



Mémoire de Master

Présenté par :

- Djouder Rebiha
- Amari Razika

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

Elaboration électrochimique d'un alliage Zn-Ni
et son comportement à la corrosion

Soutenu le : 13 Juillet 2022

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} N.Ait Ahmed	chimie	Présidente
M ^{me} W.Hammouma	chimie	Examinatrice
M ^{me} H.Issaadi	chimie	Encadrant

2021-2022

REMERCIEMENT

Tout d'abord

Au terme de ce travail, je remercie dieu le tout puissant qui m'a donné la force, la patience ainsi que le courage et la santé afin de parvenir à terminer ce travail.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou loin à la réalisation de ce modeste travail.

Tout particulièrement :

- *Mon encadreur M^{me} H.Issaadi, pour l'enseignement qu'il nous a dispensé, pour sa disponibilité, ses conseils son suivi et notamment le temps qu'il nous a accordé tout au long de notre travail.*

- *Nous exprimons nos remerciements aux techniciennes du laboratoire d'étude sur les Interactions Matériaux-Environnement et surtout pour la confiance Samia et Nabila.*

Dédicace

*Je dédie ce projet.
A ma chère mère,
A mon cher père,*

*Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon
égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse
atteindre mes objectifs, Pour leurs amours et ces sacrifices.
A mes chères Sœurs, Walida, Lamia et son mari Toufik et
leur petit Axel,
Et sans oublier Raki Naim Rabiaa*

*A ma chère amie et binôme Rebiha et sa famille,
Pour tout les moments qu'on a passés ensemble pendant
notre étude.*

*A mes chères amies
Celia, Chahra, Fazia, Katy, widad, Celoucha, Thiziri,
Warda, Marina et sa Petite fille Luna.
Pour ses soutiens moraux et leurs conseils précieux tout au
long de mes études, Qui m'ont toujours encouragé, et à qui je
souhaite plus de succès.*

*A toute ma famille et mes collègues,
A tous ceux que j'aime.
Merci!*

Razika

Dédicaces

En témoignage d'amour et d'affection, je dédie ce travail avec une grande fierté :

Au meilleur des pères, mon cher papa HOCINE ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu aies consenti pour mon éducation et ma formation le long de ces années, merci pour tout le soutien, l'amour que tu me portes depuis mon enfance. Que Dieu te donne une longue vie pleine de santé.

A ma très chère maman YAMINA, qui m'a donné naissance, ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes cotés a toujours été ma source de force pour affronter les obstacles de la vie, j'espère que tu trouves ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

A mes chères frères SAMIR et SALEH et mes sœurs NACIRA, FARIDA, KHOUKHA et HASSINA, qui me soutiennent et m'encouragent dans tout ce que je fais

Enfin, à ma binôme Razika la personne dont j'ai partagée la réalisation de ce travail.

Rebiha

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....1

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Rappel sur l'électrochimie.....3

I. 1 Réactions électrochimiques.....3

I.1.1 Potentiel d'électrode.....4

I.1.2. Relation de Nernst.....4

I.1.3. Double Couche électrochimique.....4

I.2. Mécanisme de formation d'un dépôt électrolytique.....5

I.3. Principes du dépôt électrolytique7

I.3.1. L'électrocristallisation.....7

I.3.1.1. La nucléation.....8

I.3.1.2. La croissance cristalline.....9

I.4. Co-déposition.....10

I.4.1. Principe de la Co-déposition10

I.4.2. Différents types de Co-déposition.....11

I.4.2.1. Co-déposition régulière.....11

I.4.2.2. Co-déposition irrégulière12

I.4.2.3. Co-déposition à l'équilibre.....12

I.4.2.4. Co-déposition anormale.....12

I.4.2.5. Co-déposition induite12

I. 5. Co-déposition de Zn-Ni.....12

I.5. 1 Généralité sur le zinc.....13

I.5. 2 Généralité sur le nickel.....13

I .5. 3 Électrodéposition des alliages Zn-Ni.....14

I.6. Influence des divers facteurs sur l'électrodéposition	15
I.6.1. La nature du métal.....	15
I.6.2. Influence de la concentration d'ions métalliques	16
I.6.3. Influence de la densité de courant	16
I.6.4 Influence du dégagement de l'hydrogène	17
I.6.5 Influence des additifs.....	17
I.6.6. Influence des Brillanteurs	18
I.6.7. Influence de temps.....	18
I.7. Effet des additifs sur l'alliage Zn-Ni.....	19
I.8. Comportement à la corrosion.....	29
I.9. Les phases de Zn-Ni.....	19

Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales

II.1. Dispositif expérimental des mesures électrochimiques.....	21
II.1.1. Appareillage et montage électrochimique.....	21
II.1.2. Cellule électrochimique.....	22
II.1.3. Electrodes.....	22
II.1.4. Préparation de la surface d'échantillon.....	24
II.1.5. Produits chimiques utilisés.....	25
II.1.6. Choix de bain électrolytique.....	26
II.2. Protocole utilisé.....	28
II.3. Méthodes d'élaboration des alliages par voie électrochimique.....	28
II.3.1. Voltampérométrie cyclique (ou Voltammétrie cyclique).....	28
II.3.2. Chronoampérométrie.....	30
II.3.3. Chronopotentiométrie.....	30
II.4. Mesure de corrosion.....	30

Chapitre III : résultats et discussions

III.1. Optimisation des conditions expérimentales d'électrodéposition.....	32
---	-----------

III.1.1. Bain chlorure.....	32
III.1.1.1. Électrolyte support.....	32
III.1.1.2. Effet de potentiel sur l'électrodéposition Zn-Ni.....	33
III.1.1.3. Effet du temps sur l'électrodéposition de Zn-Ni.....	34
III.1.1.4. Effet de la densité de courant.....	36
III.1.2. Bain sulfate.....	37
III.1.2.1. Electrolyte support.....	37
III.1.2.2. Effet de potentiel sur l'électrodéposition Zn-Ni.....	38
III.1.2.3. Effet du temps sur l'électrodéposition Zn-Ni.....	39
III.1.2.4. Effet de la densité de courant.....	41
III.2. Etude électrochimique de l'électrodéposition d'alliage Zn-Ni par Voltammétrie cyclique.....	42
III.2.1. Bain chlorure.....	42
III.2.1.1. Effet de la concentration des ions métalliques Ni ²⁺	43
III.2.1.2. Effet de l'oxyde de titane.....	44
III.2.1.3. Effet de concentration d'un brillanteur (chlorure d'ammonium).....	46
III.2.2. Bain sulfate.....	47
III.2.2.1. Effet de la concentration des ions métalliques Ni ²⁺	48
III.2.2.2. Effet de l'oxyde de titane.....	48
III.2.2.3. Effet d'un inhibiteur de corrosion (Aniline).....	49
III.2.3. Effet de mélange d'additif sur l'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni.....	50
III.2.4. Etude comparative de l'électrodéposition des alliages Zn-Ni à partir de différents électrolytes.....	51
III.3. Etude de comportement à la corrosion des alliages Zn-Ni.....	52
III .3.1. Etude du comportement des alliages à courant nul au cours du temps.....	52
III .3.2. Courbes de polarisation (courbes de Tafel).....	53
III .3.2.1 . Courbes de polarisation des systèmes Zn-Ni chlorés et sulfatés.....	53
III.3.2.2. Courbes de polarisation des alliages en présence des additifs.....	55
Conclusion générale.....	57
Référence bibliographique	

Annexe

Résumé

Liste des Figures

Figure I.1 : Structure de la double couche électrochimique.....	5
Figure I.2 : Etapes d'une réaction électrochimique.....	6
Figure I.3 : Stades initiaux intervenant lors de l'électrocristallisation.....	8
Figure I.4 : Nucléation des revêtements électrolytiques.....	9
Figure I.5 : Processus de croissance cristalline lors du dépôt métallique.....	10
Figure II.1 : Dispositif expérimentale	21
Figure II.2 : Cellule électrochimique.....	22
Figure II.3 : Electrode de référence au calomel saturée en chlorure de potassium	23
Figure II.4 : Electrode auxiliaire (contre électrode).....	23
Figure II.5 : Electrode de travail (fil électrique + plaque d'acier).....	24
Figure II.6 : Schéma montre les méthodes et techniques utilisée lors d'élaboration des revêtements d'alliage de zinc.....	28
Figure II.7 : Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.....	29
Figure III.1 : Voltampérogramme du substrat d'acier dans l'électrolyte support à $V=20$ mV/s.....	33
Figure III.2 : Courbes Chronoampérogrammes d'acier enregistrée à différents potentiels dans le bain chlorure.....	33
Figure III.3 : Chronoampérogrammes du Zn-Ni avec différents temps à $-1,1V/ECS$	35
Figure III.4 : Courbes chronopotentiométriques de l'acier enregistrées à différentes densités de courants pendant 900s.....	36
Figure III.5 : Voltampérogramme du substrat d'acier dans l'électrolyte support à 20 mV/s.....	38
Figure III.6 : Courbes $I(t)$ d'acier à différents potentiels dans le bain sulfate.....	39
Figure III.7 : Courbes $i = f(t)$ pour l'électrodéposition des revêtements d'alliage Zn-Ni à $E = -1,1V/ECS$ et à différents temps.....	40
Figure III.8 : Courbes $E=f(t)$ d'acier à différentes densités de courant dans l'électrolyte: $0,1M ZnSO_4$ et $0,1M NiSO_4$ à $E = -1,1V$ durant 600s.....	41
Figure III.9 : Voltampérogramme du substrat d'acier plongé dans : a) $0,1M ZnCl_2$, b) $0,1 M NiCl_2$ et c) $0,1 M ZnCl_2 + 0,1 M NiCl_2$ avec l'électrolyte support ($0,3M KCl + 0,2M H_3BO_3$), $V_b = 20$ mV/s à $pH=5$	43

Figure III.10 : Voltampérogrammes obtenus dans un électrolyte 0,1M ZnCl ₂ et NiCl ₂ à différentes concentrations de Ni ²⁺ dans 0,3M KCl, 0,2M H ₃ BO ₃ et V _b =20mV/s à pH =5.....	44
Figure III.11: Voltampérogrammes cycliques de l'électrode d'acier lors de l'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni en présence de différentes concentrations de TiO ₂	45
Figure III.12 : Voltampérogrammes cycliques de l'électrode d'acier lors de l'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni en présence de différentes concentrations de NH ₄ Cl.....	46
Figure III.13 : Voltampérogrammes du substrat d'acier plongé dans : a) 0.1M ZnSO ₄ , b) 0.1 M NiSO ₄ et c) 0.1 M ZnSO ₄ + 0.1 M NiSO ₄ avec l'électrolyte support (0,3M Na ₂ SO ₄ + 0.2M H ₃ BO ₃).....	47
Figure III.14 : Voltampérogrammes obtenus dans 0,1M ZnSO ₄ + NiSO ₄ à différentes Concentrations de Ni ²⁺ , V _b =20 mV/s, T= 25°C.....	48
Figure III.15: Effet de concentration de TiO ₂ sur l'électrodéposition d'alliage de Zn-Ni à température ambiante et à pH=5.....	49
Figure III.16 : Voltampérogrammes des dépôts Zn-Ni élaborés en présence de différentes concentrations d'aniline à pH=5.....	50
Figure III.17 : Voltampérogrammes des dépôts Zn-Ni, Zn-Ni+TiO ₂ , Zn-Ni+Aniline, Zn-Ni+TiO ₂ +Aniline à T=25°C.....	51
Figure III.18 : Voltampérogrammes des dépôts Zn-Ni (chlorure) et Zn-Ni (sulfate) à T=25°C.....	52
Figure III.19 : Courbes de polarisation des dépôts élaborés à partir d'électrolytes à base de Zn-Ni, Zn-Ni+TiO ₂ , Zn-Ni+Aniline et Zn-Ni+TiO ₂ +Aniline dans une solution de NaCl 3%.....	53
Figure III.20: Comparaison entre des courbes de polarisation des dépôts Zn-Ni (chlorure) et Zn-Ni (sulfate), obtenus à température ambiante dans une solution NaCl 3%.....	54
Figure III.21: Courbes de polarisation anodique et cathodique, obtenus à température ambiante dans une solution NaCl 3%, pour des dépôts préparés à E= -1,1V/ECS pendant 600s.....	55

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés chimiques du zinc.....13

Tableau I.2 : Propriétés chimiques du nickel.....14

Tableau II.1 : Composition chimique de plaque d'acier.....24

Tableau II.2 : Produits utilisés dans la composition des électrolytes.....25

Tableau II.3: Composition des bains électrolyse à base de chlorure $ZnCl_2$27

Tableau II.4: Composition des bains de à base de sulfate $ZnSO_4$27

Tableau III.1 : Effet de temps sur la qualité des dépôts obtenus à partir d'un bain.....35

Tableau III.2 : Effet de la densité de courant sur la qualité de dépôt électrolytique.....37

Tableau III.3 : Effet de la densité de courant sur la qualité de dépôt obtenus à $E = -1,1V/ECS$ et $t=900s$40

Tableau III.4 : Paramètres cinétiques électrochimiques déduites par les droites de Tafel sur des dépôts Zn-Ni pour deux bains différents (chlorure et sulfate) préparés à $E= -1,1V/ECS$ pendant 600s et à température ambiante.....54

Tableau III.5 : Paramètres cinétiques électrochimiques déduites par les droites de Tafel sur des dépôts Zn-Ni, Zn-Ni+TiO₂, Zn-Ni +Aniline et Zn-Ni+TiO₂+Aniline préparés à $E= -1,1V/ECS$ pendant 600s et à température ambiante.....56

Liste des abréviations

Symbole	Signification	Unité
i	Densité de courant	A /cm ²
E	Potentiel électrochimique	V
E°	Potentiel standard	V
t	Temps	s
n	Nombre d'électrons échangés	
\bar{e}	Electrons	
η	Surtension	V
R	Constante des gaz parfaits	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
T	Température	°C ou K
F	Constante de Faraday	C.mol ⁻¹
E_{Corr}	Potentiel de corrosion	mV
I_{Corr}	Densité du courant de corrosion	mA.cm ⁻²
R_p	Résistance de polarisation	KΩ.cm ²
β_a	Pente anodique	mV
β_c	Pente cathodique	mV
V_b	Vitesse de balayage	mV/s
C	Concentration molaire	mol/l
M	Masse atomique	g/mol
Ω	Ohm	
Ox	Oxydant	
Red	Réducteur	
pH	Potentiel d'hydrogène	
I_{p_a}	Courant de pic anodique	
I_{p_c}	Courant de pic cathodique	

Liste des abréviations

Log	Logarithme décimal
%	Pourcentage
CE	Contre électrode
ER	Electrode de référence
ET	Electrode de travail
ECS	Electrode de référence au calomel saturé en KCl
ESH	Electrode standard à hydrogène
Pt	Platine
Au	Or

Introduction générale

Introduction générale

Dans le domaine de l'anticorrosion plusieurs moyens sont mis en œuvre pour la protection des matériaux, parmi lesquels, on peut citer l'application d'un revêtement sur la surface du matériau à protéger.

Depuis de nombreuses années, l'électrodéposition du zinc et de ses alliages font l'objet de publications très élevées. Cette technique d'élaboration est relativement simple à mettre en œuvre et permet de modifier les propriétés de surface des métaux.

Des recherches antérieures ont montré que les revêtements de zinc pur sont insuffisants pour protéger l'acier dans des milieux agressifs. Pour réduire ce problème, différents revêtements d'alliages tels que Zn-Co, Zn-Ni, Zn-Fe et Zn-Mn présentent des propriétés plus intéressantes vis-à-vis de la corrosion que celles du zinc pur pour une même épaisseur. Parmi eux les revêtements d'alliages zinc-nickel jouent le rôle d'anode sacrificielle.

La composition du bain d'électrolyse est d'une grande importance dans l'élaboration électrochimique des métaux et alliages. A l'heure actuelle, plusieurs types de bains sont utilisés pour l'électrodéposition d'alliage Zn-Ni, à partir de bains acides (sulfatés, chlorurés,...), ou bien de bains alcalins (sulfatés, chlorurés,...), sans additifs organiques [1,2], ou bien avec l'ajout des additifs organiques à ces types de bains [3], afin d'obtenir des dépôts avec les meilleures qualités requise pour résister à la corrosion. Ces compositions ont été développées spécialement pour éviter les bains à base de cyanure toxique à l'environnement.

Le domaine de la déposition par voie électrochimique de revêtement d'alliage ZnNi est connu depuis plusieurs décennies mais il reste une science encore à étudier.

L'objectif de ce travail est de déterminer les performances vis-à-vis de la corrosion de dépôts d'alliages zinc-nickel électrodéposés en présence de différents additifs.

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

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le processus d'électrodéposition des métaux et alliages

Le deuxième chapitre, décrit d'une part l'approche utilisée pour la mise au point du type de bain pour l'électrodéposition des dépôts zinc-nickel (composition du bain, effet des additifs ...) et d'autre part les outils expérimentaux, les techniques électrochimiques et

physiques de caractérisation de surface des revêtements. Le protocole de tests en corrosion est présenté à la fin de ce chapitre.

Les résultats et leurs discussions sont présentés dans le troisième chapitre.

Une conclusion termine ce manuscrit en rappelant les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Etude bibliographique

Ce premier chapitre présente une étude bibliographique sur les notions de base concernant les dépôts électrolytiques des métaux et des alliages.

Tout d'abord nous décrivons quelques généralités sur la déposition par voie électrochimique (électrodéposition) avec des éventuels rappels en électrochimie et également la codéposition simultanée de deux métaux.

Par la suite nous abordant quelques généralités du zinc et du nickel, puis nous exposons la notion de codéposition de ZnNi et son principe. Enfin nous terminerons ce chapitre par l'influence de divers facteurs sur l'électrodéposition.

I. Rappel sur l'électrochimie

L'électrochimie est une discipline scientifique qui s'intéresse en particulier aux phénomènes ayant lieu aux interfaces entre deux milieux différents couplés à une énergie électrique.

Dans un système électrochimique deux grandeurs importantes sont utilisées : la densité de courant i (A/cm^2) et le potentiel électrochimique E (V). Dans le cas d'une électrodéposition, afin de fournir de l'énergie et d'entretenir le processus électrochimique, deux modes sont utilisés : le mode galvanostatique où on impose un courant au système et on mesure le potentiel de l'électrode en fonction du temps (chronopotentiométrie), et le mode potentiostatique où le potentiel est imposé, avec un suivi possible du courant en fonction du temps (chronoampérométrie).

I. 1 Réactions électrochimiques [4]

On appelle réaction électrochimique tout processus électrochimique, impliquant un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'électrodes et d'un électrolyte. Selon le type de polarisation, lors de transfert de charges, deux réactions peuvent avoir lieu :

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



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

I.1.1 Potentiel d'électrode

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

I.1.2. Relation de Nernst

La relation de Nernst relie le potentiel thermodynamique d'équilibre E d'un système électrochimique en solution à son potentiel standard E^0 . Les activités des couples Ox et Red Intervenant à la réaction d'électrode. Pour une électrode à l'équilibre, cette relation est donnée Par [5]:

$$\text{Où :} \quad E_{th} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (2)$$

E^0 : potentiel standard pris dans les conditions standard.

F : constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}).

n : nombre des électrons mis en jeu.

