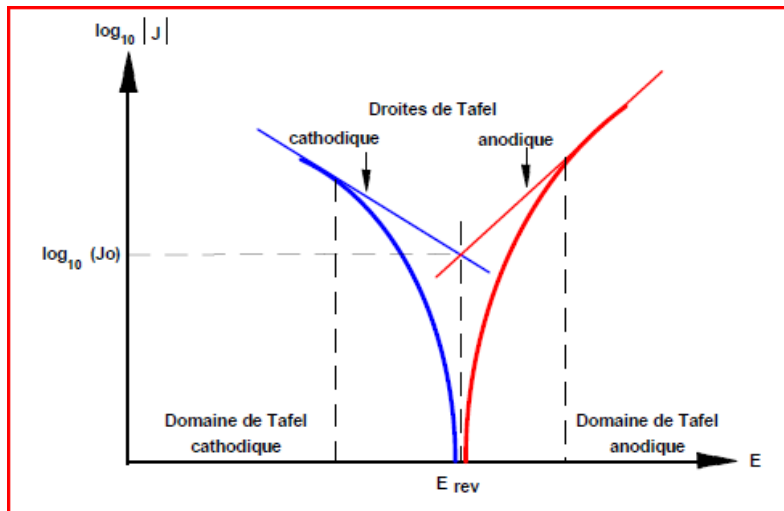


Figure II.8. Déterminations du courant de corrosion par la méthode des droites du Tafel

## *Liste de référence*

[1] **B. Benfedda**, préparation de films poreux d'aluminium anodisé et élaboration de nanofils de Bi et de Mn\_Bi par voie électrochimique, thèse de doctorat en science, université MOULOUD MAMMERI, TIZI OUZOU, (2011).

[2] **L. Achouri** , étude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide, thèse de master, université de BADJI MOKHTAR- ANNABA, (2017).

[3] **T. Saraoui**, étude des conditions expérimentales permettant l'élaboration des alliages électrolytiques de type  $Ni_{100-x} P_x$ , thèse de magister en physique, université de ELADJ LAKHDAR, BATNA , (2011) .

[4] **F. Hafaidia**, électrodéposition d'alliages Zn-Ni en milieu alcalin et leur propriété électrocatalytique, thèse de magister, université de BADJI MOKHTAR- ANNABA , (2010).

[5] **W. Djouder , K. Boufassa** ; électrodéposition de l'alliage Zn-Mn en milieu citrate application dans le béton armé, thèse de master ,université Abderrahmane mira , Bejaia ,(2015).

[6] **B. Trémaillon.**, Electrochimie analytique et réactions en solution Tome2 Paris ; Ed. Masson et Cie, p83.

[7] **S. Hernandez, J. R. Vera**, "A statistical approach for studying CO2 corrosion inhibition of carbon steel, using electrochemical impedance spectroscopy", Corrosion 98, San Diego Ca, 28-27 mars, 23 (1998).

[8] **N. Hamamouche, M. Bekka**, élaboration des couches minces d'hydroxyde de magnésium : applications vis-à-vis de la réduction des nitrates et de l'eau oxygénée, thèse de master, université Abderrahmane mira, Bejaia, (2018).

[9] **N. Bouamama, S. Madene. S**, thèse magister, élaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin, Université de

[10] **D. Landolt**, "Corrosion et chimie de surface des métaux", traité des matériaux, presses Polytechniques et Universitaires Romande,12, (2003)





*Chapitre III : résultats et discussions*

Dans ce chapitre nous allons exposer et interpréter l'essentiel de nos résultats expérimentaux sur l'optimisation des conditions expérimentales d'électrodéposition de composite Zn-Mg(OH)<sub>2</sub> sur l'acier ordinaire, en milieu acide en absence et en présence de citrate de sodium, par différentes méthodes électrochimiques. Ensuite nous nous intéresserons à l'étude des propriétés de corrosion et les propriétés electrocatalytiques vis-à-vis de la réduction des nitrates.

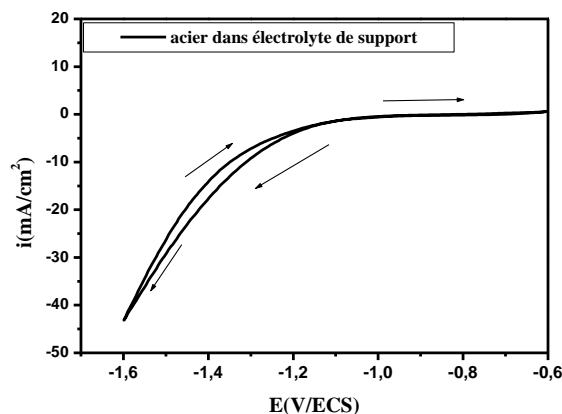
### III.1. Optimisation des conditions expérimentales d'électrodéposition

#### III.2.1. Sans l'ajout de l'additif :

Cette partie concerne essentiellement l'étude cinétique détaillée de l'électrodéposition des espèces Zn, Mg(OH)<sub>2</sub> et Zn/Mg(OH)<sub>2</sub> par la mise en œuvre de la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie.

##### III.2.1.1. Etude cinétique par voltammétrie cyclique :

Une étude préliminaire menée par voltammétrie cyclique est consacrée au comportement électrochimique du substrat, en effet la figure (III.1) montre un voltampérogramme typique de l'acier oxydable dans un bain électrolytique contenant Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) et H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (0.4M) tracé dans un domaine de potentiel allant de -0.5V jusqu'à -1.6V.



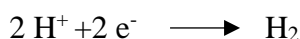
**Figure III. 1:** Voltampérogramme cyclique d'une électrode d'acier dans un électrolyte contenant 1M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0.4M de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> à V<sub>b</sub> = 8 mV/s.

On note l'absence totale de courant anodique ce qui indique que la surface de l'acier est inactive. Un courant cathodique important qui apparaît à partir d'un potentiel de (-1.2V/ECS) est attribué à la réduction des protons H<sup>+</sup> selon :  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ .

Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux à partir d'une solution aqueuse [1].

Avant de passer à l'étude de composite Zn-Mg(OH)<sub>2</sub>, une étude par voltammétrie cyclique de notre substrat dans des bains contenant respectivement des ions Zn<sup>2+</sup> et Mg(OH)<sub>2</sub> semblerai nécessaire. La figure III.2 présente les voltammogrammes de notre substrat plongé dans l'électrolyte dans (a) 0.2 M ZnSO<sub>4</sub> et (b) 0.2 M MgSO<sub>4</sub> plus l'électrolyte support composé de 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Les voltampérogrammes obtenus nous permettent donc de déterminer la gamme de potentiel dans laquelle l'électrodéposition est possible. [2]

Pour la solution de ZnSO<sub>4</sub> (Figure III.2a), nous observerons qu'au cours du balayage aller, la réduction des ions Zn<sup>2+</sup> selon :  $Zn^{2+} + 2e \longrightarrow Zn$  commence à un potentiel de -1.08V/ECS et donne un pic cathodique à -1.26V/ECS. Après ce pic de déposition, le courant augmente jusqu'à un potentiel de -1.6V/ECS. Cette augmentation est due à la réduction de l'hydrogène sur les germes de zinc déposés sur la surface de l'acier



Au balayage retour on observe un pic d'oxydation à -0.8V correspond à la dissolution de zinc formé lors de balayage aller.