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

T : température (K^0).

a_{Ox} : activité de l'espèce oxydante

a_{red} : activité de l'espèce réductrice

La production d'une réaction électrochimique nécessite la réalisation des conditions rendant le potentiel d'électrode différent du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire l'établissement d'un sur-potential (surtension) d'électrode :

$$\eta = E - E_{th} \quad (3)$$

η : surtension

I.1.3. Double Couche électrochimique

Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface métal-solution constituée de ce qu'on appelle la « double couche » et dont l'épaisseur est de l'ordre de 10nm. La description ci-dessous de la double couche électrique est très simplifiée et sert seulement comme une illustration qualitative de ses propriétés générales et de son importance dans la corrosion Figure I.1 [6] :

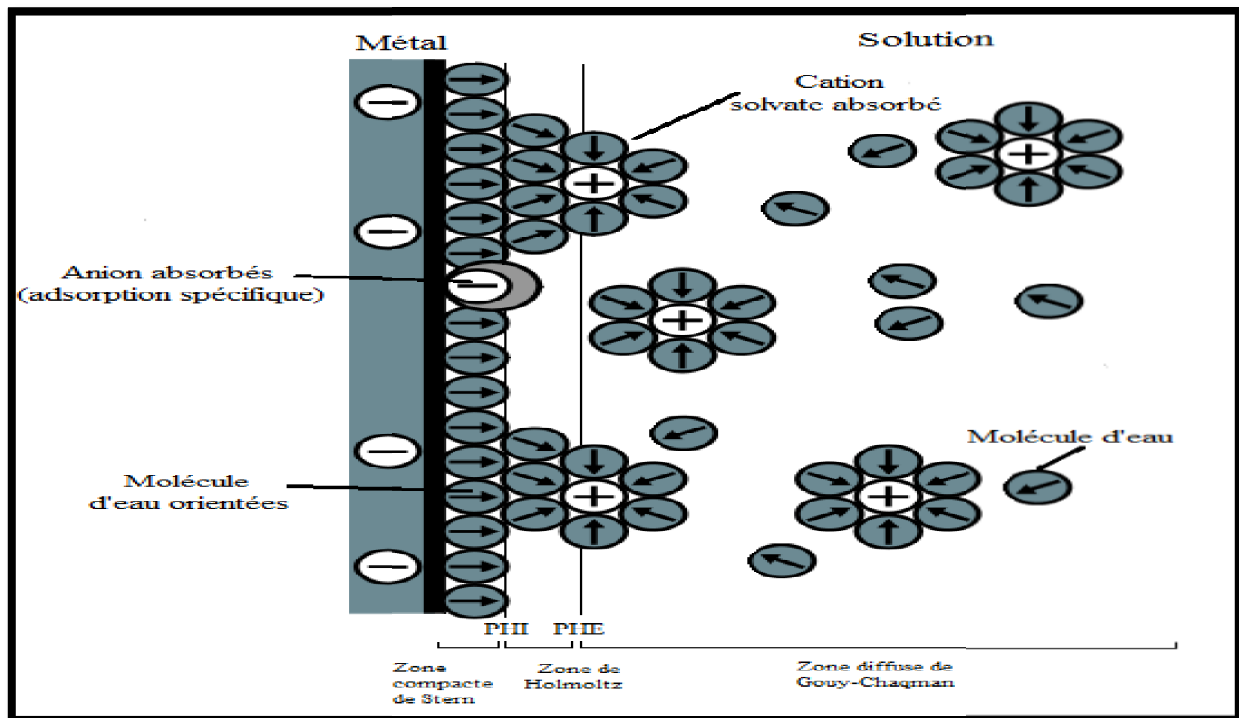


Figure I.1 : Structure de la double couche électrochimique [6].

Considérons la dissolution d'un métal quelconque M dans un électrolyte. Comme le métal se dissout pour former les ions M^+ , une augmentation dans la séparation des charges a lieu; les charges négatives restent dans le métal et celles positives passent de la solution adjacentes au métal.

I.2. Mécanisme de formation d'un dépôt électrolytique

Lors de l'électrodéposition d'un dépôt métallique, le système électrolytique suit différentes étapes réactionnelles : transport de masse, transfert de charge et cristallisation. Ces étapes lors d'une réaction électrochimique d'une espèce présente en solution réagissant à l'électrode sont présentées sur la figure I.2.

Quatre étapes sont numérotées dans l'ordre lors d'une réaction électrochimique :

- Le transport de matière des espèces Ox ou Red du sein de la solution vers l'interface électrode / solution.
- Des réactions chimiques ayant lieu avant ou après le transfert électronique.
- Des réactions de transfert électronique.

- Des réactions d'adsorption, désorption et de cristallisation dans le cas de l'électrodéposition des métaux.

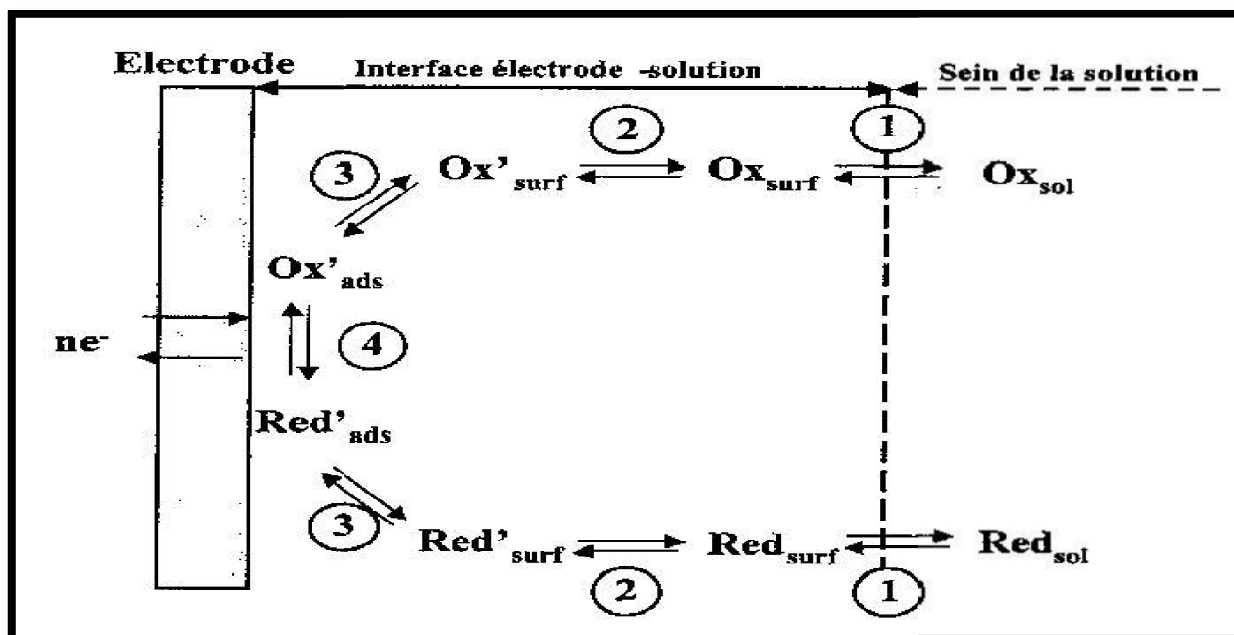


Figure I.2 : Etapes d'une réaction électrochimique [7].

Lors de l'électrodéposition on distingue une cinétique électrochimique dans l'ordre suivant: l'étape du transport de masse c'est-à-dire l'apport de l'ion hydraté du sein de la solution vers l'électrode, le transfert de charge et enfin, la cristallisation qui consiste à la formation du dépôt et l'incorporation au réseau cristallin. Le réactif présent à l'interface métal/électrolyte est continuellement consommé par la réaction de réduction de l'espèce métallique et son renouvellement se fait par le transport de matière qui s'effectue selon trois mécanismes :

- **La migration:** les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par un gradient de potentiel existant entre la cathode et l'anode.
- **La diffusion:** les espèces se meuvent également mais en raison d'un gradient de concentration d'une zone plus concentrée vers une zone moins concentrée, ce gradient résulte de la consommation de l'espèce à la cathode.
- **La convection:** un déplacement des espèces en solution vers le voisinage de l'électrode a lieu par un mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation.

Le transfert de charge, processus qui se produit à la surface de l'électrode, est un phénomène complexe, où les ions métalliques subissent une succession d'étapes avant de former le dépôt sur l'électrode conductrice. Plusieurs théories ont été mises en œuvre pour expliquer ces successions d'étapes que subit l'ion solvaté. La théorie la plus répandue est celle de Bockris, où l'espèce ionique vient s'adsorber sur la surface de l'électrode et diffuse superficiellement sous forme d'adion (ion solvaté et adsorbé) vers un site d'incorporation où il est neutralisé pour former un atome adsorbé « adatome » [8].

I.3. Principes du dépôt électrolytique

Après avoir rappelé les grands principes de l'électrochimie, nous développons dans ce paragraphe quelques aspects fondamentaux des dépôts électrolytiques. Une réaction électrochimique comprend différentes étapes. En plus du transport de masse et du transfert de charge, lors d'un processus d'électrodéposition, il faut considérer l'intégration au réseau cristallin de l'ion, sa déshydratation et sa fixation sur un centre actif. Un certain nombre de ces atomes constitue un germe de cristallisation sans aucune structure et finalement, à partir de ces germes, l'édifice cristallin s'élabore. Au cours d'électrolyse, les atomes peuvent constituer un édifice architectural existant ou se décharger dans des positions indépendantes de tout arrangement cristallin et ainsi donner naissance à de nouveaux cristaux. Ce sont les phénomènes d'électrocristallisation, phénomènes complexes qui contrôlent le plus souvent la cinétique des processus de dépôt électrochimique des métaux [9].

I.3.1. L'électrocristallisation

Théoriquement, l'électro- cristallisation d'alliages résulte d'une codéposition d'au moins deux métaux pouvant cristalliser dans une des phases du diagramme de phases. Cependant, certaines conditions d'électro- cristallisation favorisent les solutions de métaux réputés insolubles. L'électro- cristallisation rend possible l'existence de phases hors de leur domaine de stabilité thermique ainsi que celle de composés intermétalliques inconnus par ailleurs. Dans certains cas, les alliages électro déposés peuvent être obtenus avec une finesse de grains pouvant aller jusqu'à une structure amorphe. Cependant, l'électro- cristallisation des alliages est plus complexe à étudier que celle des métaux purs [10]. Lorsque le métal se dépose à l'état solide, l'adatome doit s'intégrer au réseau cristallin, cette intégration fait intervenir deux phénomènes : la nucléation et la croissance cristalline figure I.3.

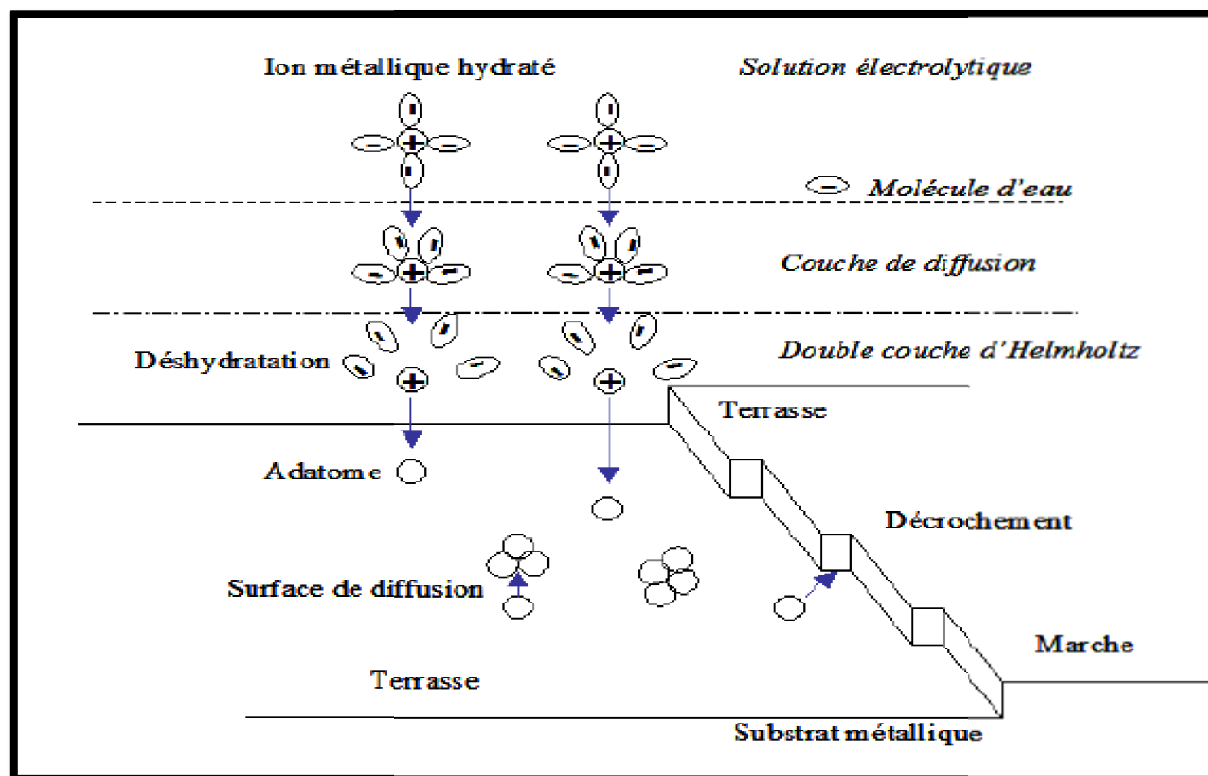


Figure I.3: Stades initiaux intervenant lors de l'électrocristallisation [10].

I.3.1.1. La nucléation

La nucléation ou germination des revêtements électrolytiques correspond aux étapes d'adsorption et de diffusion des adatoms à la surface du substrat. Pour augmenter leur stabilité, ces adatoms vont ensuite se combiner sous forme de clusters (ou germes) de tailles variables [11]. La présence de défauts de surface favorise la création de germes à ces endroits, agissant comme des sites de croissance privilégiés jusqu'à leur disparition par recouvrement. L'état de surface initial du substrat a donc une grande influence sur l'étape de nucléation [12]. De nouveaux cristaux sont formés, à partir de "germes" produits spontanément sur la surface, indépendamment des autres cristaux préexistants. Les germes cristallins qui permettent la formation de nouvelles couches cristallines apparaissent à partir d'atomes ou d'adions qui ne diffusent pas vers une couche en croissance. Les petits germes étant défavorisés énergétiquement par rapport aux cristallites, la vitesse de nucléation augmente avec la surtension. Ainsi, l'application de surtensions élevées sur des systèmes lents avec de fortes densités de courant donnent lieu à des dépôts à grains fins [13].

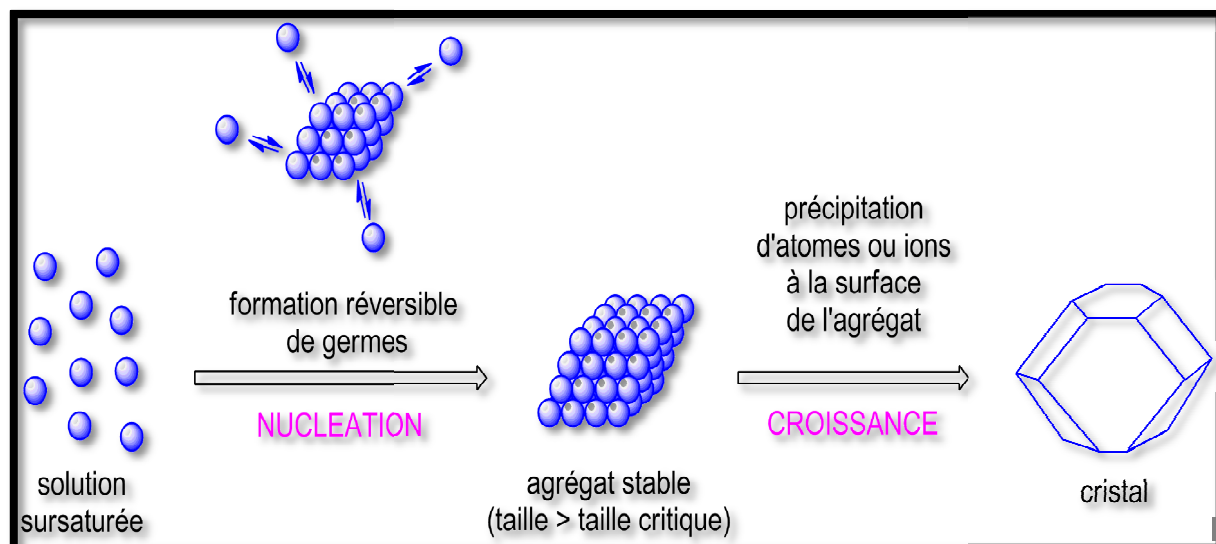


Figure I.4 : Nucléation des revêtements électrolytiques [13].

I.3.1.2. La croissance cristalline

Les cristaux existents grossissent par addition de nouveaux atomes de métal en respectant la structure cristalline, c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis qui prolongent le cristal initial. Si la vitesse de grossissement des germes est supérieure à leur vitesse de production, le dépôt se fait sous de gros cristaux.

Le mode de croissance cristalline généralement admis est représenté sur la figure I.5.

Il est effectué par incorporation des adatoms ou aditions M^{n+ad} dans les angles ou dans les bordures de couche monocristalline à la surface (croissance bidimensionnelle) plutôt que par superposition de nouvelles couches (croissance tridimensionnelle). Cependant, la croissance devrait s'arrêter dès que la couche a recouvert la totalité de la surface du revêtement vers la solution à la manière d'une vis. Dans le phénomène de croissance cristalline, le processus électrochimique de réduction avec dépôt métallique cristallisé se décompose alors en deux étapes élémentaires [14] :

- L'étape de transfert de charge avec formation d'adion.
- L'étape de diffusion superficielle des adatoms qui s'intègrent dans les sites d'une couche cristalline en croissance: $M_{ad} \rightarrow M_{cristal}$.

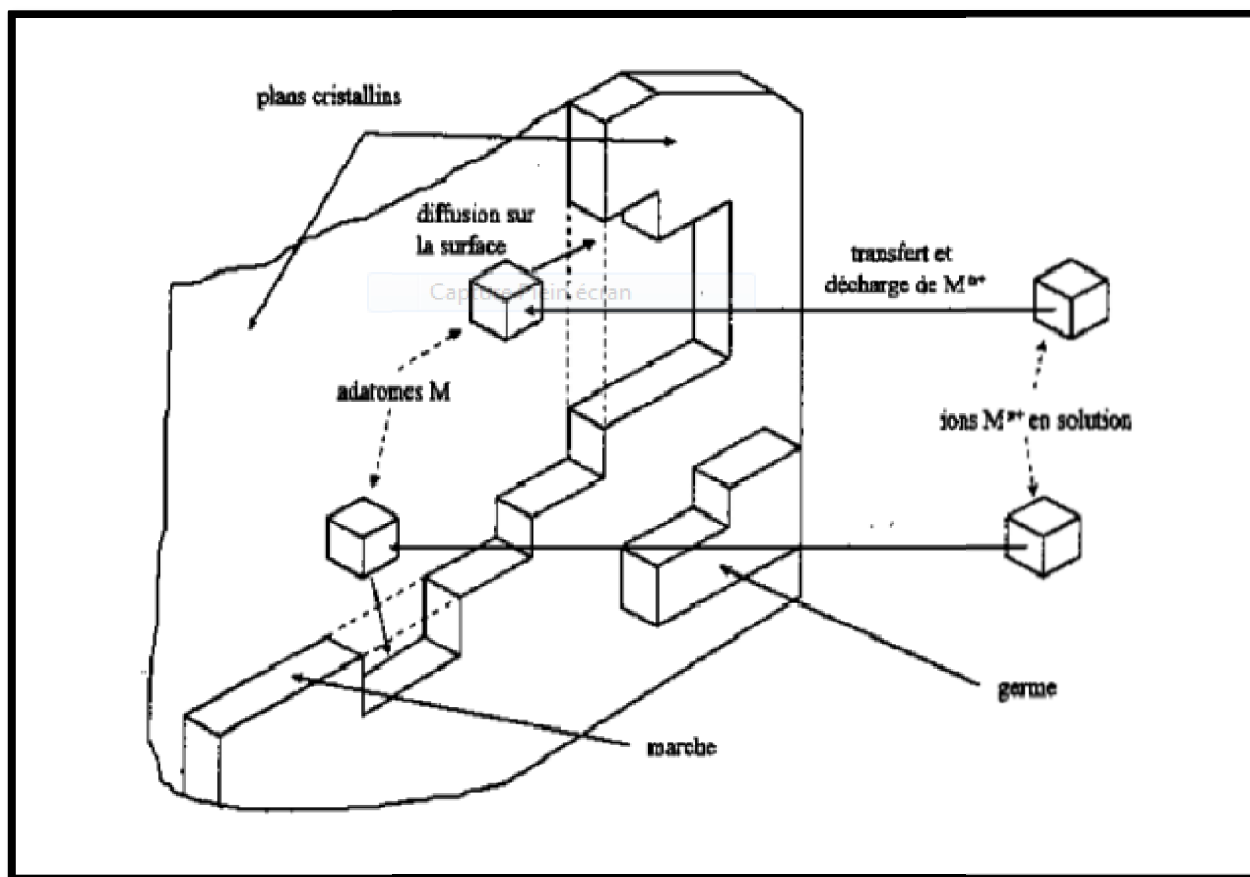


Figure I.5 : Processus de croissance cristalline lors du dépôt métallique [14].

I.4. Co-déposition

I.4.1. Principe de la Co-déposition

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

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

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

$$E = E_{Aeq} + \eta_A = E_{Beq} + \eta_B \quad (4)$$

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

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

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

L'électrodéposition est encore plus complexe à étudier que dans le cas d'un métal seul. On peut supposer qu'une espèce peut agir comme un inhibiteur ou comme un catalyseur pour la réduction du métal de l'autre espèce [14].

I.4.2. Différents types de Co-déposition

Les bains eux-mêmes ne présentent aucune caractéristique spécifique. C'est le processus de dépôt qui caractérise chacun des types de Co-déposition à l'exception de la codéposition à l'équilibre. Il existe cinq modes de Co-déposition que l'on classe suivant l'influence de certains facteurs [10].

I.4.2.1. Co-déposition régulière

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

I.4.2.2. Co-déposition irrégulière

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

I.4.2.3. Co-déposition à l'équilibre

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

I.4.2.4. Co-déposition anormale

Dans le cas de la Co-déposition anormale, l'élément le moins noble est déposé préférentiellement. Ce type de Co-déposition est rare et lié dans la plupart des cas à la codéposition d'un élément du groupe du fer (fer, cobalt, nickel). C'est le cas des alliages Zn-Ni, Zn-Co, Co-Fe...

I.4.2.5. Co-déposition induite

Elle a lieu pour certains métaux qui ne peuvent normalement pas être déposés seuls en solution aqueuse tels que le germanium, le molybdène ou le tungstène. La Co-déposition induite est caractérisée par l'électrodéposition de ses espèces comme composant d'un alliage (alliés habituellement à un élément du groupe du fer). C'est le cas de CoFeMo [15].

I.5. Co-déposition de Zn-Ni

Depuis longtemps, de nombreux revêtements d'alliages binaires de zinc (Zn-Co, Zn-Ni, Zn-Fe) ont attiré l'attention des chercheurs pour leurs propriétés physico-chimiques et anticorrosives attrayantes. Dans ce contexte, l'utilisation de codépôts Zn-Ni est de plus en plus courante dans divers domaines et ne cesse de faire objet d'un intérêt croissant. L'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni est en effet, une activité industrielle très importante et a fait l'objet de plusieurs publications. L'effort fait par les chercheurs de développer de nouvelles formules et de nouvelles techniques a conduit à la mise au point de codépôts dont le but est de remplacer les bains toxiques utilisés dans les procédés industriels [16].

I.5. 1 Généralité sur le zinc

Le zinc est un métal très réducteur de potentiel standard $E^\circ = -0,76V$, Malgré cette valeur basse, le zinc résiste significativement à la corrosion; s'il est attaqué par les acides et les bases fortes, il ne l'est pas dans les solutions de pH modéré [17].

Le zinc est un élément très utilisé pour ses propriétés physico-chimiques et mécaniques intéressantes, dans le domaine des traitements de surface comme élément de base ou d'addition dans l'élaboration de nombreux revêtements. Son électrocrystallisation peut se faire à partir de plusieurs types de bains de zingage (acide ou alcalin), en fonction des caractéristiques de la pièce à traiter (dimensions, formes, etc.) [18]

Tableau I.1 : Propriétés chimiques du zinc [18].

Propriétés	Caractéristiques
Chimique	
Nom, Symbole, Numéro	Zinc, Zn, 30
Série chimique	Métaux de transition
Groupe, Période, Bloc	12, 4, d
Masse Volumique	7,14 g /cm ²
Couleur	Gris-bleutés
Structure	Hexagonale Compacte
Atomique	
Masse atomique	65,38 g.mol ⁻¹
Rayon Atomique	135(142) pm
Rayon de Valence	131 pm
Rayon de Van Der Waals	139 pm

L'électrodéposition du zinc dont la cinétique est rapide, est complexe. Plusieurs auteurs ont écrit des mécanismes réactionnels de celle-ci mettant en évidence plusieurs réactions successives dépendantes de la nature du bain (acide, basique). De plus, elle est concomitante à un dégagement de dihydrogène [19].

I.5. 2 Généralité sur le nickel

Le nickel est métal blanc argenté à cassure fibreuse. Il est ferromagnétique jusqu'à 335 °C et bon conducteur de chaleur et d'électricité. Ses qualités magnétiques et chimiques sont similaires à celles du fer et de cobalt, les éléments qui le précèdent dans la classification périodique des éléments de Mendeleiev, s'il est protégé par une mince couche d'oxyde, le nickel ne se corrode presque pas à l'air. Ce haut degré de résistance explique notamment son

emploi dans les industries chimique et navale. Ses principes constants physiques utiles sont rapportés dans le tableau I.2 [20] :

Tableau I.2 : Propriétés chimiques du nickel.

Propriétés	Caractéristiques
Chimique	
Nom, Symbole, Numéro	Nickel, Ni, 28
Série chimique	Métaux de transition
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Isotope	5
Couleur	Gris-blanc brillant
Structure	Cubique à faces centrées
Atomique	
Masse atomique	58,71 g.mol ⁻¹
Rayon de Van Der Waals	163 pm
Rayon atomique (mesuré)	135
Rayon covalent	121 pm

Le nickel présente le degré d'oxydation +II et exceptionnellement +IV. Métal légèrement noble, il se ternit à l'air par formation d'oxyde NiO, qui le passive alors que l'eau pure est sans action sur lui.

Le potentiel standard du couple Ni/Ni²⁺ (-0,25 V/ENH) le rend plus noble que le fer (-0,44 V/ENH), mais du fait de forte irréversibilité de la réaction :



et d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène sur le nickel ($\approx 1\text{v}$), le nickel ne se corrode pratiquement pas dans une très large étendue de pH (milieu alcalins, neutres ou même légèrement acide) en l'absence d'oxydants et de complexant [21].

I.5. 3 Électrodéposition des alliages ZnNi

Des études sur l'électrodéposition des alliages Zn-Ni ont été reportées pour la première fois par Jacobs en 1905 [22]. Juste après, des investigations sur le même système ont

été relancées par Schor et Hirsch [23] qui ont obtenu des résultats très intéressants. Ils ont montré que le rapport Zn/Ni dans le dépôt était de 4,5 à 14 fois plus grand que dans le bain signalant ainsi pour la première fois le comportement anormal de ce système. Depuis ce travail, différents bains ont été étudiés, et un grand nombre de brevets ont été déposés. Les travaux ont montré que le comportement anormal prédominait dans la majorité des conditions de dépôt. Ceci explique pourquoi les premières études du système Zn-Ni étaient axées sur la compréhension de cette anomalie.

Les mécanismes de Co-déposition de Zn-Ni ont été repris par Brenner en 1963 [24]. Qui les a classés comme Codépôts anormaux [25]. Le zinc qui est un métal moins noble ($E = -0,76\text{V/ENH}$) va se déposer préférentiellement sur la cathode. Cependant la Co-déposition de l'alliage Zn-Ni n'est pas anormale dans tous les cas, il se trouve que dans certaines conditions (faible densité de courant) [26]. Il est possible d'obtenir une Co-déposition normale ou le nickel se dépose préférentiellement au zinc. Pour que la Co-déposition anormale ait lieu, une densité de courant minimale doit être atteinte [27].

Le nombre de variables intervenant dans l'électrodéposition d'alliages Zn-Ni particulièrement la grande diversité des constituants de bains, rend difficile une synthèse efficace des résultats publiés.

I.6. Influence des divers facteurs sur l'électrodéposition

Différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques de dépôts. Ces paramètres sont généralement classés suivant deux catégories : les conditions initiales qui sont imposées par l'expérimentateur et les conditions dites temporelles qui dépendent de l'évolution du système. Le rôle de ces paramètres est complexe et dépend du système considéré [28].

I.6.1. La nature du métal

D'après Andropov lors de l'électrolyse des solutions de sels simples les caractéristiques du dépôt cathodiques et la valeur de la polarisation d'électrode sont déterminés par la nature du métal formant le dépôt. Il classe les métaux en trois groupes [29] :

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

- Le deuxième groupe : correspond aux métaux (Br, Cu, Zn) qui donnent des dépôts fins. Ces métaux sont caractérisés par une surtension d'électrode de l'ordre de 10 à 10^{-1} et par des courants d'échange inférieurs à ceux du premier groupe.
- Le troisième groupe : correspond aux métaux (Ca, Fe, Ni) qui donnent des dépôts très fins et très compacts, la surtension est élevée et les courants d'échanges sont très faibles.

I.6.2. Influence de la concentration d'ions métalliques

Les bains doivent contenir principalement un/ou deux sels précurseurs qui fournissent l'élément à déposer, en présence des additifs. Les bains avec des concentrations faibles en élément à électrodéposés entraînent une augmentation de la surtension, ce qui engendre la formation de dépôts sous forme de couche minces avec une structure fine, par contre les bains avec des concentrations élevées dépassant une limite déterminée, le dépôt devient pulvérulent et sa vitesse de déposition diminue. Donc, il est nécessaire d'effectuer des essais de dépôts avec différentes concentrations de l'élément à déposer, afin d'optimiser la quantité du sel précurseur dans le bain d'électrolyse [30].

I.6.3. Influence de la densité de courant

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

- Géométrie d'électrolyseur.
- Conductivité des électrolytes et des électrodes.
- Cinétique des réactions : surtension d'activation et surtension de concentration.
- Un accroissement de la densité de courant favorise le phénomène de germination au dépend du phénomène de croissance ce qui conduit à une structure plus fine de l'élément à déposer.
- Au-delà d'une limite de densité de courant, les dépôts deviennent spongieux ou capiteux et même il peut y avoir des dépôts brûlés.
- Une densité de courant trop faible, favorise la formation d'un dépôt mat à cause de la présence des gros cristaux [30].

Dans le cas où plusieurs éléments sont déposés, la distribution des densités de courant partielles détermine l'uniformité de la composition chimique du dépôt et l'homogénéité de l'épaisseur [31].

I.6.4 Influence du dégagement de l'hydrogène

L'évolution du dihydrogène au cours de l'électrodéposition des revêtements d'alliages zinc nickel conduit à des inconvénients majeurs à savoir un faible rendement de courant, une morphologie poreuse et un dépôt non-adhérent.

Remarquent que pour les dépôts élaborés à des potentiels plus cathodiques ($E \leq -1,65$ V/ECS) ceux-ci contiennent des hydroxydes métalliques dû au fait de la forte alcalinisation locale à l'interface.

Le dégagement d'hydrogène augmente avec le contenu de Ni dans le dépôt. Une telle élévation de dégagement de H_2 a été confirmée visuellement durant l'expérimentation.

La réaction de l'hydrogène bloque la déposition du Nickel, par conséquent limite son incorporation dans le dépôt [32].

I.6.5 Influence des additifs

Lors de l'électrodéposition en courant continu, le paramètre permettant d'affiner la taille des grains et la densité de courant électrique. En général, pour les faibles densités de courant, le dépôt a une structure ordonnée, la vitesse de germination est faible. La croissance est alors favorisée par rapport à la germination. Quand les densités de courant sont plus élevées, la germination est favorisée par rapport à la croissance. Ceci explique que, dans de nombreux cas, augmenter la densité de courant conduit à un affinement de la taille des grains. Cependant, ce n'est pas toujours le cas et certains travaux rapportent l'effet inverse. L'élaboration de dépôts nanocristallins nécessite parfois, en courant continu, l'utilisation de certains additifs. L'utilisation d'additifs dans les bains électrolytiques peut s'avérer nécessaire afin d'améliorer les propriétés des dépôts telles que la microstructure, les propriétés mécaniques et/ou électrochimiques. Les additifs peuvent augmenter la dureté, la brillance, diminuer la rugosité, modifier la structure et la morphologie des dépôts. Les additifs peuvent être de différentes natures, organiques ou inorganiques. Ils sont généralement rajoutés en faible quantité au bain électrolytique. Ils permettent de modifier les mécanismes d'électrodéposition en influençant de manière sélective les vitesses des étapes de germination et/ou de croissance. Les facteurs engendrent une augmentation du nombre de sites de germination vont contribuer à une diminution de la taille des grains [33].

I.6.6. Influence des Brillanteurs

La formation d'un dépôt électrolytique brillant est l'une des qualités les plus importantes, en particulier quand il s'agit de revêtements décoratifs. Le brillant d'une surface métallique est caractérisé par le fait que la lumière tombant sur cette dernière n'est pas diffusée uniformément dans toutes les directions. Elle est réfléchiée fortement dans une certaine direction. Snowden [34] fut le premier en 1907 à avoir utilisé des composés organiques, comme additifs dans un électrolyte de zinc. Il rapporte que l'addition du formaldéhyde en faible quantité dans un électrolyte acide a pour effet de réduire la taille des grains du dépôt. L'amélioration de la qualité du dépôt en présence de l'agent d'addition (polyoxyéthylène alkyl- phénol) dans l'électrolyte de sulfate, est due à la diminution de la densité de courant d'échange et à l'augmentation de la pente de Tafel dans le processus de déposition [35]. Actuellement, une très grande variété d'additifs organiques est utilisée pour l'électrodéposition des métaux. Ils ont pour rôle d'améliorer l'apparence et les propriétés de dépôt (brillance, taille de grains et fissuration du dépôt) ainsi que les performances opératoires de l'électrolyte de revêtement (dépolariation anodique, courant efficace et pouvoir de répartition). On distingue les brillanteurs primaires qui, s'ils sont employés seuls permettent l'obtention de dépôts semi brillants. Les brillanteurs secondaires confèrent, la brillance véritable, utilisés seuls, ils agissent dans une zone étroite de densités de courant, fragilisent les dépôts et augmentent les tensions internes, ils sont donc associés aux brillanteurs primaires [36].

I.6.7. Influence du temps

Le temps d'électrodéposition agit sur la qualité de dépôts [37]:

- **La brillance:** Certains additifs commandent la micro rugosité du dépôt. Dans la plupart des cas, on n'a pas encore compris leur mode d'action.
- **L'adhérence:** Pour assurer une bonne adhérence entre le dépôt et le métal à recouvrir, ce dernier doit être libre de toute couche séparatrice qui empêche son l'adhérence au substrat. Ces couches sont les graisses, les produits de corrosion, les oxydes, les hydroxydes, et les carbonates.
- **La compacité:** Pour obtenir une bonne compacité, le dépôt doit être formé par des petits grains, relativement très fins. La taille des grains dépend de plusieurs facteurs, comme la présence des produits gélatineux, la densité du courant, la température, la concentration et composition chimique de l'électrolyte.

- **L'homogénéité de l'épaisseur:** C'est l'une des propriétés les plus importantes, elle cause un grand effet sur la brillance et sur les autres propriétés recherchées. Elle exprime le pouvoir recouvrant d'une solution l'électrolyte.

I.7. Effet des additifs sur l'alliage ZnNi

En pratique, lors de l'électrodéposition de métaux et d'alliage, il est bien connu que l'introduction de petites quantités de substances organiques ou inorganique dans le bain d'électrolyse conduit à des changements plus ou moins importants sur le dépôt élaboré. La quantité requise de ces agents 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 [38].

I.8. Comportement à la corrosion

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

La corrosion est donc définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même [39].

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

I.9. Les phases de Zn-Ni

Il convient de préciser que les travaux académiques relatifs à l'élaboration et à la caractérisation de revêtements de Zn-Ni mentionnent l'existence de quatre phases principales comparées à leurs homologues thermiques pour lesquelles on observe six phases distinctes. Bien sûr, pour les dépôts obtenus par voie d'électrolyse, la structure dépend de la composition

du dépôt et des conditions opératoires (densités de courant, composition du bain, additifs température). Donc, on dénombre :

- Phase α : solution solide de zinc dans le nickel, de structure cubique face centrée et dont la solubilité à l'équilibre est d'environ 30% de zinc.
- Phase γ : phase intermédiaire de structure cubique centrée et de formules Ni_2Zn_{11} ou Ni_5Zn_{21} , selon les auteurs.
- Phase η : phase solide d'insertion de nickel dans le zinc avec une solubilité de nickel inférieure à 1%, de structure hexagonale ou tétragonale.

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

Lorsque la teneur en nickel des dépôts augmente, la structure devient biphasée : η et γ phases. Dans les dépôts à 12% en nickel, de petits sphéroïdes de phase δ peuvent coexister avec une structure à grains colonnaire.

Une orientation préférentielle des dépôts contenant 10% et 15% de nickel selon les plans (330) et (411) de la phase γ a été observée pour des dépôts d'épaisseur inférieure à 10 μ m. D'après Phelloni, l'orientation préférentielle de la croissance cristalline de la phase γ dépendrait de la teneur en nickel : selon les plans (330) et (411) entre 11% et 12% de Ni et selon (600) pour 20% de nickel.

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

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

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

Notons que les codépôts Zn-Ni 12-14% conservent leurs structures cristallographiques jusqu'à 300°C contrairement aux dépôts Zn-Ni 6-8% [40].

Chapitre II
Techniques et conditions
expérimentales

Dans ce deuxième chapitre nous présentons les différents protocoles expérimentaux, matériaux et produits chimiques utilisés pour l'élaboration de dépôt électrolytique d'alliage zinc-nickel sur l'acier, ainsi que le dispositif expérimental employé. Ce dernier sera abordé en premier et en détail.

Ensuite, nous exposons des aperçus sur les différentes techniques électrochimiques et spectrales utilisées pour étudier ce système binaire.

II.1. Dispositif expérimental des mesures électrochimiques

II.1.1. Appareillage et montage électrochimique

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un montage typique à trois électrodes contrôlé par un potentiostat /galvanostat.

Le potentiostat nous permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer la réponse en courant et ainsi obtenir les courbes.

Les électrodes de travail, de référence et la contre électrode (auxiliaire) sont reliées au potentiostat/galvanostat avec des fils électriques et des pinces. Le tout est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel Ec-Lab. Ce logiciel permet l'utilisation des différentes techniques d'élaborations tel que: la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie et la chronopotentiométrie.



Figure II.1 : Dispositif expérimentale.

II.1.2. Cellule électrochimique

Toutes les expériences électrochimiques de l'électrodéposition sur lesquelles s'appuyaient nos expériences, comprenaient une cellule classique à trois électrodes qui se compose d'électrode de travail, de référence et de contre électrode en contact avec les solutions d'électrolytes, de volume $V=100\text{ml}$ à une température ambiante ($T=25\text{C}^\circ$) et dans un milieu aéré comme le montre la figure II.2.



Figure II.2 : Cellule électrochimique.

II.1.3. Electrodes

Les électrodes utilisées dans notre travail sont :

a. Electrode de référence

Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant. De ce fait, elle consiste un point de référence aux potentiels mesurés lors d'une polarisation électrochimique au niveau de l'interface. On a utilisé une électrode de référence en calomel saturé en chlorure de potassium caractérisé par la chaîne électrochimie suivante : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ saturé ; son potentiel est stable et connu ou cours de temps égale à $+0,242 \text{ V}/_{\text{ESH}}$. Cette électrode se trouve à coté de l'électrode de travail pour minimiser la résistance de solution dans les conditions normales [41].



Figure II.3 : Electrode de référence au calomel saturée en chlorure de potassium.

b. Electrode auxiliaire

Electrode auxiliaire appelée aussi la contre électrode (CE) : permet le passage du courant dans la cellule électrochimique, elle est constituée d'un fil de platine (pt). C'est une électrode inattaquable contient un métal inerte (pt, Au) et qui ne sert qu'à l'échange d'électrons [42]. Le fil de platine de la contre électrodes se dispose parallèlement à l'électrode de travail à fin d'obtenir une homogénéité du champ électrique [43].



Figure II.4 : Electrode auxiliaire (la contre électrode)

c. Electrode de travail

Dans notre cas, l'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est une plaque plane rectangulaire d'acier ordinaire (XC18CS) de désignation commercial BS2, découpé sous forme de plaquettes carrés de surface 2cm^2 ; la forme de l'échantillon (plaque d'acier) utilisé est montré dans la figure II.5 et sa composition chimique est donnée dans le tableau II.1.



Figure II.5 : Electrode de travail (fil électrique +plaque d'acier).

Tableau II.1 : Composition chimique de plaque d'acier.

(%)	Mn(%)	S(%)	Si(%)	P(%)	Fe(%)
0,18	0,52	0,035	0,027	0,035	reste

II.1.4. Préparation de la surface d'échantillon

Les échantillons sont préparés en utilisant une méthode classique de polissage. Dans un premier temps, on les polit mécaniquement avec du papier abrasif (grains de chlorure de silicium Sic) de différente granulométrie (400, 1000, 1200, 4000) à fin d'enlever les rayures et défauts dus à l'usinage des pièces. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, traités avec l'acétone pour éliminer les substances organiques puis séchés pour quelques minutes.

II.1.5. Produits chimiques utilisés

Dans le tableau II.2, on va présenter les produits utilisés dans notre étude:

Tableau II.2 : Produits utilisés dans la composition des électrolytes.