Par contre, pour la solution MgSO<sub>4</sub>, (Figure III.2b), on observe sur le voltammogramme l'existence d'un courant significatif à partir de -1.1V/ECS.

Au-delà d'un potentiel de -1.3V/ECS, on observe une augmentation de la densité de courant qui correspond à la formation de Mg(OH)<sub>2</sub> ce dernier se forme par la réduction de O<sub>2</sub> dessous et Mg<sup>2+</sup> selon les réactions suivantes

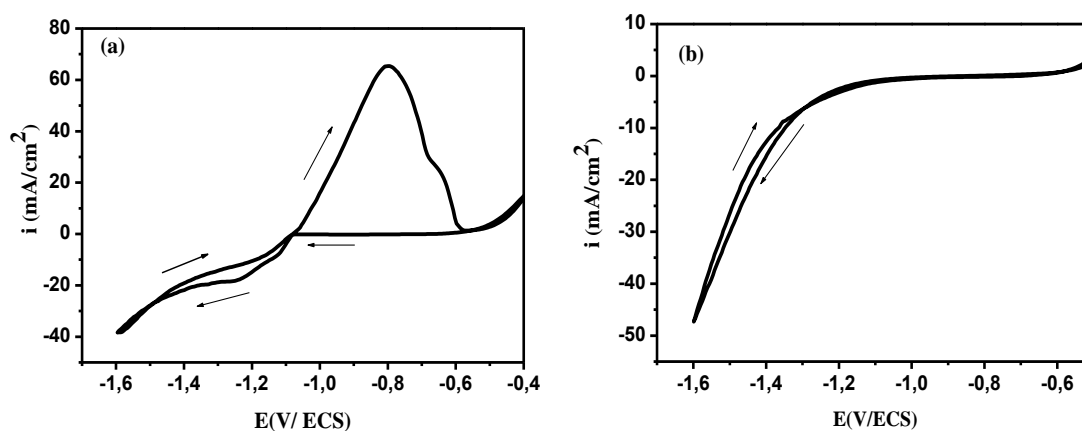


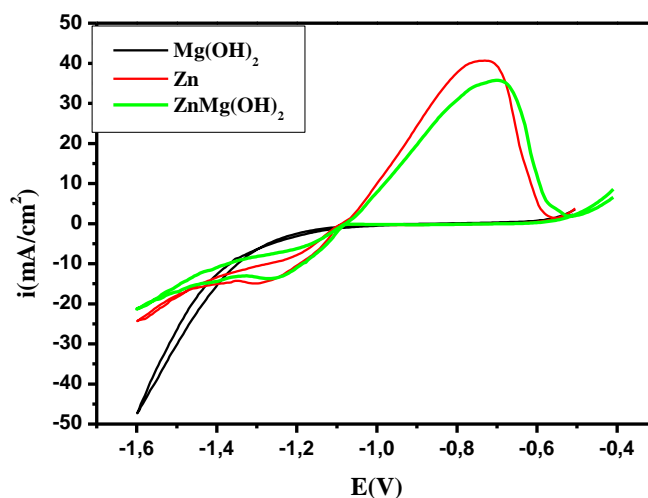
Figure III.2. Voltampérogramme cycliques d'une électrode d'acier dans un électrolyte contenant 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> avec: a) 0.2M ZnSO<sub>4</sub>, b) 0.2M MgSO<sub>4</sub> avec V<sub>b</sub> = 8 mV/s et pH=4.

Cette observation signe que le substrat en acier est très actif. Ceci nous indique que le  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  peut être déposé à des potentiels très faibles. au balayage retour aucun pic d'oxydation n'est observé ce qui indique que le  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  formé est stable.

➤ **Pour le composite  $\text{Zn-Mg}(\text{OH})_2$**

Pour le cas du système  $\text{Zn-Mg}(\text{OH})_2$  (Figure III.3), au balayage cathodique, une augmentation du courant est observé à un potentiel de  $-1.1\text{V}/\text{ECS}$  et un pic cathodique est observé au potentiel de  $-1.24\text{V}/\text{ECS}$ . Par comparaison avec les courbes précédentes (a) et (b), il est clair que ces pics correspondent respectivement à la réduction de  $\text{Zn}^{2+}$  et la formation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

On remarque aussi sur le voltamogramme la présence d'un croisement de branche cathodique en aller et retour, ceci est dû aux phénomènes de nucléation et de croissance cristalline des nouvelles phases de  $\text{Zn-Mg}(\text{OH})_2$  [3].



**Figure III.3.** Voltampérométrie cyclique d'une électrode d'acier dans un électrolyte contenant  $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  et  $0.4\text{M H}_3\text{BO}_3$  avec:  $0.2\text{M ZnSO}_4 + 0.2\text{M MgSO}_4$  ( $100\% \text{ Zn} - 100\% \text{ Mg}(\text{OH})_2$ ),  $V_b = 8 \text{ mV/s}$  et à  $\text{pH}=4$ .

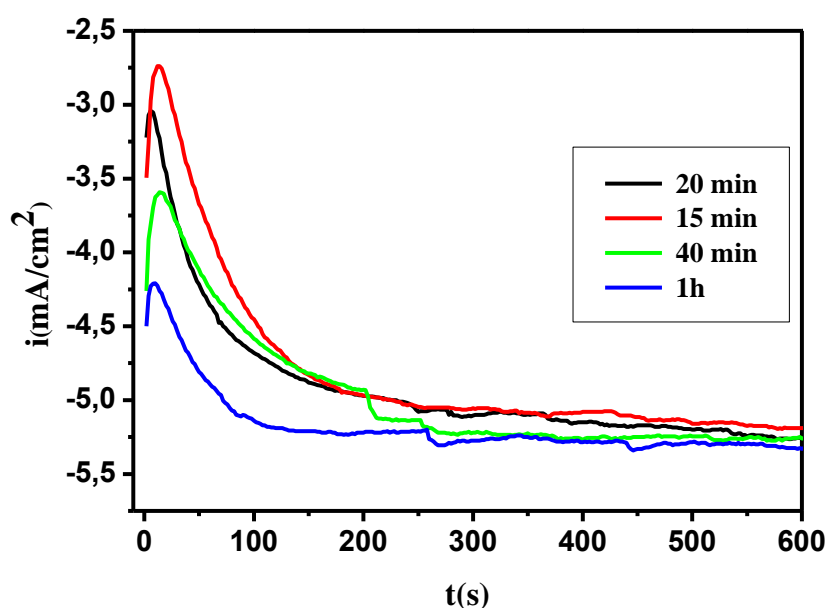
Lors du balayage retour, il y a un décalage du pic d'oxydation vers des potentiels plus positif avec une diminution de son intensité par rapport à celui enregistré sur les courbes précédentes (**Figure III.3 a et b**) ce qui est dû à la codéposition de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

On remarque aussi que la courbe du système  $\text{Zn-Mg}(\text{OH})_2$  se situe entre celles de  $\text{Zn}$  et de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Il serait très probable que les dépôts de composite soient relativement riches en  $\text{Zn}$ .