Nom de produit	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mol)
Chlorure de zinc hexahydraté	$ZnCl_2 \cdot 6H_2O$	136,30
Sulfate de zinc heptahydraté	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	287,55
Nickel (II) chloride hexahydraté	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	237,69
Sulfate de nickel hexahydraté	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	262,85
Acide borique	H_3BO_3	61,83
Chlorure de potassium	KCl	74,55
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	142,04
Dioxyde de titane	TiO_2	79,87
Chlorure d'ammonium	NH_4Cl	53,491
Chlorure de sodium	NaCl	58,44
Aniline (benzèneamine)	$C_6H_5 \cdot NH_2$	93,126

Nous avons également utilisé d'autres produits pour nettoyer et laver les outils usagés notamment les suivants:

- **Eau distillé** : utilisé pour préparé différentes solutions électrolytiques et nettoyer.
- **Acétone** : nous l'avons utilisé pour nettoyer ou dégradé toute matière grasse sur la surface de substrat (plaque d'acier).
- **Acide nitrique** : utilisé pour nettoyer les électrodes (référence et auxiliaire).

II.1.6. Choix de bain électrolytique

La composition du bain d'électrolyse joue un rôle important dans l'élaboration électrochimique des métaux et alliages. A l'heure actuelle, plusieurs types de bains sont utilisés pour l'électrodéposition d'alliage Zn-Ni, à partir de bains acides (sulfatés, chlorurés,...), ou bien de bains alcalins (sulfatés, chlorurés,...), sans additifs organiques, ou bien avec l'ajout des additifs organiques à ces types de bains, afin d'obtenir des dépôts avec les meilleurs qualités requises pour résister à la corrosion.

Ainsi, sur la base d'études antérieures est choisie la composition de notre électrolyte de travail. Nous avons utilisés les bains acides sulfatés et chlorurés pour l'électrodéposition du Zn-Ni à température ambiante. Et comme le nickel est plus noble que le zinc c'est-à-dire son potentiel d'équilibre est plus électropositif [44], il est donc introduit en faible quantité pour éviter un dépôt très riche en nickel.

Un tampon est utilisé pour maintenir le pH à une valeur 5. Les compositions des bains utilisées dans cette étude sont résumées dans le tableau II.3. Et II.4.

a. Bain chlorures

Tableau II.3 : Composition des bains électrolyse à base de chlorure (ZnCl_2)

Composition de bain (M)	Electrolyte 1	Electrolyte 2	Electrolyte 3	Electrolyte 4	Electrolyte 5	Electrolyte 6	Electrolyte 7	Electrolyte 8	Electrolyte 9	Electrolyte 10
ZnCl_2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
NiCl_2	0,1	0,2	0,4	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
H_3BO_3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
KCl	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
TiO_2	0	0	0	0	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0	0
NH_4Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$

b. Bain sulfate**Tableau II.4:** Composition des bains de à base de sulfate ZnSO_4

Composition de bain (M)	Electrolyte 1	Electrolyte 2	Electrolyte 3	Electrolyte 4	Electrolyte 5	Electrolyte 6	Electrolyte 7	Electrolyte 8	Electrolyte 9	Electrolyte 10	Electrolyte 11
ZnSO_4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
NiSO_4	0,1	0,2	0,4	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
H_3BO_3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Na_2SO_4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
TiO_2	0	0	0	0	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0	0	10^{-3}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	0,2

II.2. Protocole utilisé

Dans la figure II.6, nous présenterons le protocole et la méthode de recherche empirique sur les conditions d'obtention de revêtement anticorrosion de qualité:

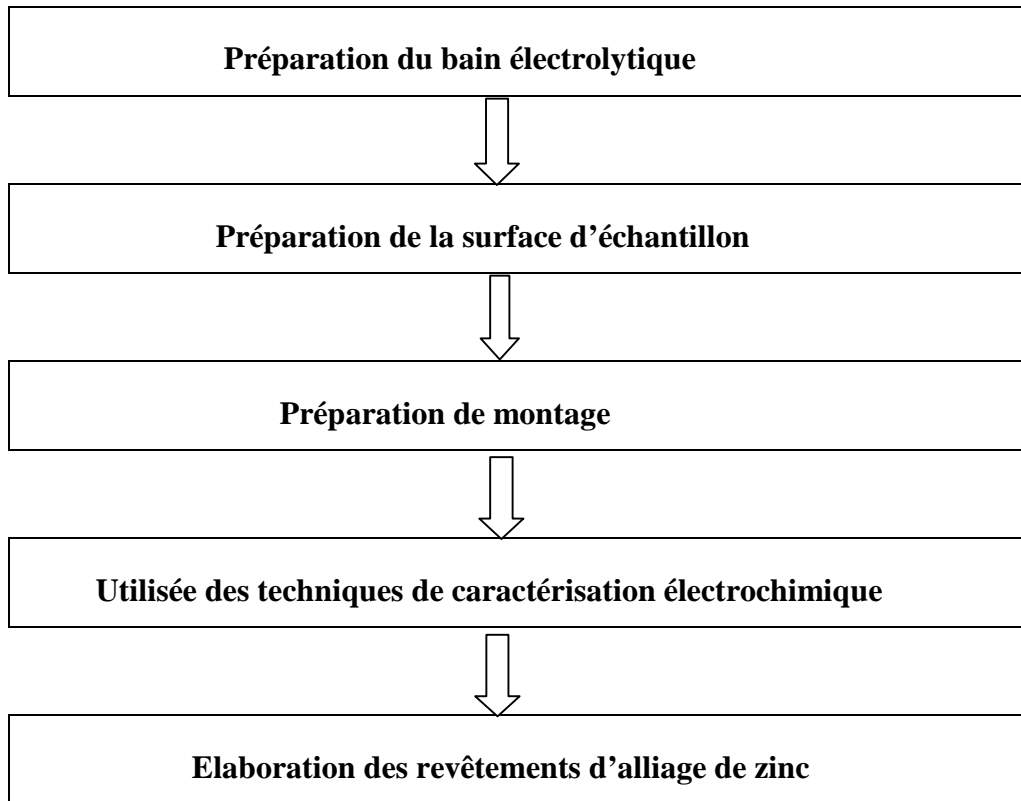


Figure II.6: Schéma montre les méthodes et techniques utilisée lors d'élaboration des revêtements d'alliage de zinc.

II.3. Méthodes d'élaboration des alliages par voie électrochimique

Pour étudier les différentes conditions expérimentales qui nous amènent à obtenir un meilleur revêtement ou un dépôt de bonne qualité, des techniques voltamétriques sont employées.

II.3.1. Voltampérométrie cyclique (ou voltammétrie cyclique)

La Voltammétrie cyclique est une technique électrochimique d'une grande importance. Elle permet de situer qualitativement, les différents processus électrochimiques

qui peuvent avoir lieu à l'interface dans la zone de potentiel balayé. Le balayage des potentiels s'effectue de façon cyclique (aller, retour).

L'objectif principal donc de cette méthode est d'obtenir une réponse en courant $I(t)$ du système étudié lors d'une variation progressive de potentiel $E(t)$. La courbe obtenue s'appelle un voltamogramme et permet de tirer des conclusions sur la réversibilité des réactions mises en œuvre et sur leur cinétique [45].

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode [46].

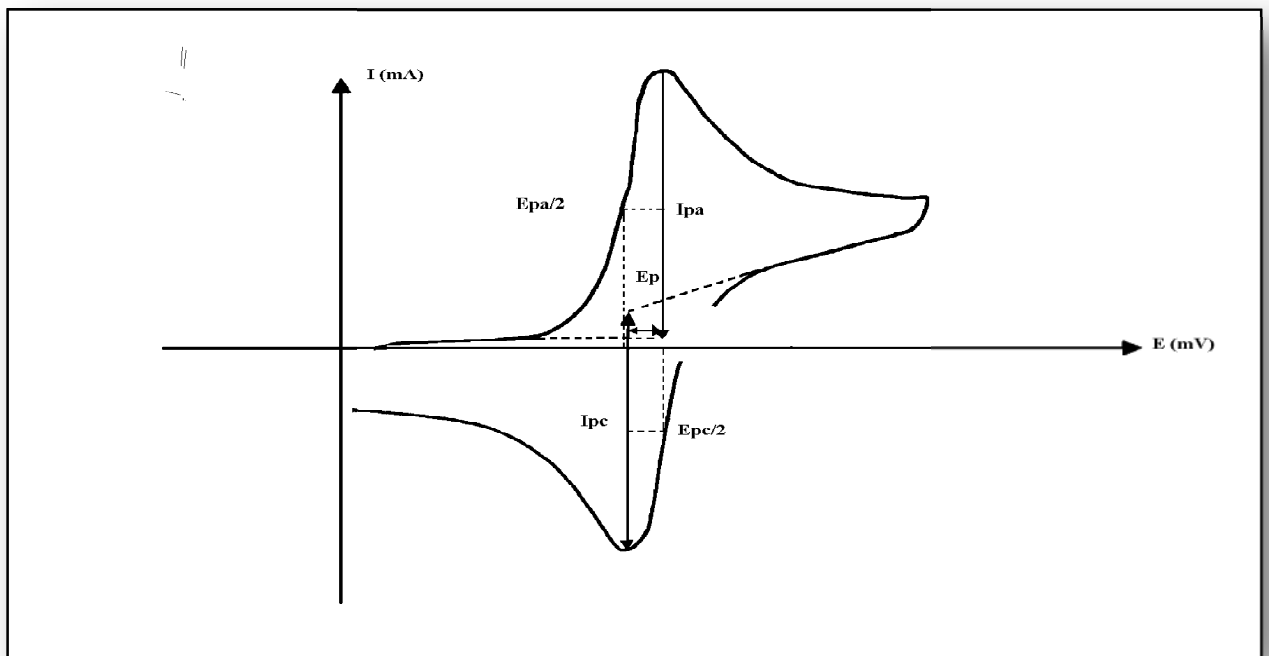


Figure II.7 : Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.

Avec :

I_{pa} , I_{pc} : Courant des pics anodiques et cathodiques.

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels des pics anodiques et cathodiques.

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

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

II.3.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps $i=(t)$, son principe est d'imposer un potentiel sur l'électrode de travail ; une analyse des courbes variations de courant en fonction de temps pour différents potentiels nous permet d'avoir une connaissance du potentiel le plus approprié pour le dépôt de notre alliage et le suivi des phénomènes de nucléation et de croissance cristalline de dépôt, donc la formation de phase sur la surface d'électrode de travail ainsi que les réactions d'oxydoréduction associées et s'avoir la vitesse de ces réactions[47].

II.3.3. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une méthode électrochimie appelée aussi méthode galvanostatique. Le principe de cette méthode consiste à imposer un courant positif ou négatif au système et enregistrer la variation de potentiel de l'électrode de travail en fonction de temps.

Durant l'étape où le courant imposé à la cellule électrochimie est positif (respectivement négatif), la tension de l'électrode de travail (plaque d'acier dans notre cas) va augmenter (respectivement décroître) plus ou moins rapidement selon les conditions qui offrent le processus électrochimie mis en jeu tel que le contact électrode/électrolyte et les paramètres suivis [48].

Lorsque le courant appliqué est nul ($I=0$), la courbe enregistrée représente l'évolution du potentiel de corrosion spontané en fonction de temps ; il comporte plusieurs noms: potentiel de corrosion (E_{corr}), potentiel d'abandon (E_{ab}) ou encore potentiel en circuit ouvert (E_{co}) [49].

II.4. Mesure de corrosion

Pour étudier le comportement à la corrosion ainsi que l'efficacité de notre dépôt élaboré immergé dans un milieu agressif, la méthode chronopotentiométrie à courant nul a été utilisée.

L'étude du comportement à la corrosion des dépôts a été réalisée dans un bain de NaCl à 3%. Le milieu d'étude est naturellement aéré et à une température ambiante. Les courbes de polarisation $i(E)$ sont tracées à une vitesse de balayage 1mV/s sur une gamme de potentiel

Chapitre III

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous allons exposer une étude comparative des résultats expérimentaux entre deux bains : chlorure et sulfate. On rappelle que cette étude a pour but d'optimiser la procédure d'électrodéposition des revêtements zinc-nickel et ce en agissant sur les différentes conditions expérimentales (le courant électrique, le potentiel, le temps de dépôt, concentration des ions Ni^{2+} dans les bains électrolytiques, concentration des additifs, présence des brillanters et des inhibiteurs). Les revêtements sont caractérisés par des techniques électrochimiques. Les pièces revêtues sont également soumises à des tests de corrosion par immersion et polarisation afin de déterminer la cinétique et la résistance à la corrosion. L'objectif étant de déterminer les conditions optimales qui permettent d'avoir les revêtements qui résistent le mieux aux agressions des milieux externes.

III.1. Optimisation des conditions expérimentales d'électrodéposition

Le montage électrochimique mis en œuvre pour l'élaboration des films de l'alliage Zn-Ni est composé d'une cellule à trois électrodes avec une électrode auxiliaire de platine et une électrode de référence au calomel saturée (ECS). Notre électrode de travail est constituée d'une plaque d'acier ordinaire d'une surface totale égale à 1cm^2 .

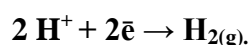
III.1.1. Bain chlorure

III.1.1.1. Électrolyte support

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

Notre première expérience a été accomplie dans le but d'étudier le comportement électrochimique de notre substrat d'acier et de déterminer son domaine de stabilité. La figure III.1 présente le voltampérogramme de notre substrat plongé dans une solution contenant seulement l'électrolyte support $0,3\text{M KCl}$ et $0,2\text{M H}_3\text{BO}_3$.

A partir de cette courbe, on constate que notre substrat est stable dans la gamme de potentiel allant de $-0,14$ jusqu'à $-1,5$ V/ECS en absence des ions électroactifs dans la solution. Aucune réaction ne se déroule à la surface de l'électrode à l'exception de celle de dégagement d'hydrogène qui commence vers $-0,9$ V/ECS selon la réaction [50] :



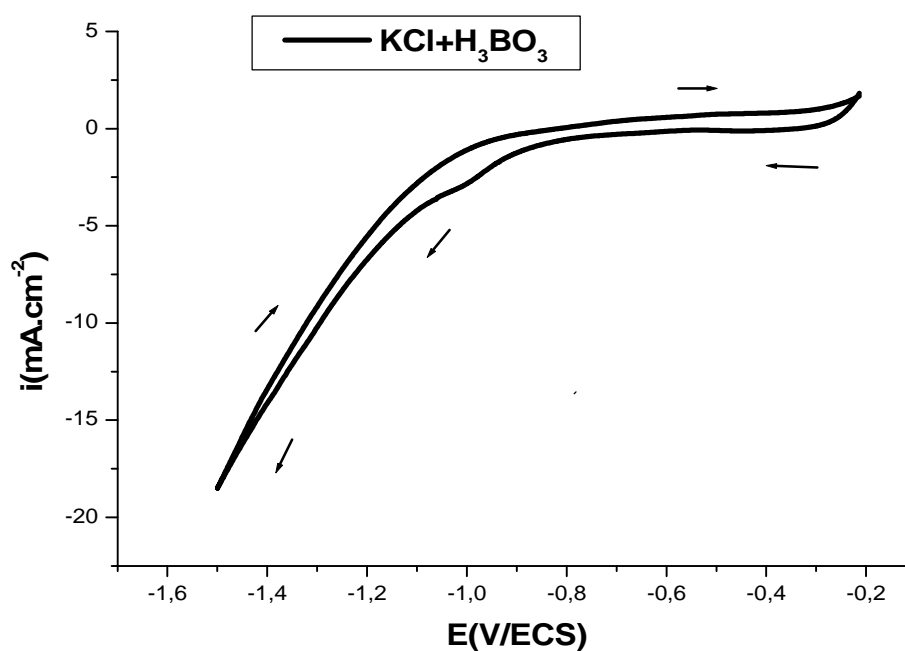


Figure III.1: Voltampérogramme du substrat d'acier dans l'électrolyte support à $V_b=20$ mV/s.

III.1.1.2. Effet du potentiel sur l'électrodéposition de Zn-Ni

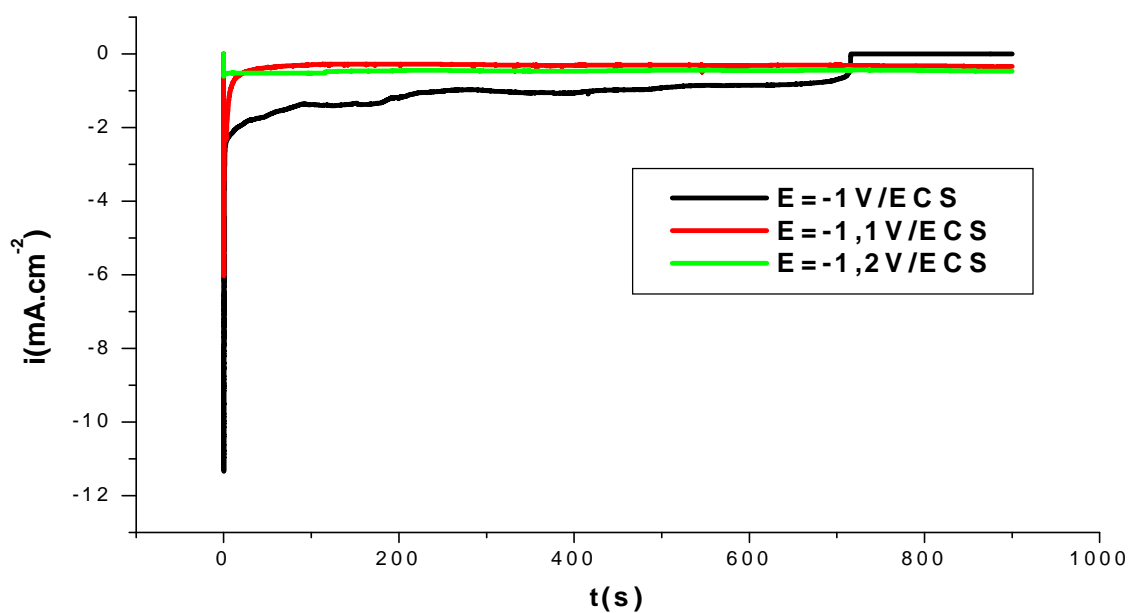


Figure III.2 : Courbe Chronoampérogrammes d'acier enregistrée à différents potentiels dans le bain chlorure.

La courbe étudiée la variation de densité de courant en fonction de temps pour différents potentiels appliqués à l'électrode $E = -1 ; -1,1 ; -1,2$ V/ECS.

La courbe débute par une diminution du courant, provenant de la charge de la double couche électrique et la formation des premiers germes de nucléation. Ces germes se forment sur les sites actifs de la surface. Puis le courant croît jusqu'à un maximum I_{\max} pendant un temps égale à t_{\max} , du fait de l'augmentation du nombre des germes et la croissance de chaque germe (formation d'une nouvelle phase). L'allure de ces courbes est une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de nucléation-croissance sous contrôle diffusionnel.

III.1.1.3. Effet du temps sur l'électrodéposition de Zn-Ni

Afin de déterminer le temps adéquat à la formation d'un bon dépôt homogène et qui couvre totalement la surface immergée dans l'électrolyte, on utilise la chronoampérométrie qui est une technique qui relève des informations très intéressantes sur les premiers instants du dépôt sur le substrat qui détermine ensuite la croissance des étapes ultérieures.

La figure III.3 montre l'évolution de la densité de courant lors de l'élaboration des revêtements de zinc nickel, sur une électrode d'acier dans un électrolyte contenant 0,1M $ZnCl_2$, 0,1M $NiCl_2$, 0,3M KCl et 0,2M H_3BO_3 effectuées à différents temps d'électrolyse (300, 600, 900, 1200 et 1800 s) à un potentiel constant de l'ordre de -1,1V/ECS.

D'après cette courbe, on constate que les densités de courant sont stables dans le temps et les temps de transition sont les mêmes. Pour les courbes à $t = 300, 900$ et 1800s les courbes se superposent par contre pour les courbes à $t = 600$ et 1200 s, on constate que les courants sont plus cathodiques.

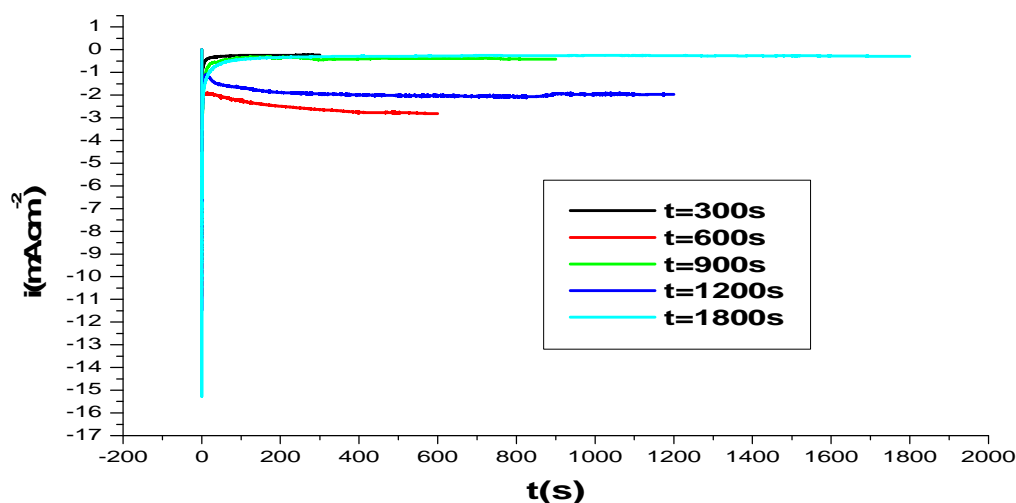


Figure III.3 : Chronoampérogrammes d'une électrode d'acier effectuées à différents temps d'électrolyse à potentiel constant -1,1V/ECS.

Au cours de notre expérience de l'électrodéposition d'alliage Zn-Ni sur le substrat d'acier, on a suivie l'évolution de la qualité de dépôt en fonction du temps. On remarque la formation d'hydrogène en parallèle à l'électrodéposition, ce qui agit sur la qualité du dépôt formé. Les résultats expérimentaux et les observations sur les dépôts sont regroupés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Effet de temps sur la qualité des dépôts obtenus à partir d'un bain chlorure.

Qualité	Formation	Couleur	Homogénéité	Brillance	Adhérence	Compacité
Temps(s)	de dépôt					
300	Absence	—	—	—	—	—
600	Présence	Gris clair	Non homogène	Mat	Adhérent	Non compact
900	Présence	Gris souris	Homogène	Semi brillant	Adhérent	Compact
1200	Présence	Gris souris	Homogène	Brillant	Adhérent	Non compact
1800	Présence	Gris souris	Homogène	Mat	Non adhérent	Non Compact

À partir du tableau III.1, on constate qu'à $t=900s$, un dépôt homogène, adhérent, semi brillant et compact est obtenu. Ces caractéristiques sont les qualités requises dans un bon dépôt (un dépôt de qualité).

III.1.1.4. Effet de la densité de courant

Pour étudier l'effet de la densité de courant sur l'électrodéposition du système zinc-nickel et d'identifier la densité de courant optimale. Nous avons élaboré des revêtements d'alliage zinc-nickel sur l'acier à différente densité de courant. Les dépôts ont été réalisés en mode potentiodynamique à partir d'un électrolyte aqueux : 0,1M $ZnCl_2$, 0,1M $NiCl_2$ 0,3M KCl et 0,2M H_3BO_3 à température ambiante, sans agitation magnétique et en imposant les densités de courant cathodique respectives : -10, -15 et -20 $mA.cm^{-2}$ pendant 900s. Les courbes enregistrées sont représentées sur la figure III.4.

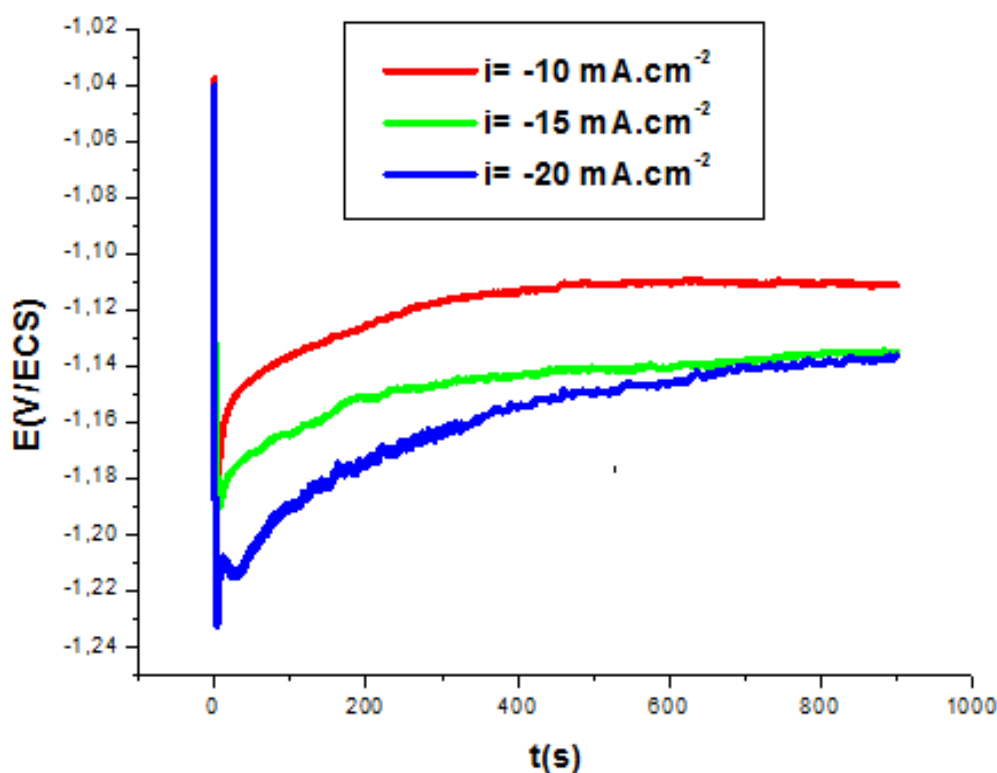


Figure III.4 : Courbes chronopotentiométriques de l'acier enregistrées à différentes densités de courant pendant 900s.

Les courbes sur la figure III.4, montrent des allures similaires et ces allures sont typiques d'un régime diffusionnel. L'augmentation dans la densité du courant appliquée engendre l'augmentation des potentiels vers des valeurs cathodiques.

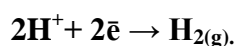
Tableau III.2 : Effet de la densité de courant sur la qualité de dépôt électrolytique.

Qualité i (mA/cm ²)	Formation de dépôt	Couleur	Homogénéité	Brillance	Adhérence	Compacité
-10	Présence	Gris clair	Homogène	Mat	Adhérent	Non compact
-15	Présence	Gris foncé	Non homogène	Mat	Adhérent	Non compact
-20	Présence	Gris foncé	Non homogène	Mat	Adhérent	Non compact

III.1.2. Bain sulfate

III.1.2.1. Electrolyte support

Une étude préliminaire menée par voltampérométrie cyclique est consacrée à l'étude du comportement électrochimique du substrat. En effet, la figure III.5, montre un voltampérogramme typique de l'acier ordinaire dans un bain électrolytique contenant Na₂SO₄ (0,3M) et H₃BO₃ (0,2M), tracé dans un domaine de potentiel allant de -0,14 jusqu'à -1,5 V/ECS. On observe bien sur cette courbe que notre acier est stable dans cette intervalle, c-à-d aucune réaction ne se produit à la surface de notre acier sauf celle de réduction d'hydrogène qui commence à partir de E= -0,89V/ECS selon :



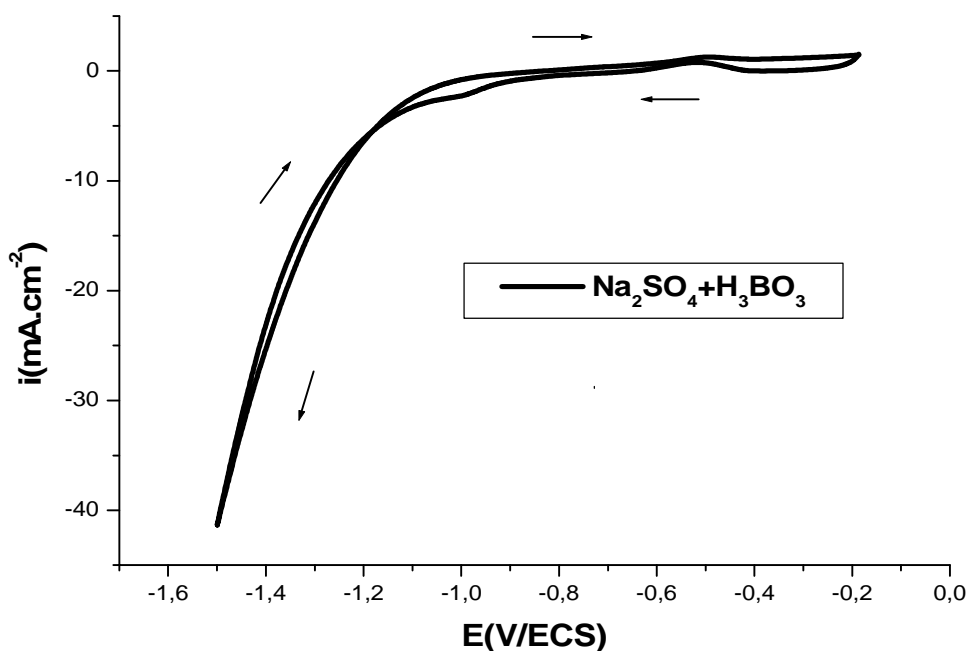


Figure III.5 : Voltampérogramme du substrat d'acier dans l'électrolyte support à 20 mV/s.

III.1.2.2. Effet de potentiel sur l'électrodéposition de Zn-Ni

L'étude de l'évolution du courant en fonction du temps après application de différents potentiels, permet d'accéder à des informations de nucléation et de croissance des germes.

Les dépôts sont réalisés à partir d'un bain sulfate pour lequel les concentrations des espèces dans l'électrolyte sont les suivants : 0,1M ZnSO_4 , 0,1M NiSO_4 dans 0,2M H_3BO_3 et 0,3M Na_2SO_4 à des potentiels : -1 ; -1,1 ; -1,2 V/ECS.

On constate d'après la figure III.6, que la densité du courant augmente lorsque le potentiel tend vers des valeurs plus cathodiques. Ce que suggère une augmentation de la vitesse de dépôt.

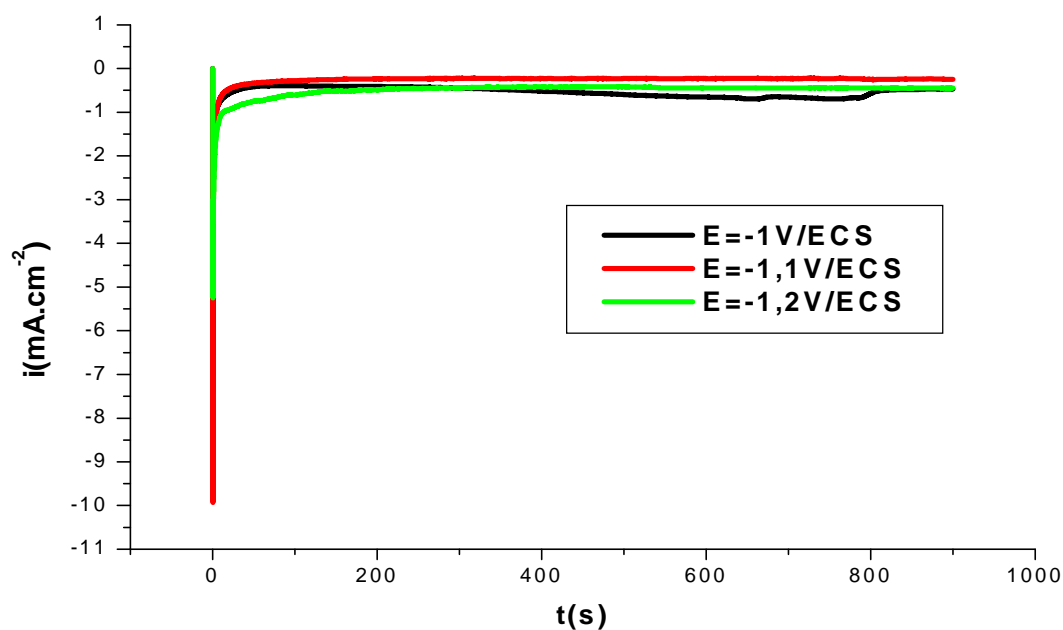


Figure III.6 : Courbes $I(t)$ d'acier à différents potentiels dans le bain sulfate.

III.1.2.3. Effet du temps sur l'électrodéposition Zn-Ni

L'objectif de cette expérience est de déterminer le meilleur temps pour la déposition de Zn-Ni sur le substrat et cela en utilisant la technique chronoamperométrique.

Les dépôts sont réalisés à partir d'un bain sulfate pour lequel les concentrations des espèces dans l'électrolyte sont les suivants : 0,1M ZnSO_4 , 0,1M NiSO_4 dans 0,2M H_3BO_3 et 0,3M Na_2SO_4 à potentiel $E = -1,1\text{V/ECS}$ pour divers temps 300, 600, 900, 1200 et 1800s.

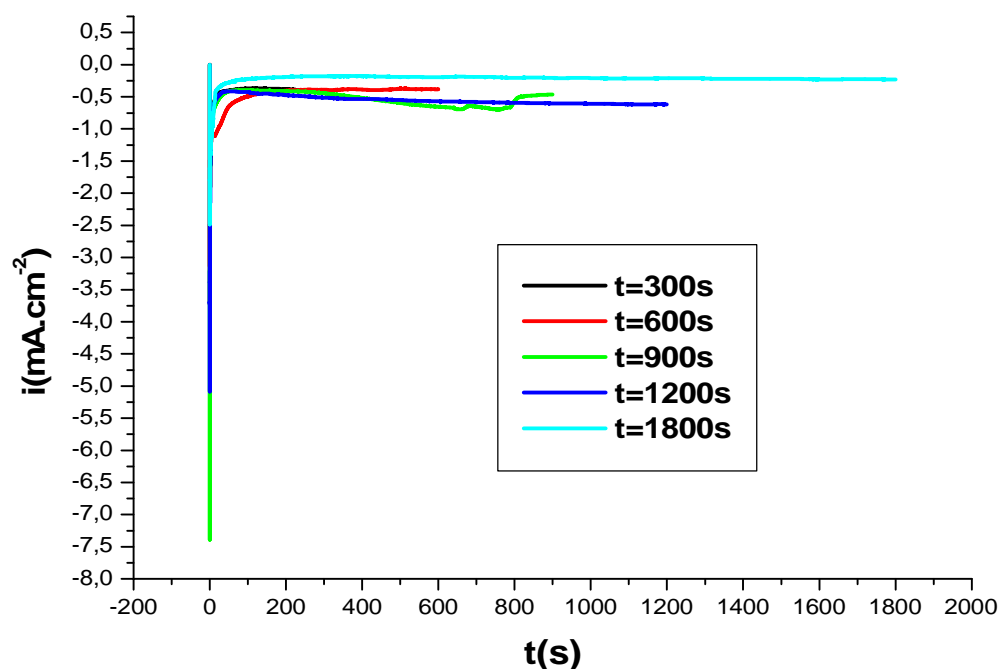


Figure III.7 : Courbes $i = f(t)$ pour l'électrodéposition des revêtements d'alliage Zn-Ni à $E = -1,1V/ECS$ et à différents temps.

Tableau III.3: Effet de la densité de courant sur la qualité de dépôt obtenus à $E = -1,1V/ECS$ et à température ambiante.

Qualité	Formation	Couleur	Homogénéité	Brillance	Adhérence	Compacité
Temps(s)	de dépôt					
300	Absence	—	—	—	—	—
600	Présence	Gris foncé	Non homogène	Mat	Adhérent	Compact
900	Présence	Gris foncé	Homogène	Semi brillant	Adhérent	Non compact
1200	Présence	Gris foncé	Non homogène	Semi brillant	Adhérent	Non compact
1800	Présence	Gris foncé	Non homogène	Semi brillant	Non adhérent	Non compact

D'après les résultats obtenus, Il est clair qu'un temps de 600s semble donner des dépôts avec les meilleures qualités requises.

III.1.2.4. Effet de la densité de courant

Dans cette expérience nous avons effectué différents dépôts sur le substrat d'acier en fonction de différentes densités de courant en utilisant la chronopotentiométrie. Puis nous avons relevés les courbes chronopotentiométriques relatives à chaque dépôt.

La figure III.8, présente les courbes Chronopotentiométriques réalisés dans un bain sulfate 0,1M ZnSO₄ et 0,1M NiSO₄ utilisé pour l'étude de système Zn-Ni pour différents densité de courant : -10,-15 et -20 mA/cm². Le potentiel de dépôt a été fixé à -1,1V/ECS et pour un temps de dépôts à 600s. Toutes les courbes ont la même allure.

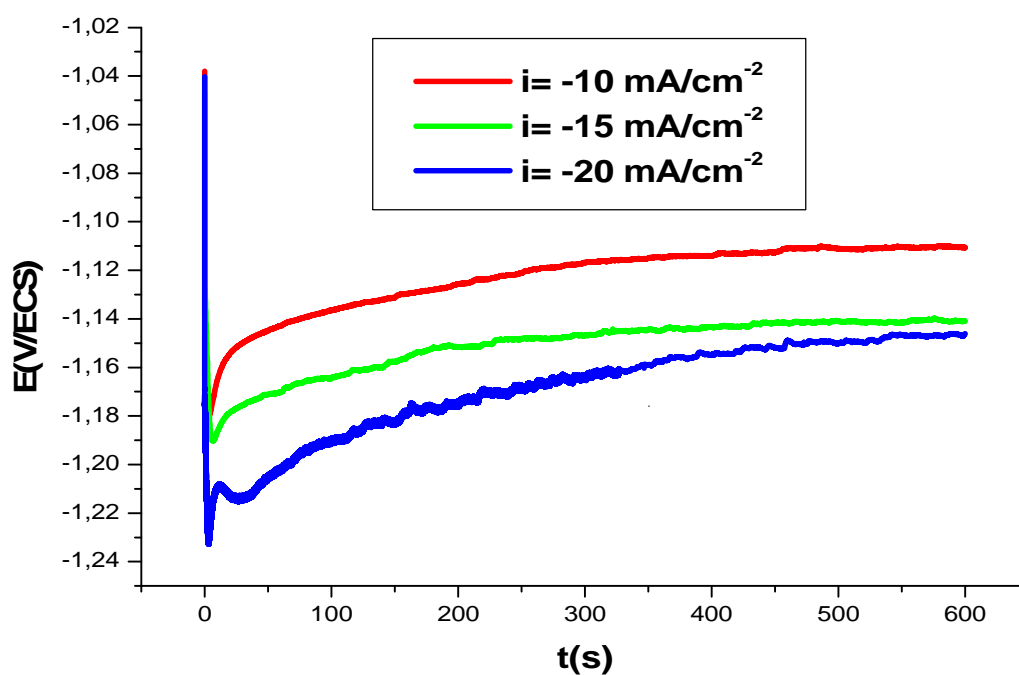


Figure III.8: Courbes $E = f(t)$ d'acier à différentes densités de courant dans l'électrolyte : 0,1M ZnSO₄ et 0,1M NiSO₄ à $E = -1,1V/ECS$ durant 600s.

On constate que l'effet de la densité de courant lors de l'élaboration de l'alliage Zn-Ni à partir de l'électrolyte sulfate est le même que pour celui élaboré à partir de l'électrolyte chlorure. Les potentiels d'électrodéposition augmentent avec l'augmentation des densités de courant appliquées. La densité de courant idéale pour la réalisation de ces revêtements Zn-Ni est de : $i = -10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

III.2. Etude électrochimique de l'électrodéposition d'alliage Zn-Ni par voltammétrie cyclique

III.2.1. Bain chlorure

Une étude préliminaire menée par voltampérométrie cyclique est consacrée au comportement électrochimique du substrat en présence des espèces électrochimiques Zn^{2+} et Ni^{2+} individuellement. En effet, la figure III.9, montre les voltapérogrammes cycliques des dépôts élaborés dans ces conditions ainsi que dans le cas de la présence des deux ions en même temps.

La figure III.9.a, présente la courbe voltammétrique lors de la déposition des ions Zn^{2+} à partir d'une solution de $ZnCl_2$ sur le substrat en acier. Dans la partie cathodique, on a les potentiels de réductions qui commencent à partir de $E = -1.1V/ECS$. Dans la partie anodique on a l'apparition d'un pic d'oxydation à $E = -0,57V/ECS$ correspondant au pic de dissolution de zinc déjà formé dans le balayage aller.

Pour la solution $NiCl_2$ (figure III.9.c), nous observons au cours du balayage aller que les potentiels de réduction commencent à $E = -0.9V/ECS$ par contre pour le balayage retour on n'a aucun pic d'oxydation,

Pour l'alliage Zn-Ni, (figure III.9.b) deux pics d'oxydations sont observées dans la partie anodique l'un est intense situé à $E = -0,51V/ECS$ qui est riche en ions Zn^{2+} et l'autre faible situé à $E = -0,29V/ECS$ dû à la formation d'un dépôt riche en nickel. Selon Fukushima, la réaction d'électrodéposition est anormale en raison de la formation d'une couche d'hydroxyde sur la surface de l'électrode, ce qui gêne la décharge des ions nickel vers la surface. Swathirajaan [51] propose que ce comportement anormal de déposition est dû à la surtension de déposition du zinc sur un nucleus de nickel. Cependant, les interactions entre le nickel, le zinc et le dégagement secondaire d'hydrogène ne sont pas encore claires.