### III.2.1.2. Etude par Chronoamperométrie

La chronoampérométrie est une technique qui révèle des informations très intéressantes sur les premiers instants de dépôts sur le substrat, qui détermine ensuite la croissance dans des étapes ultérieures. **Le figure III.4** montre les chronoamperométrie des dépôts de composite Zn-Mg(OH)<sub>2</sub> à -1.2V pour différents temps d'électrodéposition (15 min, 20 min, 40 min et 1h).

Ces transitoires, présentant un comportement similaire, sont caractérisées par une diminution rapide du courant en un temps très court, ce qui correspond à la charge de la double couche. Ensuite, par une augmentation du courant dû à la croissance de germes ou les cristallites de Zn-Mg(OH)<sub>2</sub> et au nombre croissant de ces germes présents à la surface de l'électrode. Nous remarquons que la densité du courant augmente avec l'augmentation de temps d'électrodéposition.



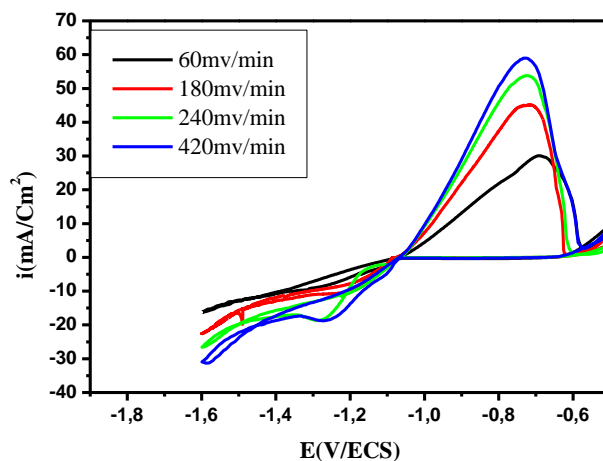
**Figure III.4.** Chronoampérométrie de composite Zn-Mg(OH)<sub>2</sub> obtenue à -1.2V et à différents temps d'électrodéposition.

### III.2.1.3. Influence de la vitesse de balayage

**La figure III-5** représente les voltamétries cycliques obtenus à partir d'électrolyte contenant 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0.4M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> avec : 0.2M ZnSO<sub>4</sub> + 0.2M MgSO<sub>4</sub> (100% Zn – 100% Mg(OH)<sub>2</sub>), à différentes vitesse de balayage.

On observe que lorsque la vitesse de balayage augmente les potentiels des pics anodiques se décalent à des valeurs plus positives, et les potentiels des pics cathodiques décalent

vers des potentiels plus cathodiques avec l'augmentation de l'intensité de courant de ces pics. [4].

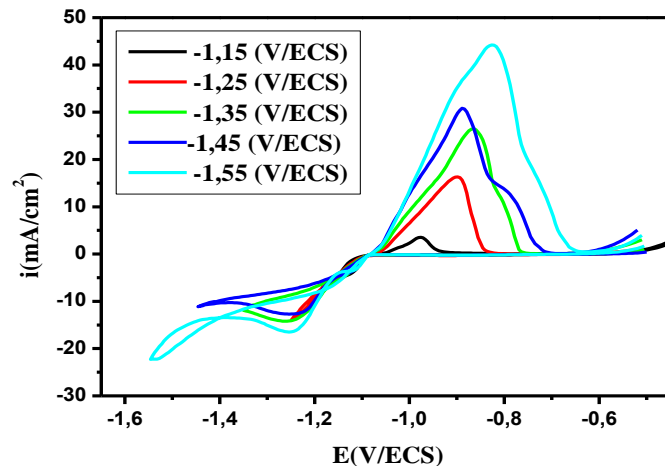


**Figure III.5.** Voltampéromètre cycliques d'une électrode d'acier dans un électrolyte contenant 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0.4M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  avec : 0.2M  $\text{ZnSO}_4$  + 0.2M  $\text{MgSO}_4$  (100% Zn – 100% Mg), à différentes vitesses de balayage, pH=4.

#### III.2.1.4. Influence du potentiel des bornes cathodiques :

Pour étudier l'effet du potentiel des bornes cathodiques sur la cinétique d'électrodéposition de  $\text{ZnMg}(\text{OH})_2$ , plusieurs voltampéromètres ont été enregistrés sur le substrat en acier, avec une vitesse de balayage de 8mV/s, les courbes correspondantes sont présentées sur la figure (III.6). On observe que les pics cathodiques se déplacent vers le potentiel le plus négatifs et les pics anodiques vers les potentiels positifs lorsque le potentiel limite augmente dans le sens cathodique.

La densité de courant anodique augmente lorsqu'on varie le potentiel limite de -1.15V/ECS à -1.55V/ECS, puis celle-ci diminue pour des potentiels inférieurs à -1.55V. La réaction de dégagement d'hydrogène est à l'origine de cette diminution.

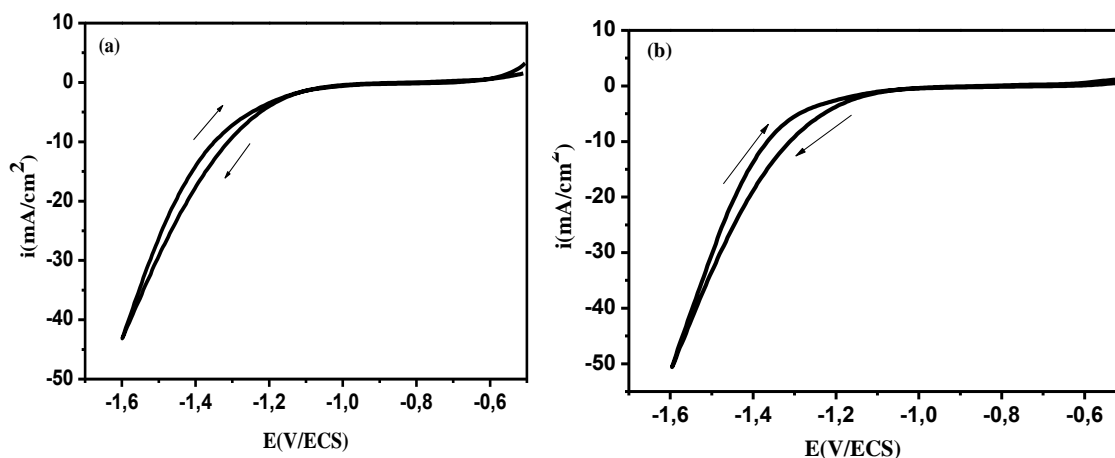


**Figure III.6.** Influence du potentiel des bornes cathodiques sur le comportement anodique de dépôt de  $0.2 \text{ M ZnSO}_4 + 0.2 \text{ M MgSO}_4$  avec l'électrolyte support ( $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.4 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ ) à  $\text{pH}=4$ ;  $V_b = 8 \text{ mV/s}$ .