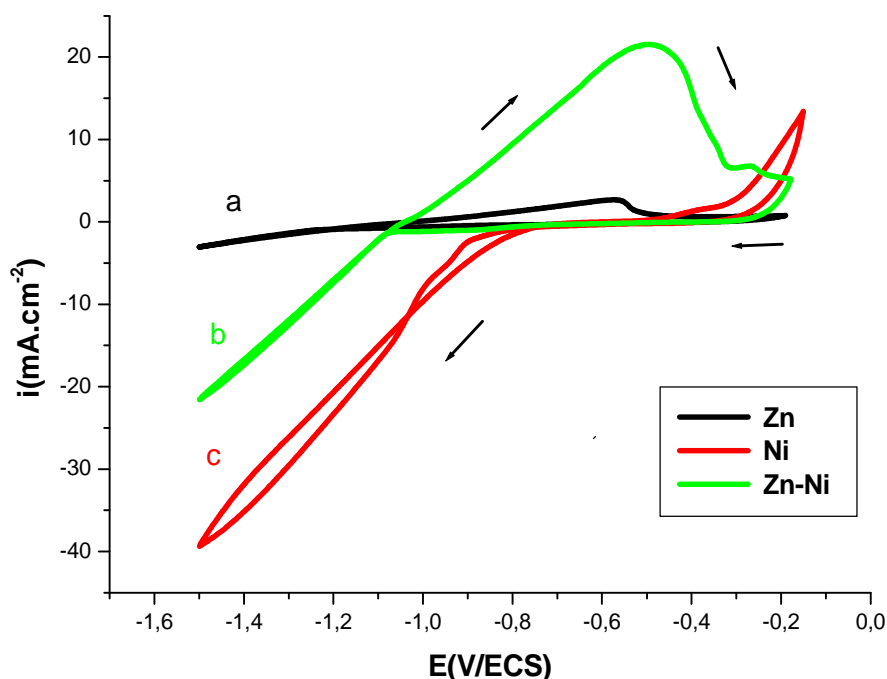


Figure III.9: Voltampérométrie du substrat d'acier plongé dans : a) 0.1M ZnCl₂, b) 0.1 M NiCl₂ et c) 0.1 M ZnCl₂ + 0.1 M NiCl₂ avec l'électrolyte support (0,3M KCl+ 0.2M H₃BO₃), V_b= 20 mV/s à pH=5.

La détection des pics multiples au cours de l'oxydation électrochimique peut être attribuée à la dissolution des différentes phases métalliques.

III.2.1.1. Effet de la concentration des ions métalliques Ni²⁺

Les voltammogrammes sur la figure III.10, étudient l'effet de la variation de la concentration des ions de Ni²⁺ sur la codéposition du système Zn-Ni. D'après ces courbes, il est évident que la cinétique de l'électrodéposition de l'alliage dépend de la concentration. Ainsi, sur chaque courbe de cette figure on observe l'apparition de deux pics anodiques. Aussi, on constate qu'avec l'augmentation de la concentration de nickel (C=0,1M, 0,4M et 0,6M) dans, l'électrolyte, l'intensité des courants des pics d'oxydation de ces courbes diminue (i=20, 18, 5 mA.cm⁻²) respectivement, et les pics semblent se décaler vers les potentiels plus négatifs. La courbe à C=0,2M présente un pic d'oxydation très intense par rapport aux autres concentrations avec i=30mA.cm⁻². Pour le second pic sur chaque courbe: il se situe presque au même potentiel vers -0,3V/ECS mais avec des intensités de courant de pics différentes.

Evidemment, l'intensité du pic à $C=0,2M$ est de $19mA.cm^{-2}$, spécialement intense par contre pour les autres concentrations les courants des pics ne dépassent pas $10mA.cm^{-2}$.

D'après les interprétations précédentes, il est donc clair que l'augmentation de la concentration du nickel dans l'alliage influe remarquablement sur le mécanisme et la cinétique de l'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni. La densité du courant décroît avec l'accroissement de la concentration de 0,1M à 0,2M, la cinétique de l'électrodéposition devient lente et l'alliage couvre la surface.

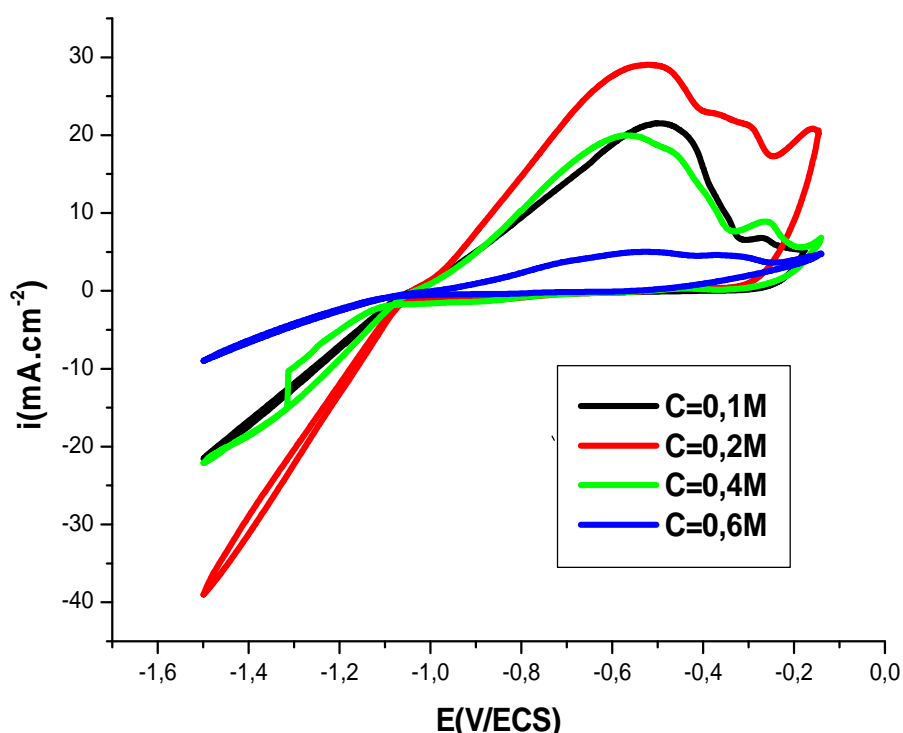


Figure III.10: Voltampérogrammes obtenus à partir d'un électrolyte 0,1M $ZnCl_2$ et $NiCl_2$ à différentes concentrations de Ni^{2+} dans 0,3M KCl , 0,2M H_3BO_3 et $V_b = 20mV/s$ à $pH = 5$.

III.2.1.2. Effet de l'oxyde de titane

D'abord l'ajout de l'oxyde de titane (TiO_2) se fait en premier lieu dans l'électrolyte support afin de voir si TiO_2 ajouté subit des réactions électrochimiques ou pas lors du passage du courant à travers la solution électrolytique. La figure III.11, rassemble les voltamogrammes réalisés à partir d'un bain contenant 0,1M $ZnCl_2$, 0,1M $NiCl_2$ en présence de TiO_2 à différents concentrations effectués avec une vitesse de balayage de 20mV/s à $pH=5$.

Dans la partie cathodique, en présence de TiO_2 comme additif, on remarque un décalage des potentiels de réduction d'hydrogène vers les potentiels anodiques et avec l'augmentation de la concentration de TiO_2 , la densité de courant croît et cette augmentation de courant peut s'expliquer par l'activation de la surface d'électrode en favorisant d'avantage la réaction d'évolution d'hydrogène ; sauf pour la concentration $0,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ où on note un décroissement dans la densité de courant que l'on peut attribuer à l'inhibition partielle du processus de décharge des ions H^+ pour cette concentration.

Dans la partie anodique des voltammogrammes, apparaissent deux pics de dissolution dont l'intensité dépend fortement de la concentration en additif. En effet, le pic de dissolution de la phase zinc augmente lorsque la concentration de TiO_2 croît surtout pour $C=2 \cdot 10^{-3} \text{M}$, tandis que celui de la phase riche en nickel révèle une évolution inverse. D'après ces résultats, on remarque qu'à faible concentration en TiO_2 , il est possible d'obtenir des dépôts riches en nickel tandis qu'à fortes concentrations, les dépôts seront riches en élément zinc.

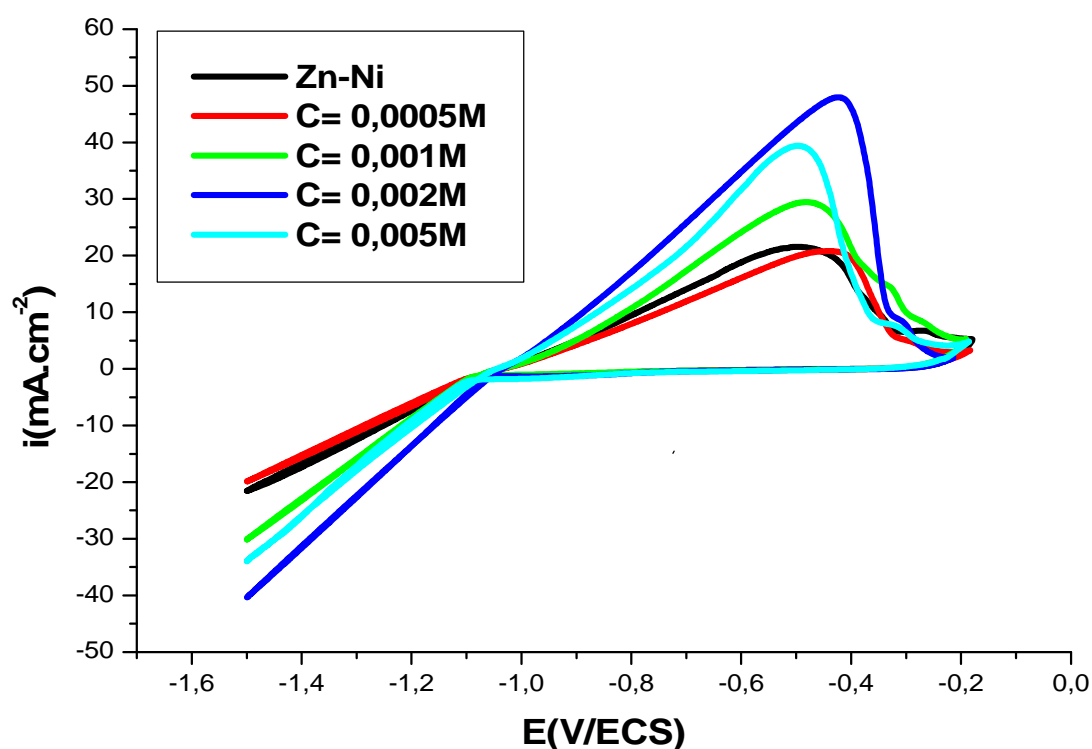


Figure III.11: Voltampérommes cycliques de l'électrode d'acier lors de l'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni en présence de différentes concentrations de TiO_2 .

III.2.1.3. Effet de la concentration d'un brillanteur (chlorure d'ammonium)

Dans le but de déterminer le comportement électrochimique de l'acier dans l'électrolyte composé de : 0,1M $ZnCl_2$ et 0,1M $NiCl_2$ en présence d'un brillanteur (NH_4Cl) une étude a été effectuée.

A partir de la figure III.12, on note qu'avec l'ajout de NH_4Cl à l'électrolyte, un saut important dans la densité de courant vers des valeurs plus grande est observé.

L'augmentation de la concentration NH_4Cl cause l'augmentation des densités du courant des pics anodiques ce qui veut dire que le mouvement de déposition est devenu plus rapide par rapport au dépôt sans brillanteur.

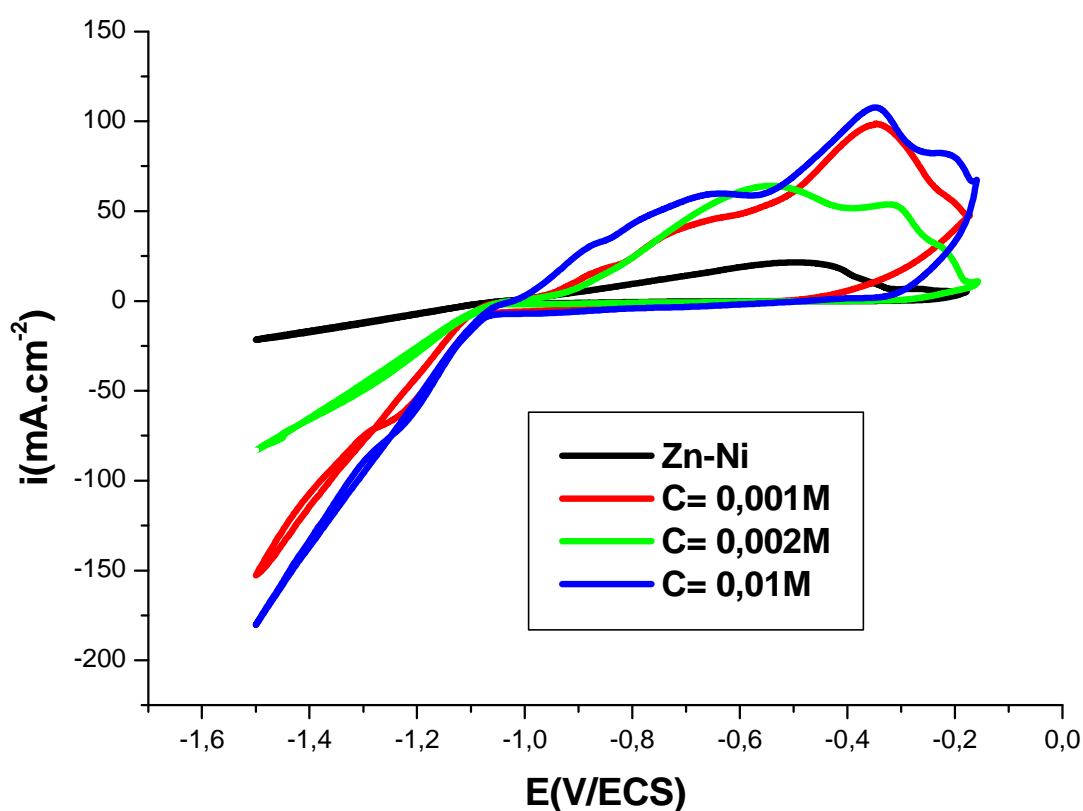


Figure III.12: Voltampérogrammes cycliques de l'électrode d'acier lors de l'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni en présence de différentes concentrations de NH_4Cl .

III.2.2. Bain sulfate

La voltammétrie cyclique a été réalisée selon des conditions opératoires identiques aux précédentes: pH=5, température=25°C et vitesse de balayage de 20 mV/s. Les voltampérogrammes sont représentées dans la figure III.13.

Ainsi, sur la (figure III.13.a) on observe l'apparition d'un seul pic d'oxydation dans la partie anodique à un potentiel égale -0,6V/ECS caractéristique du zinc.

Pour la courbe élaborée à partir de la solution de Ni (figure III.13.b), on constate l'absence de pic d'oxydation. Ce comportement est similaire à des résultats déjà constatés dans la bibliographie [25].

On observe aussi, l'apparition de deux pics anodique pour l'alliage Zn-Ni (figure III.13 .c), le premier pic intense est situé à $E = -0,55V/ECS$ et le second qui est moins intense se situe à $E = -0,3V/ECS$. A la lumière de ces résultats, à partir d'électrolyte sulfate, on constate la formation de deux phases dans le dépôt d'alliage Zn-Ni, la première phase proche du pic de dissolution de Zn ce qui veut dire que celle ici est riche en zinc et l'autre est proche de pic de dissolution de nickel et donc riche en ce dernier.

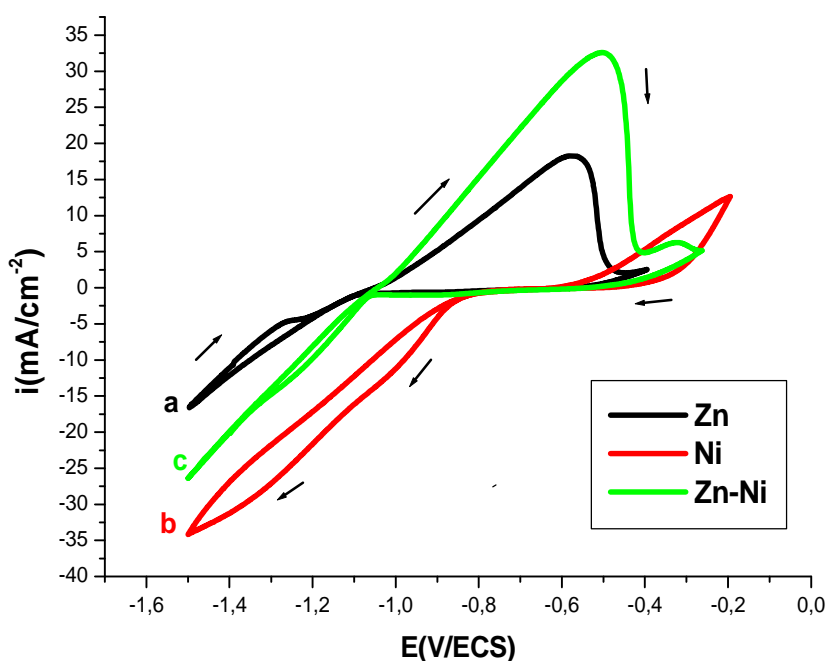


Figure III.13: Voltampérogrammes du substrat d'acier plongé dans : a) 0.1M ZnSO₄, b) 0.1 M NiSO₄ et c) 0.1 M ZnSO₄+ 0.1 M NiSO₄ en plus de l'électrolyte support (0,3M Na₂SO₄+ 0.2M H₃BO₃).

III.2.2.1. Effet de la concentration des ions métalliques Ni²⁺

On note que l'augmentation de concentration de nickel dans l'alliage cause une diminution dans la densité de courant avec décalage de ces pics vers des potentiels négatifs lorsqu'on passe de la concentration 0,1M aux concentrations plus élevées avec formation de deux pics anodique pour chaque courbe.

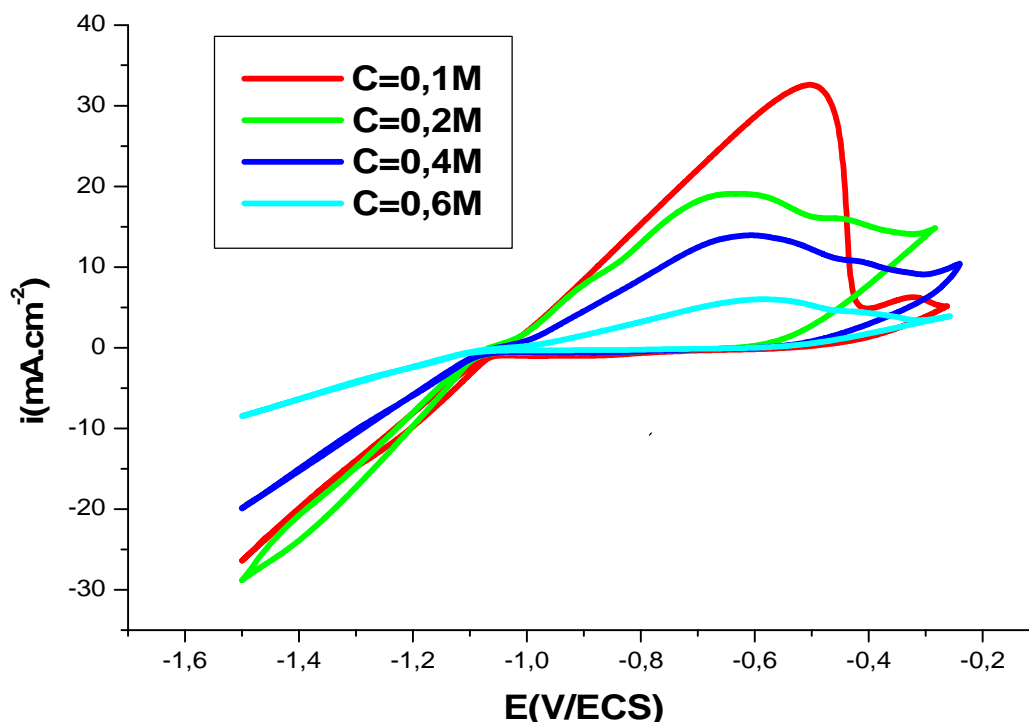


Figure III.14: Voltampérogrammes obtenus dans 0,1M ZnSO₄ + NiSO₄ à différentes Concentrations de Ni²⁺, V_b=20 mV/s, T= 25°C.