### III.2. Effet de l'additif sur l'électrodéposition de composite $\text{Zn-Mg(OH)}_2$

#### III.2.1. Ajout d'additif :

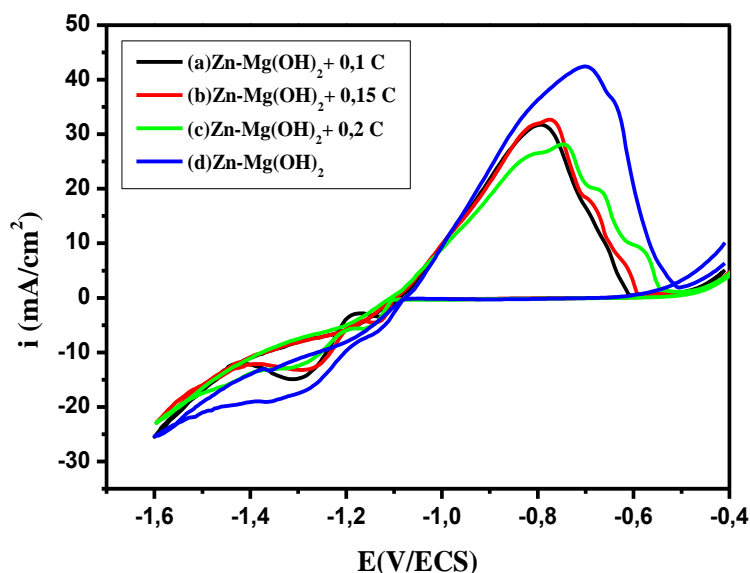
L'ajout des additifs organique se fait en premier lieu dans l'électrolyte support afin de voir si les substances ajoutées subissent des réactions électrochimiques ou pas lors du passage du courant à travers la solution électrolytique. La figure III.7 rassemble les voltamogrammes réalisés à partir d'un bain sans additifs (Figure III.7.a), bain contenant des citrates comme additif (Figure III.7.b). Effectivement, cette dernière figure montre bien qu'aucune réaction électrochimique ne se déroule à la surface de l'électrode que ce soit en présence des additifs ou sans additifs à l'exception de celle de dégagement d'hydrogène qui est inévitable dans les solutions aqueuses.



**Figure III-7 :** Voltampérogramme du substrat d'acier plongé dans : a)  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.4 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ , b)  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.4 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,2 \text{ M citrate de sodium}$ , respectivement.

### III.2.2 Ajout de citrates

La **figure III.8** présente les courbes voltamétriques enregistrées en présence de différentes concentrations de citrate pour voir l'effet de cet additif sur la cinétique ainsi que sur le mécanisme de formation de  $\text{Zn-Mg(OH)}_2$ .



**Figure III. 8:** Voltampérogramme cycliques de l'électrode d'acier lors de l'électrodéposition de du système  $\text{Zn-Mg(OH)}_2$  en présence de différentes concentrations de citrate : a) 0.1M, b) 0.15M, c) 0.2M et d) 0.0M, respectivement.

D'après les voltamogrammes, il est clair que l'ajout du citrate influe remarquablement sur le mécanisme et la cinétique de déposition de  $\text{Zn-Mg(OH)}_2$ . En effet, l'augmentation de la concentration des citrates cause la diminution des densités du courant des pics cathodiques et anodiques ce qui veut dire que le processus de déposition est devenu plus lent par rapport au dépôt sans additif.

#### III.2.2.3. Caractérisation des dépôts par DRX

Les dépôts électrolytiques  $\text{Zn-Mg(OH)}_2$  obtenue en milieu légèrement acide, ont été analysés par diffraction de rayons X dans le but d'étudier leurs structures cristallines.

Le diffratogramme de DRX est représenté par la **Fig.III.9**, sur l'intervalle  $2\theta$  compris entre  $35^\circ$  et  $45^\circ$ . On remarque la présence de zinc et  $\text{Mg(OH)}_2$  ce qui confirme la formation de composite  $\text{Zn-Mg(OH)}_2$



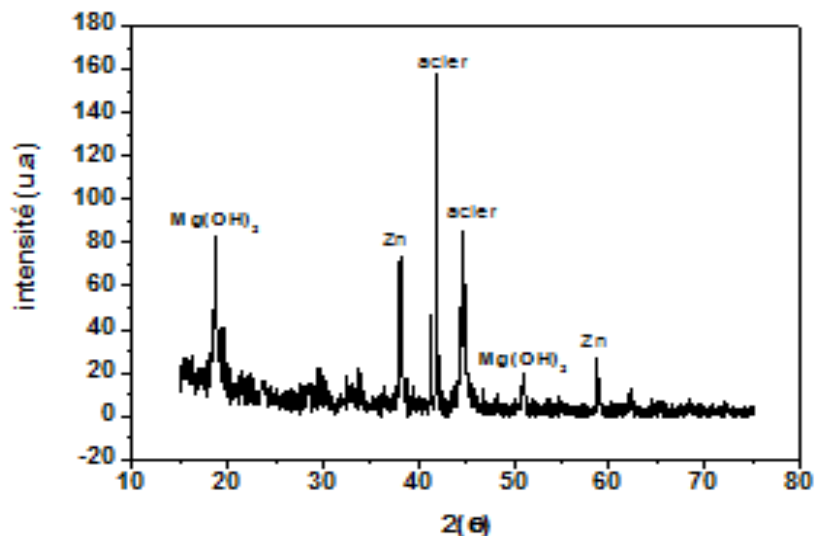


Figure III.9 : Diffractogramme des rayons X de composite Zn-Mg(OH)<sub>2</sub>

### III.3. Applications :

#### III.3.1. Propriétés électrocatalytique de Zn-Mg(OH)<sub>2</sub> vis –vis de la réduction des nitrates.

Les couches de Zn-Mg(OH)<sub>2</sub> électrodéposé sur l'acier au milieu sulfate ont été testé pour les utiliser comme électrode-catalyseur pour l'électro-réduction des ions nitrates.

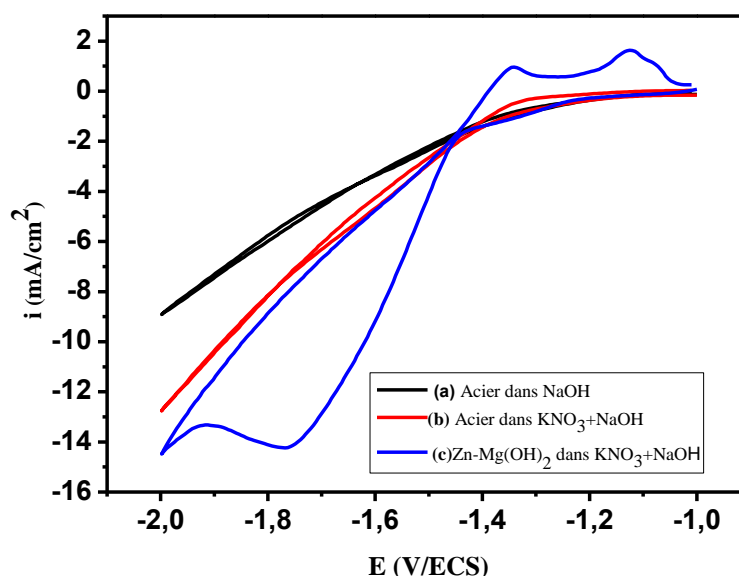


Figure III.10. Voltampéromme de réduction des nitrates de l'acier dans : (a) NaOH, (b) dans KNO<sub>3</sub> + NaOH et (c) dépôt de Zn-Mg(OH)<sub>2</sub> sur l'acier obtenue à -1.2V pendant 1h.

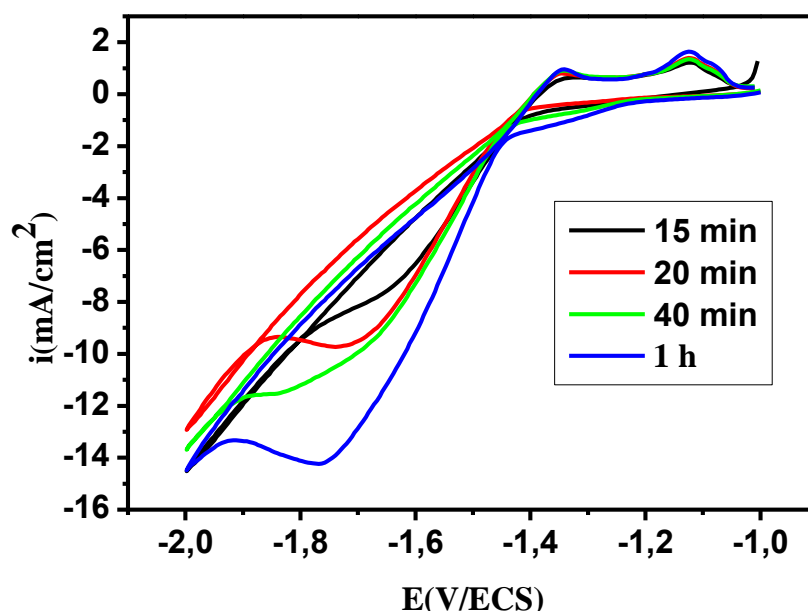
Avant d'étudier le comportement électrocatalytique de ces couches vis-à-vis de la réduction des nitrates, nous avons réalisé des voltampérogrammes de l'acier en milieu NaOH et  $\text{KNO}_3$  en présence de NaOH (**figure III. 10 (a et b)**). Nous remarquons pour les deux solutions seule la réaction de dégagement d'hydrogène, débutant à  $-1,4$  V/ECS.

Par contre la **figure 10** montre la réponse électrocatalytique de dépôt de  $\text{Zn-Mg(OH)}_2$  sur l'acier obtenue à  $-1,2$  V pendant 1h, on observe un large pic de réduction qui apparaît à un potentiel d'environ  $-1,76$  V/ ECS, Ce pic cathodique est attribué à la réduction des ions nitrates  $\text{NO}_3^-$ . D'après ces résultats, on peut conclure qu'il ya une possibilité d'utiliser ce composite comme électrode-catalyseur pour l'électro-réduction des ions nitrates.

### III.3.1.1. Effet de temps d'électrodéposition de composite $\text{Zn-Mg(OH)}_2$ sur la réduction des nitrates :

Les voltampérogrammes de la **figure (III.11)** montrent que le temps d'électrodéposition a une grande influence sur la qualité de dépôt ainsi que sur son activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction des nitrates.

En effet pour des temps allant de 15min à 1h, les courbes de réduction des nitrates illustrés dans la figure montrent que la meilleure réponse électrocatalytique pour un potentiel de  $-1,2$  V est obtenus à un temps de 1h avec une intensité de courant plus importante.

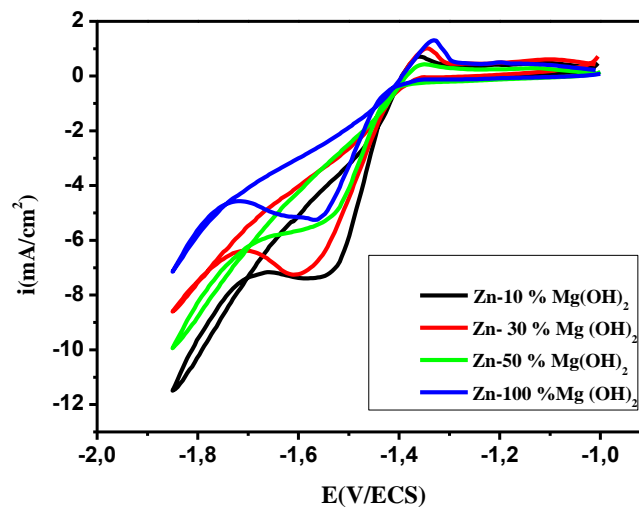


**Figure III. 11.** Voltampérogramme de réduction des nitrates  $\text{KNO}_3=0,01\text{M}$ ,  $\text{NaOH}=0,1\text{M}$  sur acier modifié par  $\text{Zn-Mg(OH)}_2$  obtenue à  $-1,2\text{V/ECS}$  et à différents temps d'électrodéposition,  $V_b = 8\text{mV/s}$ .

### III.3.1.2. Influence de la concentration (pourcentage en $Mg(OH)_2$ ) sur la réduction des nitrates:

L'effet de la concentration de  $Mg(OH)_2$  sur la réponse électrocatalytique a été étudié et montré sur la (figure III. 12).