III.2.2.2. Effet de l'oxyde de titane

L'effet de l'ajout de TiO₂ à différents concentrations à l'électrolyte qui contient 0,1M ZnSO₄ et 0,1M NiSO₄ est montré dans la figure III.15.

Les voltammogrammes illustrés sur la figure III.15, mettent bien en évidence l'effet de l'addition de TiO₂ sur la cinétique de dépôt du système Zn-Ni. En effet, on note que la forme des voltammogrammes change. Dans la partie cathodique lors de l'ajout de TiO₂, on observe une augmentation des courants cathodiques avec l'augmentation de cet additif, cette augmentation de courant peut s'expliquer par l'activation de la surface de l'électrode en

favorisant d'avantage la réaction d'évolution d'hydrogène sauf pour la concentration $2.10^{-3}M$ où on enregistre une diminution dans la densité de courant suite à l'inhibition partielle du processus de décharge des ions H^+ .

Dans la partie anodique deux pics sont observé, et on note qu'avec l'augmentation de la concentration de TiO_2 le pic de dissolution de zinc croit par contre celui du nickel présent le phénomène inverse.

A ce stade, on peut conclure que l'addition de faible concentration de TiO_2 favorise un dépôt riche en zinc, par contre lors de l'ajout de fortes concentration de TiO_2 le dépôt est riche en nickel

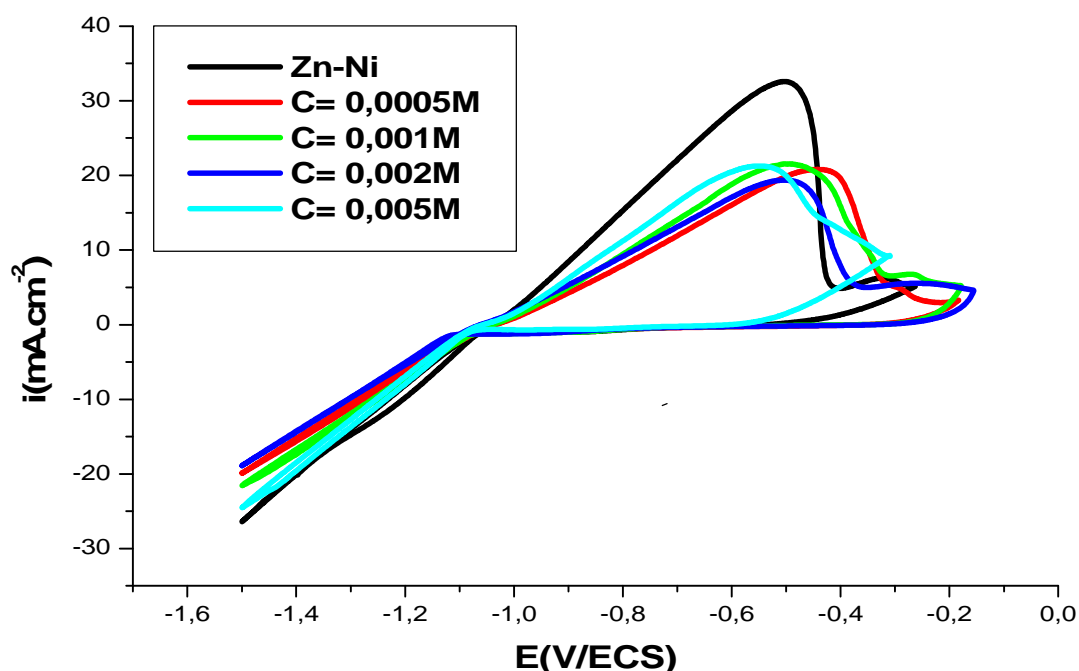


Figure III.15: Effet de concentration de TiO_2 sur l'électrodéposition d'alliage de Zn-Ni à température ambiante et à pH=5.

III.2.2.3. Effet d'un inhibiteur de corrosion (Aniline)

L'inhibiteur utilisé dans notre expérience est un inhibiteur organique c'est l'aniline à différentes concentrations (0,1 et 0,2M) dans un milieu se compose de : 0,1M $ZnSO_4$ et 0,1M $NiSO_4$ à température ambiante et à pH=5.

Sur la figure III.16 sont présentés les voltampérommes relatifs à ces conditions. Pour une concentration égale à 0,1M, on observe trois pics d'oxydation successifs à des potentiels respectifs : -0,60 ; -0,36 et -0,19V/ECS dans le cas de concentration égale à 0,2M on observe deux pics plus intense à $E = -0,58$; $-0,35$ V/ECS.

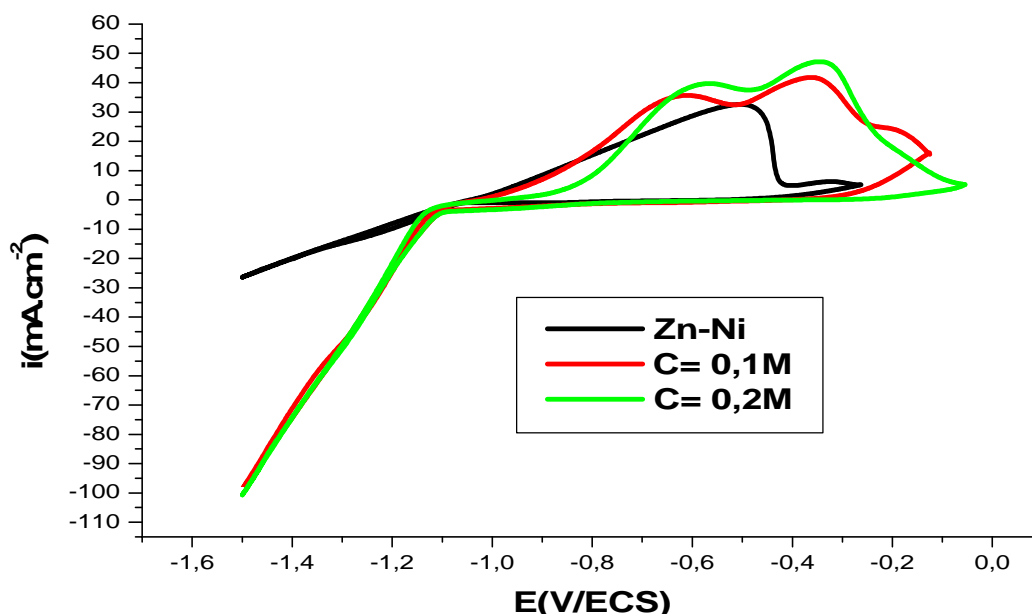


Figure III.16 : Voltampérommes des dépôts Zn-Ni élaborés en présence de différentes concentrations d'aniline à pH=5.

III.2.3. Effet de mélange d'additif sur l'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni

Une étude comparative entre les résultats obtenus dans les quatre bains (Zn-Ni, Zn-Ni+TiO₂, Zn-Ni+Aniline, Zn-Ni+TiO₂+Aniline) est présentée sur cette figure III.17. La discussion des résultats est réalisée en termes d'évolution des courbes $i = f(E)$.

D'après cette figure III.17, au cours du balayage cathodique, une augmentation brutale du courant à partir de -1.1V/ECS est enregistrée. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la décharge des ions de Zn²⁺ couplé avec l'évolution d'hydrogène surtout, lors de la réalisation des dépôts à base de Zn-Ni+Aniline et Zn-Ni+TiO₂+Aniline. On constate aussi que le processus anodique de la voltampéromme des dépôts d'alliages Zn-Ni dépendent fortement de la nature des additifs qui influe évidemment sur la composition des dépôts : comme l'apparition d'une troisième phase pour les dépôts à base de Zn-Ni+TiO₂+Aniline. De

même elle influe sur l'intensité des pics. Cette dernière augmente lorsque les dépôts élaborés sont à base d'aniline.

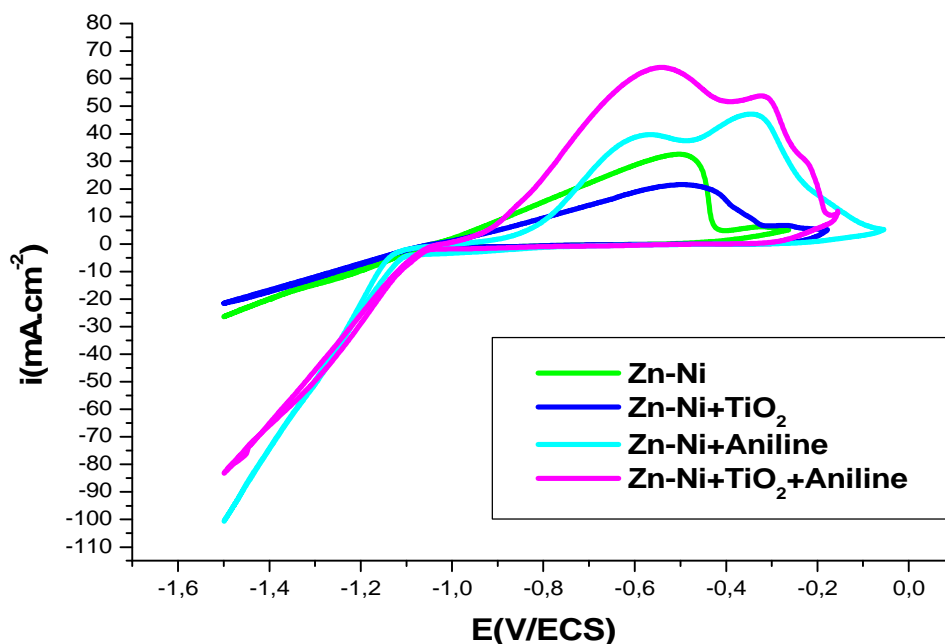


Figure III.17: Voltampérogrammes des dépôts Zn-Ni, Zn-Ni+TiO₂, Zn-Ni+Aniline, Zn-Ni+TiO₂+Aniline à T=25°C.

III.2.4. Etude comparative de l'électrodéposition des alliages Zn-Ni à partir de différents électrolytes

Une étude comparative est établie entre les dépôts réalisés à partir des deux électrolytes chlorure et sulfate.

Sur la figure III.18, on constate que les courbes des différents dépôts présentent la même allure. Dans la partie anodique, on remarque la présence de deux pics d'oxydations pour chaque alliage. Et dans la partie cathodique pour les dépôts sulfates la courbe se déplace légèrement vers les courants cathodiques.

Pour le bain sulfate les pics d'oxydations situés à -0,49V/ECS et -0,29V/ECS.

Pour le bain chlorure les pics d'oxydations situés à un potentiel égal à -0,51V/ECS et -0,26V/ECS respectivement.

De même, l'intensité de pic d'oxydation des dépôts Zn-Ni réalisé à partir de l'électrolyte chlorure est plus petite que celle de l'électrolyte sulfate et la cinétique de dissolution est plus lente, ce qui nous permet d'avancer que les dépôts élaborés à partir de bain chlorure sont plus stables.

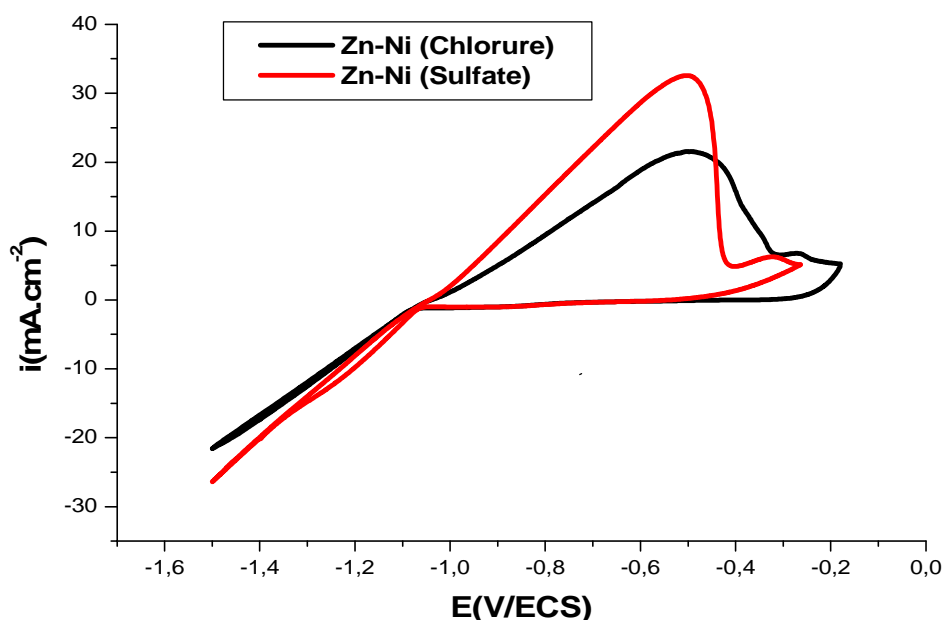


Figure III.18 : Voltampérogrammes des dépôts Zn-Ni (chlorure) et Zn-Ni (sulfate) à $T=25^{\circ}\text{C}$.

III.3. Etude de comportement à la corrosion des alliages Zn-Ni

Les revêtements Zn-Ni, électrodéposés sont destinés à être employés pour protéger les éléments en acier face à la corrosion. Dans ce but, nous avons réalisé une étude comparative de l'efficacité des revêtements d'alliage Zn-Ni en milieu corrosif contenant 3 % en masse de chlorure de sodium. Cette étude a été effectuée par des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires.

III.3.1. Etude du comportement des alliages à courant nul au cours du temps

Les courbes enregistrées sur la figure III.19 sont réalisées à l'aide des dépôts élaborés à $E = -1,1\text{V/ECS}$ pendant 600s pour les différentes solutions (Zn-Ni, Zn-Ni+TiO₂, Zn-

Ni+Aniline, Zn-Ni+TiO₂+Aniline), par la suite ces dépôts sont exposés à un milieu corrosif de NaCl 3%, pendant un temps d'immersion de 60 min à température ambiante 25°C.

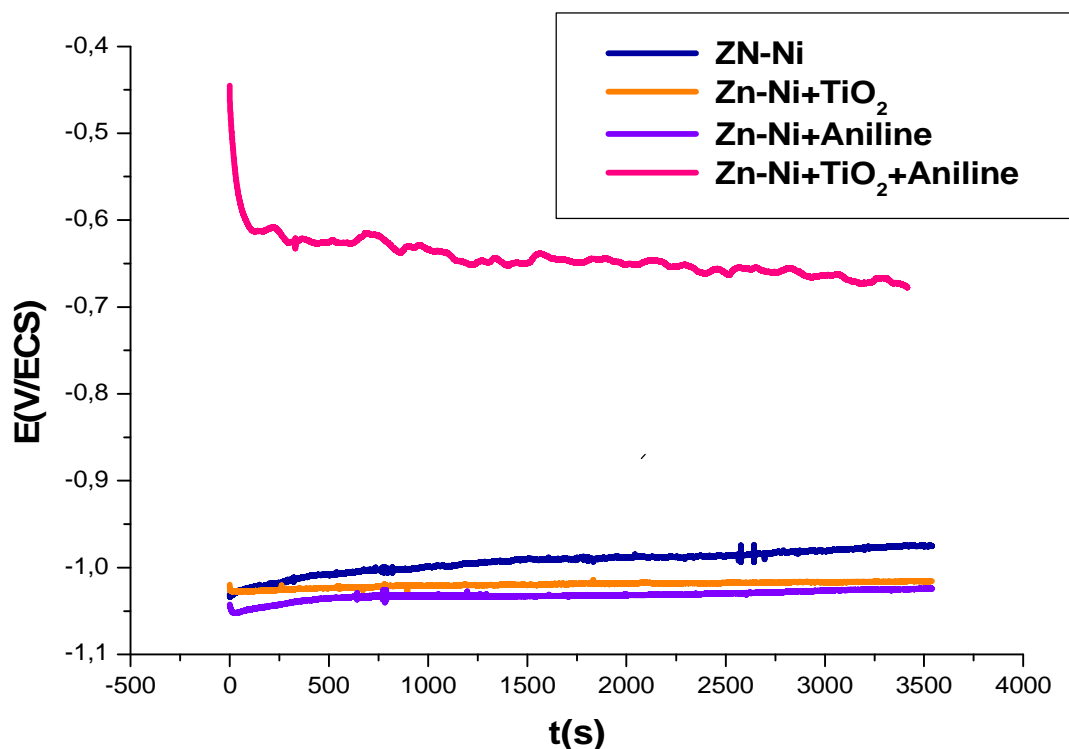


Figure III.19: Courbes de polarisation des dépôts élaborés à partir d'électrolytes à base de Zn-Ni, Zn-Ni+TiO₂, Zn-Ni+Aniline et Zn-Ni+TiO₂+Aniline dans une solution de NaCl 3%.

Toutes les courbes de la de figure III.19 présentent une allure similaire. Le potentiel de corrosion est sensiblement constant au cours du temps. Il est caractéristique de celui de la composition de l'alliage ZnNi. On constate que les deux courbes caractéristique des alliages de Zn-Ni + TiO₂ et Zn-Ni+Aniline se superpose au bout de 25mn suivit d'une stabilité dans les potentiels indiquant un même comportement à la corrosion. Donc le substrat en acier est protégé par Zn-Ni+TiO₂ et Zn-Ni+Aniline.

Par contre le mélange Zn-Ni+TiO₂+Aniline dans les premières 20min d'immersion une stabilité des courants est établit suivit d'une élévation de ces courant vers des valeurs cathodiques.

III.3.2. Courbes de polarisation (courbes de Tafel)

III.3.2.1. Courbes de polarisation des systèmes Zn-Ni chlorurés et sulfatés

Dans le but de comparer la résistance à la corrosion entre les codépôts réalisés à partir des deux bains : chlorure et sulfate, les courbes de polarisation sont représentées dans la figure III.20:

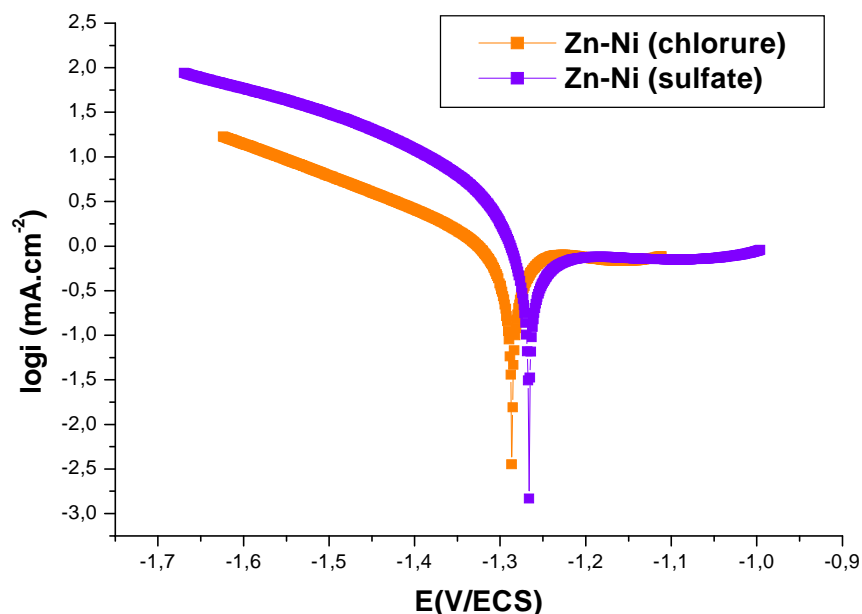


Figure III.20: Comparaison entre des courbes de polarisation des dépôts Zn-Ni (chlorure) et Zn-Ni (sulfate), obtenus à température ambiante dans une solution NaCl 3%.

Le potentiel de corrosion E_{corr} , la densité du courant de corrosion I_{corr} , la résistance de polarisation R_p et le coefficient de corrélation ont été déterminés automatiquement par le logiciel EC-Lab. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Paramètres cinétique de corrosion des dépôts de Zn-Ni élaborés de deux bains différents (chlorure et sulfate) préparés à $E = -1,1\text{V/ECS}$ pendant 600s et à température ambiante.