Les résultats obtenus montrent que le courant des pics de réduction des nitrates diminue avec l'augmentation de pourcentage de  $Mg(OH)_2$  (10% à 100%). On peut constater que le meilleur pic de réduction est obtenu pour 100%Zn-10% $Mg(OH)_2$ .

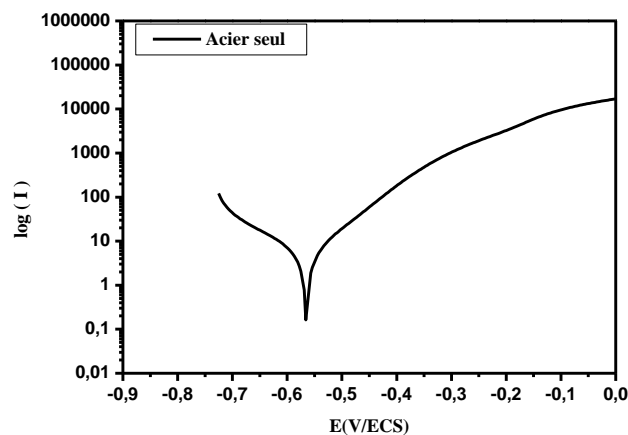


**Figure III.12.** . Voltampérométrie de réduction des nitrates  $KNO_3=0,01M$ ,  $NaOH=0,1M$  sur l'acier modifié de zinc et à différentes concentrations en  $Mg(OH)_2$ .

### III.3.2. Etudes de la corrosion :

#### III.3.2.1. Comportement de l'acier dans NaCl 3% :

La figure montre la courbe de Tafel de l'acier seul dans NaCl 3%.



**Figure III.13 :** courbe de polarisation de l'acier seul dans NaCl 3%.

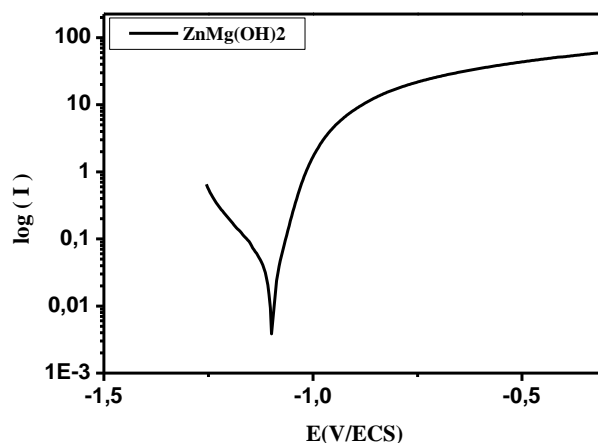
Le tableau suivant rassemble les résultats des tests de polarisation de l'acier dans les milieux : NaCl à différentes concentrations :

**Tableau III.1** : Résultat de polarisation de l'acier seul.

	$E_{corr} (i=0)$ (V/ECS)	$R_p$ ( $K\Omega.cm^2$ )	$I_{corr}$ ( $mA/cm^2$ )	$Ba$ (V)	$Bc$ (V)
<b>Acier</b>	-0,565	0,221	3,014	0,064	-0,083

### III.3.2. 2. Comportement de $ZnMg(OH)_2$ en milieu NaCl 3%

Les essais de la corrosion pour ces échantillons ont été réalisés dans une solution aqueuse aérée de NaCl à 3%, maintenue à température ambiante et sans agitation.



**Figure III.14.** courbe de polarisation de  $ZnMg(OH)_2$  dans NaCl 3%

L'analyse de ces courbes de Tafel obtenus, montre que les potentiels de corrosions  $E_{corr}$  de l'acier en présence de différents revêtements, se déplacent vers des valeurs plus négatives que l'acier seul, et les valeurs de  $I_{corr}$  et  $E_{corr}$  sont plus négatives que celles de  $ZnMg(OH)_2$  qui offrent une protection cathodique pour l'acier par anode sacrificielle.

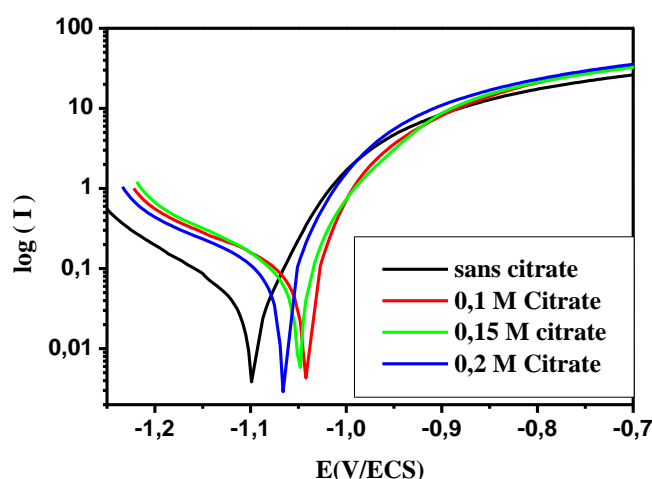
Les valeurs  $I_{corr}$  et  $R_p$  sont calculé dans le tableau III.2.

**Tableau III.2** : paramètres cinétiques  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$ , et  $R_p$  déduites des droites de Tafel des dépôts dans une solution de NaCl 3%.

Echantillons	$E_{corr} (i=0)$ (V/ECS)	$R_p$ ( $K\Omega.cm^2$ )	$I_{corr}$ ( $mA/cm^2$ )	Ba (V)	Bc (V)
Acier	-0,565	0,221	3,014	0,064	-0,083
Alliage ZnMg(OH) <sub>2</sub>	-1.110	0.545	0.072	0.05	-0.128

**III.3.2.3. Comportement de ZnMg(OH)<sub>2</sub> avec additifs dans NaCl 3 % :**

Les valeurs de  $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$  et  $R_p$  sont rassemblées dans le tableau III.3 La résistance à la corrosion des dépôts électrodéposés en présence de citrate est beaucoup meilleure que celle du dépôt préparé sans additif dû à leurs potentiels de corrosion plus positif, densités de courant faible et résistances de polarisation élevées.



**Figure III.15.** Courbes de polarisation de ZnMg(OH)<sub>2</sub> seul dans NaCl avec les différentes concentrations de citrate

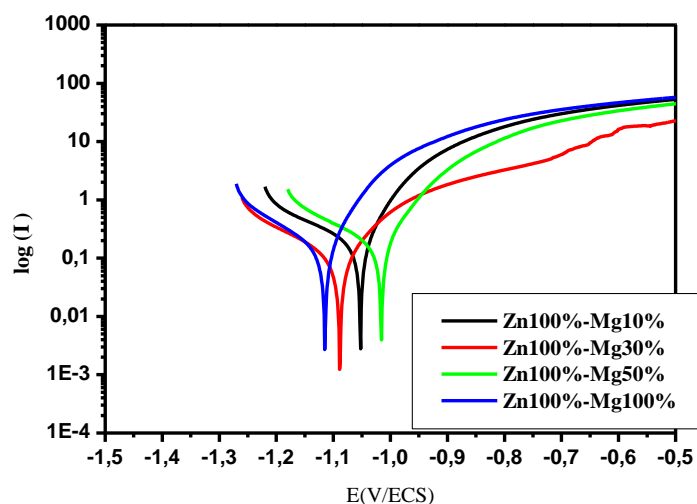
**Tableau III.3 :** paramètres cinétiques  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$ , et  $R_p$  déduites des droites de Tafel des dépôts sans et avec différentes concentrations de citrate dans une solution de NaCl 3%.

	0,1C	0,15C	0,2C	Zn-Mg (OH) <sub>2</sub>
<b><math>E_{corr}</math> (V/ECS)</b>	-1,058	-1,048	-1,667	-1.110
<b><math>I_{corr}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	0,077	0,060	0,074	0.077
<b>Ba (v)</b>	0,042	0,047	0,048	0.05
<b>Bc(v)</b>	-0,189	-0.119	-0.151	-0.102
<b><math>R_p</math> (KΩ.cm<sup>2</sup>)</b>	0,310	0,562	0.414	0.545

**III.3.2.4. Effet de concentration Mg(OH)<sub>2</sub> :**

La figure III.16 présente les courbes de Tafel de l’acier dans le bain d’électrolyte avec différentes concentrations de hydroxyde de magnésium (0.2M, 0.1M, 0.06M et0.02M).

Dans le but de déterminer la meilleure concentration d’hydroxyde de magnésium qu’on ajoute pour obtenir la bonne protection de substrat.



**Figure III.16:** courbes de Tafel de ZnMg(OH)<sub>2</sub> différents concentration de Mg(OH)<sub>2</sub> déposé à -1.3V/ECS dans une solution NaCl 3% pondant 30min d’immersion.

**Tableau III.4** : paramètres cinétiques  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$  et  $R_p$  déduites des droites de Tafel des dépôts dans une solution de NaCl 3%.

	Acier Seul	100%Zn-10%Mg(OH) <sub>2</sub>	100%Zn-30%Mg(OH) <sub>2</sub>	100%Zn-50%Mg(OH) <sub>2</sub>	100%Zn-100%Mg(OH) <sub>2</sub>
<b>E<sub>corr</sub> (V)</b>	-0.565	-1,05	-1,089	-1,018	-1 ,110
<b>I<sub>corr</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	3.014	0,138	0,098	0,083	0,077
<b>B<sub>a</sub> (V)</b>	0.064	0,058	0,107	0,082	0,066
<b>B<sub>c</sub> (V)</b>	-0.083	-1,855	-0.192	-0,174	-0.102
<b>R<sub>p</sub> (KΩ.cm<sup>2</sup>)</b>	0.221	0,188	1.072	0,812	0,545

Les valeurs de  $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$  et  $R_p$  sont rassemblées dans le tableau III.4 La résistance à la corrosion de dépôt électrodéposée 100%Zn-30% Mg(OH)<sub>2</sub> est meilleure.

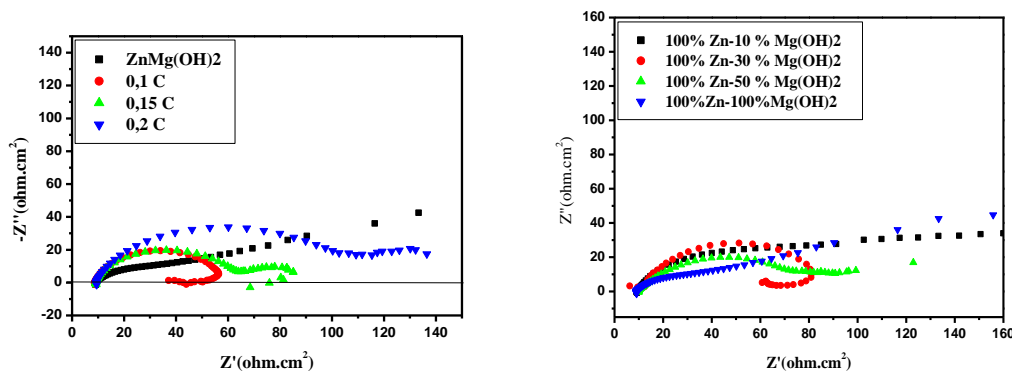
La densité de courant de corrosion diminue alors que la résistance de polarisation augmente avec le décroissement de la concentration de l'électrodéposition. Ces résultats sont en bon accord car la résistance  $R_p$  est inversement proportionnelle à  $I_{corr}$  et peut être obtenue par l'intermédiaire de la relation de Stern-Geary selon :

$$R_p = [\beta_a \beta_c] / [2.3(\beta_a + \beta_c) \cdot I_{corr}] \quad [5]$$

### III.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

En complément des mesures stationnaires qui viennent d'être décrits, des mesures d'impédance électrochimique ont été effectués pour mieux comprendre le comportement à l'interface des échantillons.

Les spectres d'impédance électrochimique sont donnés par la représentation de Nyquist. Après 30 min d'immersion montrent un comportement capacitif de l'interface dans tout le domaine des fréquences utilisées, on observe la présence d'une boucle en parallèle avec une résistance de transfert de charge  $R_t$ . Notons que les diamètres de ces boucles capacitives représentent la résistance de transfert de charge. Ce dernier augmente avec la diminution de pourcentage de magnésium. La résistance d'électrolyte, obtenue par l'intersection aux hautes fréquences de la boucle avec l'axe des réels, est estimée à quelques Ohms.



**Figure III.17.** Diagramme de Nyquist des différents dépôts à différentes concentrations a) des citrates et b) d’hydroxyde de magnésium après 30min d’immersion dans une solution NaCl 3%.

L’ensemble des paramètres  $R_e$ ,  $R_t$  et  $C$  obtenus à partir des diagrammes d’impédance pour l’ensemble des dépôts est rassemblé dans le tableau suivant :

**Tableau III.5 :** valeurs de  $R_e$ ,  $R_t$  et  $C$  évaluées à partir de diagramme de Nyquist

	ZnMg(OH) <sub>2</sub> +0,1C	ZnMg(OH) <sub>2</sub> +0,15C	ZnMg(OH) <sub>2</sub> +0,2C	ZnMg(OH) <sub>2</sub>
<b><math>R_e</math> (KΩ.cm<sup>2</sup>)</b>	9,419	9,419	9,419	9,419
<b><math>R_t</math> (KΩ.cm<sup>2</sup>)</b>	47,005	55,4186	93,27	23.85
<b><math>C</math> (μF/cm<sup>2</sup>)</b>	632,222	490,838	178,99	1661

La résistance de transfert de charge ( $R_t$ ), est plus importante dans le cas des dépôts préparés en présence qu’en absence d’additifs. Cette dernière observation montre bien que l’ajout des additifs dans les bains de dépôt a permis d’améliorer la résistance des dépôts de ZnMg(OH)<sub>2</sub> à la corrosion, autrement dit, les électrons sont difficilement transférés de la surface des dépôts vers le milieu corrosif.

L’ensemble des paramètres  $R_e$ ,  $R_t$  et  $C$  obtenus à partir des diagrammes d’impédance pour l’ensemble des dépôts est rassemblé dans le tableau suivant :



**Tableau III.6:** valeurs de  $R_e$ ,  $R_t$  et  $C$  évaluées a partir de diagramme de Nyquist

	<b>100%Zn- 10%Mg (OH)<sub>2</sub></b>	<b>100Zn- 30%Mg(OH)<sub>2</sub></b>	<b>100%Zn- 50%Mg (OH)<sub>2</sub></b>	<b>100%Zn- 100%Mg(OH)<sub>2</sub></b>
<b>Re (KΩ.cm<sup>2</sup>)</b>	8,916	8,916	8,916	8,916
<b>Rt (KΩ.cm<sup>2</sup>)</b>	90,94	80,93	69,41	23,85
<b>C (μF/cm<sup>2</sup>)</b>	130,76	244,777	308	1661

La meilleure réponse est celle de 100% Zn-10% Mg(OH)<sub>2</sub> et cela reste à vérifier par d'autres analyses.

## *Liste de référence*

- [1] J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan, W: Surface Electrochemistry, Plenum Press, New York P833 (1993).
- [2] L. L. Barbosa et al J Appl Electrochem N°38 p115-125 (2008) .
- [3] L. H. Mendoza\_Huizar, J. Robes, and M. Palomar\_Parolavé, J. Electroanal. Chem, 545-39 (2003).
- [4] M. Heydari Gharahcheshmeh , M. Heydarzadeh Sohi J Appl Electrochem N°40 p1563–1570.
- [5] L. Huang, F.Z. Yang, S. K. Xu, S.M. Zhov, Trans. Inst. Met, Finich. 47-48. (2004).

### *Conclusion générale*

Au cours de cette étude, des revêtements composites Zn/Mg(OH)<sub>2</sub> ont été synthétisés par voie électrochimique en absence et en présence de citrate avec différentes concentrations.

L'étude de la cinétique d'électrodéposition Zn-Mg (OH)<sub>2</sub> dans un milieu acide sulfaté ainsi que l'étude de leur comportement en corrosion dans une solution agressive 3 % NaCl a pour but de rechercher les conditions optimales d'élaboration de revêtements pouvant assurer une protection efficace contre la corrosion.

Les mesures électrochimiques : voltammétrie cyclique et chronampérométrie obtenus ont permis de conclure

- Etude de la cinétique d'électrodéposition de Zn, Mg (OH)<sub>2</sub>, et leur composite Zn/Mg(OH)<sub>2</sub>, ce qui nous a permis de déterminer par la voltammétrie cyclique la plage des potentiels de dépôt de chacun des éléments
- L'étude de l'effet de concentration du milieu réactif NaCl, par les courbes de polarisation de Tafel, montre que le potentiel de corrosion E<sub>corr</sub> de NaCl 3% est plus cathodique et sa densité de courant de corrosion I<sub>corr</sub> est plus faible.
- L'étude de l'effet de concentration de l'hydroxyde de magnésium dans ZnMg(OH)<sub>2</sub> montre que 100%Zn-10% Mg (OH)<sub>2</sub> offre une bonne protection de l'acier dans NaCl 3%.
- L'ajout des additifs avait un effet remarquable sur le processus de déposition ZnMg (OH)<sub>2</sub>. En effet, la présence de citrate a causé une réduction importante de la vitesse de déposition.
- L'effet des additifs sur les propriétés anticorrosion des dépôts est très important car les dépôts de ZnMg (OH)<sub>2</sub> préparés en présence de citrate ont montré une grande résistance à la corrosion par rapport au dépôt préparé en absence d'additifs
- L'analyse structurale par DRX montre la présence de Zinc et Mg(OH)<sub>2</sub>.
- Les revêtements composites Zn-Mg(OH)<sub>2</sub> obtenus peuvent être utilisés comme un électrocatalyseur pour la réduction des nitrates.

## *Résumé*

Ce travail est réalisé dans le cadre d'une recherche portant sur l'électrodéposition et l'étude cinétique de composite à base de zinc dans le milieu acide en absence et en présence de citrate avec différentes concentrations. Ainsi que l'étude de leur comportement en corrosion dans une solution agressive 3 % NaCl a pour but de rechercher les conditions optimales d'élaboration de revêtements pouvant assurer une protection efficace contre la corrosion.

Etude de la cinétique d'électrodéposition de Zn, Mg(OH)<sub>2</sub>, et leur composite Zn/Mg(OH)<sub>2</sub>, ce qui nous a permis de déterminer par la voltammétrie cyclique la plage des potentiels de dépôt de chacun des éléments, étude de l'effet de concentration du milieu réactif NaCl, par les courbes de polarisation de Tafel, montre que le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  de NaCl 3% est plus cathodique et sa densité de courant de corrosion  $I_{corr}$  est plus faible, ainsi que l'étude de l'effet de concentration de l'hydroxyde de magnésium dans ZnMg(OH)<sub>2</sub> montre que 100%Zn-10% Mg(OH)<sub>2</sub> offre une bonne protection de l'acier dans NaCl 3%.

**Mots-clés :** Electrodeposition, composite ZnMg(OH)<sub>2</sub>, voltammétrie cyclique, corrosion, revêtements, polarisation, Tafel.

## *Abstract*

This work is carried out as part of a research project on the electroplating and kinetic study of zinc-based composite in the acid medium in the absence and in the presence of citrate with different concentrations. As well as the study of their behavior in corrosion in an aggressive 3% NaCl solution aims at finding the optimal conditions of development of coatings which can provide an effective protection against corrosion.

Study of the Zn, Mg(OH)<sub>2</sub> electrodeposition kinetics, and their Zn / Mg(OH)<sub>2</sub> composite, which enabled us to determine by cyclic voltammetry the range of deposition potentials of each element, study of the concentration effect of the NaCl reactive medium, by the Tafel polarization curves, shows that the corrosion potential  $E_{corr}$  of NaCl 3% is more cathodic and its corrosion current density  $I_{corr}$  is lower, as the study The concentration effect of magnesium hydroxide in ZnMg(OH)<sub>2</sub> shows that 100% Zn-10% Mg(OH)<sub>2</sub> offers good protection of steel in 3% NaCl.

**Keywords:** Electroplating, ZnMg(OH)<sub>2</sub> composite, cyclic voltammetry, corrosion, coatings, polarization, Tafel