Échantillons	E_{Corr} (mV)	I_{Corr} (mA/cm ²)	R_p (KΩ.cm ²)	Corrélation	β_a (mV)	β_c (mV)
Zn-Ni (chlorure)	-1265,473	431,330	29,1	0,9761	228,7	55,4
Zn-Ni (sulfate)	-1284,468	445,845	40,1	0,9983	189,5	119,8

D'après l'analyse de la figure III.20 et du tableau III.4, nous constatons que le courant de corrosion relevés pour un dépôt obtenu à partir d'un bain chlorure est plus faible que celui obtenue à partir d'un bain sulfate. La résistance à la corrosion des revêtements élaborés à partir de bain chlorure est nettement meilleure que celle à partir de bain sulfate, la valeur de E_{Corr} plus positive et de la résistance de polarisation plus élevée confirme bien ce résultat.

III.3.2.2. Courbes de polarisation des alliages en présence d'additifs

Des expériences de corrosion ont été effectuées afin de voir si la résistance à la corrosion était affectée par l'ajout de TiO_2 et d'aniline à notre solution lors d'élaboration des dépôts à partir de bain sulfate. Les mesures électrochimiques de corrosion ont été réalisées à l'aide de dépôts de Zn-Ni élaborés à ($E = -1.1\text{V/ECS}$) en absence et en présence de TiO_2 et d'aniline. Avant chaque test de corrosion le dépôt a été immergé dans une solution NaCl 3% (milieu corrosif) pendant 30 minutes à température ambiante. Les courbes de polarisation ont été enregistrées en effectuant un balayage linéaire par rapport au potentiel d'abandon avec une vitesse de 1mV/s . Les courbes de Tafel obtenues sont présentées sur la figure III.21. Le potentiel et le courant de corrosion (E_{Corr} , i_{Corr}) sont tirés directement de la courbe de polarisation par la projection du point d'intersection des droites de Tafel sur les axes des potentiels et des densités du courant respectivement.

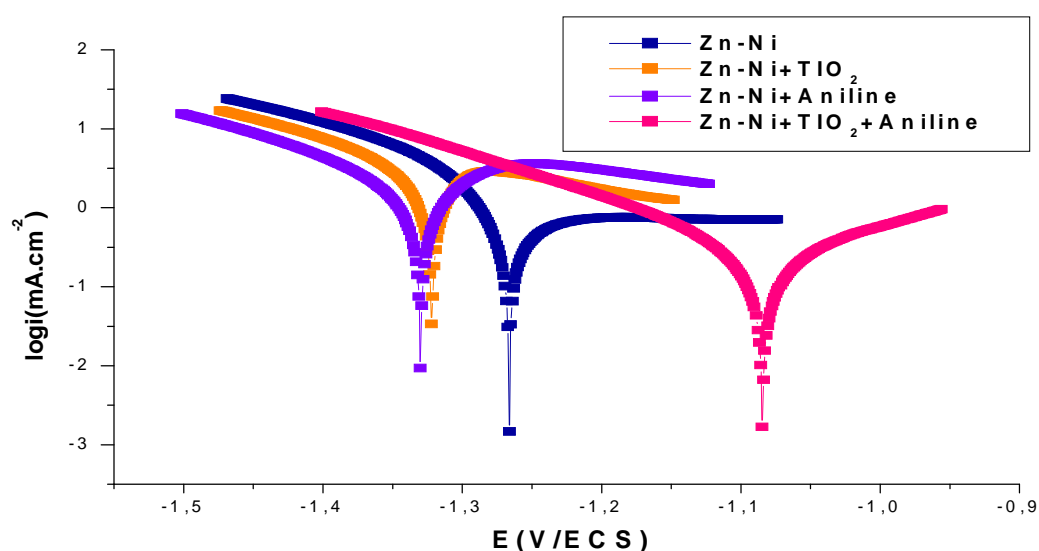


Figure III.21: Courbes de polarisation anodique et cathodique, obtenues à température ambiante dans une solution NaCl 3%, pour des dépôts préparés à $E = -1,1\text{V/ECS}$ pendant 600s.

Les valeurs de E_{Corr} , i_{Corr} et R_p sont rassemblées dans le tableau III.5. Ainsi, la résistance à la corrosion des dépôts d'alliage électrodéposés de mélange de: Zn-Ni+TiO₂+Aniline est supérieure à celle des dépôts préparés des électrolytes de Zn-Ni, Zn-Ni+TiO₂ et Zn-Ni+Aniline. Les résultats expérimentaux attestent se fait puis que les courants de corrosion sont plus faible et la résistance à la polarisation est plus grande.

Tableau III.5 : Paramètres cinétiques de corrosion des dépôts Zn-Ni, Zn-Ni+TiO₂, Zn-Ni+Aniline et Zn-Ni+TiO₂+Aniline préparés à $E = -1,1\text{V/ECS}$ pendant 600s et à $T=25^\circ\text{C}$ dans NaCl 3%.

Echantillons	$E_{\text{Corr}}(\text{mV})$	$I_{\text{Corr}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$R_p(\text{K}\Omega.\text{cm}^2)$	Corrélation	β_a (mV)	β_c (mV)
Zn-Ni	-1284,468	445,845	40,1	0,9983	189,5	119,8
Zn-Ni+TiO₂	-1321,949	1574,025	9,68	0,9996	135,2	101,0
Zn-Ni+Aniline	-1330,284	1153,099	15,4	0,9998	122,2	117,9
Zn-Ni +TiO₂+Aniline	-1084,572	159,927	118,0	0,9991	141,4	104,7

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est l'élaboration par voie électrochimique d'un revêtement d'alliage Zn-Ni sur l'acier qui le protège contre la corrosion en présence d'additifs tel que TiO_2 et aniline. Dans la pratique moderne, lors de l'électrodéposition des métaux et alliages, il est bien connu que l'introduction de petites quantités de substance organiques ou inorganiques conduit à des modifications plus au moins importante sur le dépôt élaboré.

L'étude de la cinétique d'électrodéposition ainsi que l'étude de leur comportement en corrosion ont permis de dégager les conclusions suivantes :

- L'étude de la cinétique d'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni, nous a permis de déterminer par voltammétrie cyclique la plage des potentiels de dépôt de l'alliage est qui est comprise dans un intervalle de -0,14 jusqu'à -1,5 V/ECS.
- L'étude de la cinétique de l'électrodéposition de Zn-Ni a permis d'étudier l'effet de certains paramètres tel que le temps, le potentiel sur le mécanisme d'électrodéposition. Un potentiel de -1.1V et un temps de 900s sont favorables à l'électrodéposition de Zn-Ni. Les résultats montrent aussi, que cette électrodéposition est contrôlée par la diffusion des ions Zn^{2+} et Ni^{2+} .
- L'effet des additifs sur le processus de l'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni est remarquable. Comparée à l'électrodéposition de zinc pur, celle de l'alliage Zn-Ni conduit à des dépôts plus performants sur le plant aspect. Ceci est dû à un effet inhibiteur des ions Ni^{2+} sur la densité de courant.
- L'électrodéposition des films Zn-Ni est caractérisée par une diminution des densités de courant sur les courbes voltamétriques et chronoamperométriques. Cet effet indique que l'ajout des additifs réduit la cinétique de déposition des films et implique un mécanisme d'adsorption complexe. Dans les conditions expérimentales utilisées, une

électrodéposition compétitive du zinc et du nickel a lieu et conduit à favoriser la formation d'un dépôt multiphasé, souvent biphasé.

- L'effet de TiO_2 et de l'aniline sur les propriétés anticorrosion des dépôts est très important car les dépôts de Zn-Ni préparés en présence de TiO_2 et aniline ont montré une grande résistance à la corrosion par rapport au dépôt préparé en absence d'additif.
- L'étude comparative entre les dépôts élaborés à partir des deux électrolytes chlorure et sulfate a permis de conclure que les dépôts réalisés à partir des bains chlorures présentent une meilleure résistance à la corrosion.

Références bibliographiques

- [1] S.Amirat, Thèse doctorat, « Etude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieux acide », Université Annaba, (2012).
- [2] N.Lebozec, Thèse doctorat, « Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle, Influence de biofilm sur les processus de corrosion », Université Paris, (2000).
- [3] E. Gomez, X.Alcobe, E. Valles, Journal, « Electroanalytical Chemistry », « Caractérisation of zinc + cobalt alloy phases obtained by électrodéposition », (2001).
- [4] J.Mellet, Thèse doctorat, « Electrodeposition et propriétés magnétiques e nanofils d'alliage CoPtI-X », Université Reins champs agneardenne, (2004).
- [5] B.Bouzidi, mémoire master, « Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces », Université Sétif, (2014).
- [6] Katsuhiku Ogaki and Kingo Itaya, Electrochim. Acta, (1997).
- [7] A.J.Bard, L.R.Faulkner, Livre, « Electrochimie principes, méthodes et applications », Edition Masson, (1967).
- [8] J.O.M.Bochris, G.A.Razumney, Livre, « Sping », « Fundamental aspects of électrocristallisation », Newyork, (1967).
- [9] S.Marmi, Thèse doctorat, « Comportement à la corrosion des revêtements à base de nickel et de chrome sur le substrat du cuivre », Université Biskra, (2017).
- [10] Z.Gazem, Mémoire master, « Influence du pH sur les propriétés des revêtements Ni-Co synthétisé par électrodéposition », Université Biskra, (2018).
- [11] F.Khelfallah, O.Abderahman, Mémoire master, « Préparation et caractérisation d'un nanocomposite à base d'un Polymère conducteurs/oxyde métallique pour application dans des supercondensateurs », Université Boumerdas, (2019).
- [12] A .Nevers, Thèse doctorat, « Effets des ultrasons sur l'élaboration de revêtements électrolytiques d'argent-étain ; nucléation, croissance et structures cristallines », Université France, (2017).
- [13] A .Godon, Thèse doctorat, « Relations structure/composition/propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique », Université la Rochelle, (2010).
- [14] B.Tremillo, Livre, « Electrochimie analytique et réactions en solution », Edition Masson, (1984).

- [15] C.Rochaix, Livre, «Electrochimie, Thermodynamique-Cinétique», Edition Nathan, (1996).
- [16] S.Couchane, Thèse doctorat, « Electrodeposition d'alliage Zn-Ni : effet d'un champ magnétique sur leurs compositions et propriétés », Université France, (2008).
- [17] M.M.Salvarredy Aranguren, Thèse doctorat, « Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers approches géochimiques, minéralogique et hydrochimique », Université Toulouse, (2008).
- [18] M.Merroc, Mémoire master, « Electrodeposition des alliages de zinc », Université Bejaia, (2010).
- [19] C.Cachet, R.Wiart, Journal « Electrochemical society », « Zinc electrowinning in acidic sulfate electrolyte: impedance analysis and modeling of the influence on nickel impurities », (1994).
- [20] Y.Vesade, Livre, « Nickelage électrolytique », Edition tech de l'ing, (1979).
- [21] A.Bounacer, Mémoire master, « Adsorption du fer, nickel et cobalt par la marne argileuse en solution aqueuse », Université Tlemcen, (2015).
- [22] M.Depetris-wery, H.F.Ayedi, Article, « Revêtement Zn-Ni électrodéposition de zinc allié », (2009).
- [23] N.Lotfi, M.Aliofkhazraei, Article, « Zinc-nickel alloy électrodéposition : caractérisation, propriétés, multilayers and composites », (2016).
- [24] A.Bernner, Article, « Academic press », « Electrodeposition of alloys, principal et practice », London, (1963).
- [25] J.Ntienoue, Thèse doctorat, « Etude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens, Université Guyane, (2013).
- [26] G.Finoly, Thèse doctorat, « Caractérisation du comportement des tôles d'acier électrozingues vis-à-vis de la corrosion », Institut national polyclinique Grenoble, (1992).
- [27] S.Rajagopalan, Thèse doctorat, « Characterisation of electrodeposited Zn-Ni alloys coatings as a replacement of electrodeposited Zn and Cd coatings », Université Montréal, (2012).
- [28] S.Tebbakh, Thèse doctorat, « Effets de l'ajout de la saccharine sur les propriétés de nanostructure de Ni-Co obtenues par électrodéposition », Université Sétif, (2016).
- [29] G. Fontana, Article, « Corrosion engineering Mc grau-hill » Edition USA, (1985).

- [30] T.Derbla, Mémoire magister, «Etude de l'effet de différence paramètres physico-chimiques d'électrolyse en vue de la préparation de revêtements électrolytiques de chrome à partir des bains de chrome trivalent », Université Guelma, (2012).
- [31] L.Oularbi, Thèse doctorat, « Etude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbone par impédance électrochimique et ac-electrogravimétrie : application aux capteurs électrochimiques », Université France (2018).
- [32] L.Allam, Thèse doctorat, « Magnotoelectrodeposition de revêtements d'alliages manganèse .Caractérisations et propriétés », Université Remeis, (2021).
- [33] A. Younssi, Mémoire master, « Etude électrochimique du comportement de l'alliage (Cu-38Zn) en milieu acide sulfurique », Université Skikda, (2014).
- [34] A.Bouguerra ; L.Arada, « Etude d'une électrode modifiée pour la détection d'un acide aminé », Université Jijel, (2020).
- [35] S.Moussaoui, Thèse doctorat, « Contrôle des paramètres cinétiques de la corrosion d'anodes sacrificielles », Université Boumerdes, (2014).
- [36] M.P.Jean, Thèse doctorat, « Les méthodes et procédés de traitement et revêtement de surface, actuels et à venir, les revêtements électrolytiques », Université Toulouse, (1988).
- [37] H.Kheraz, Mémoire master, « Contribution à l'étude électrochimique des dépôts du nickel sur le cuivre », Université Bejaia, (2010).
- [38] Y. Dahmane, Thèse doctorat, « Elaboration et propriétés de nano fils de Co-Pt et Fe-Pt électrodéposés », Université Grenoble, (2007).
- [39] I.Abacha, Thèse doctorat, « Influence des traitements thermiques sur les couches électrodéposés de Ni-Cu-Zn », Université Sétif, (2020).
- [40] A.Harkat, S.Chibab, Mémoire master, « Etude de l'inhibition de la corrosion de cuivre par l'extrait des pétales de la plante coquelicot en milieux acide nitrique, Université oum el bouaghi, (2021).
- [41] M. Djouhri, H.Chiba, Mémoire master, « Effets des paramètres d'électrodéposition sur les revêtements composites Ni-P-Al₂O₃ », Université Ouargla, (2017).
- [42] J.Muller, Thèse doctorat, « Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate », Université Paris, (2010).
- [43] A.Zaabar, Thèse doctorat, « Electrodeposition, par voltampérométrie et cémentation, des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie (Urtica digita/.).Application de l'extrait à la corrosion », Université de Bejaia, (2015).
- [44] L.Anteropov, Journal, « Electrochimie théorique », Edition Mir. Moscou, (1975).

- [45] N.Nzone Fomena, Thèse doctorat, « Développement d'électro catalyseurs à base de platine pour la détection de l'ammoniaque », Université Canada, (2017).
- [46] K.Taliouine, Mémoire master, « Effet des paramètres d'électrodéposition sur les dépôts de chrome », Université Ouargla, (2015).
- [47] H.Tebabi, Thèse de doctorat, « Elaboration et Caractérisation d'Alliage, Ni-Fe par Electrodeposition », Université Guelma, (2019).
- [48] Y. Chatillon, Thèse doctorat, « Méthodes électrochimiques pour la caractérisation des piles à combustible de type PEM en empilement », Université de Lorraine, (2013).
- [49] F.Rahal, Thèse doctorat, « Etude comparative des couches minces de TiO₂ prédestinées à la conception des cellules photovoltaïques par différents méthodes », Université M'sila, (2009).
- [50] M.Tazrout, Mémoire master, « Elaboration et caractérisation de couches minces TiCN réalisées par pulvérisation magnétron RF », Université Boumerdas, (2015).
- [51] I.Rodriguez-Torres, Thèse doctorat, « Valorisation de boues d'electrozingages par lixiviation puis complication et dépôt électrochimique d'alliages Zinc-Nickel », Université Lorraine, (1997).

Annexe :

- 1) Voltammétrie cyclique de l'électrolyte support du bain sulfate : a) $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
b) $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{KCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ c) $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{TiO}_2$ d) $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Aniline}$.

a)

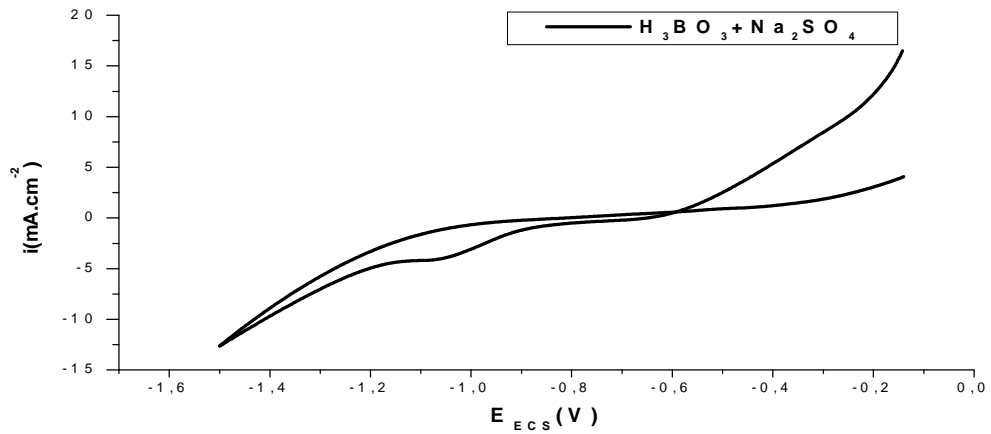


Figure 3 : courbe voltammogramme d'acier plongé dans un bain sulfate contient électrolyte support.

B)

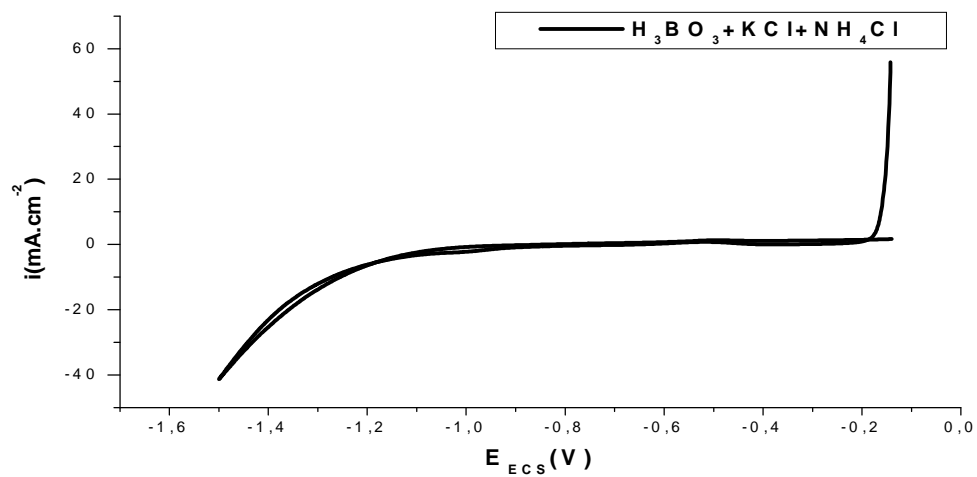


Figure 4 : courbe voltammogramme d'acier plongé dans un bain chlorure contient électrolyte support et NH_4Cl .

c)

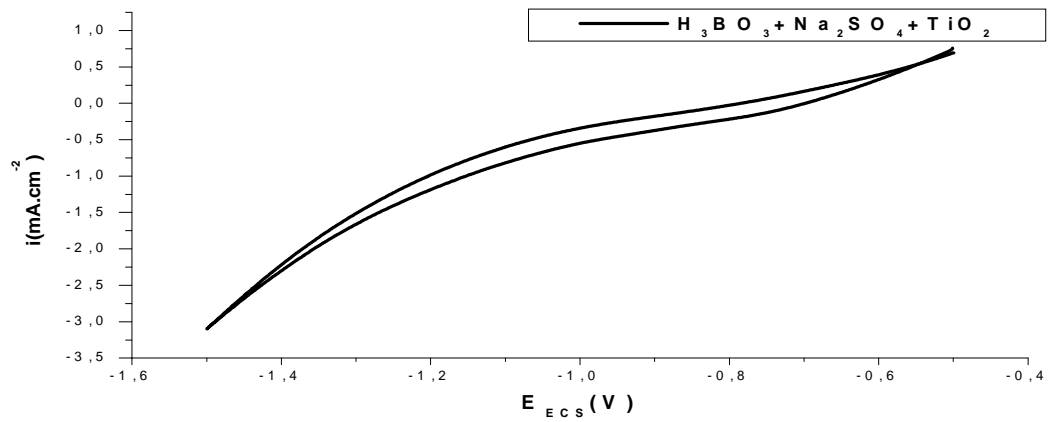


Figure5 : courbe voltammogramme d'acier plongé dans un bain sulfate contient électrolyte support et TiO₂.

d)

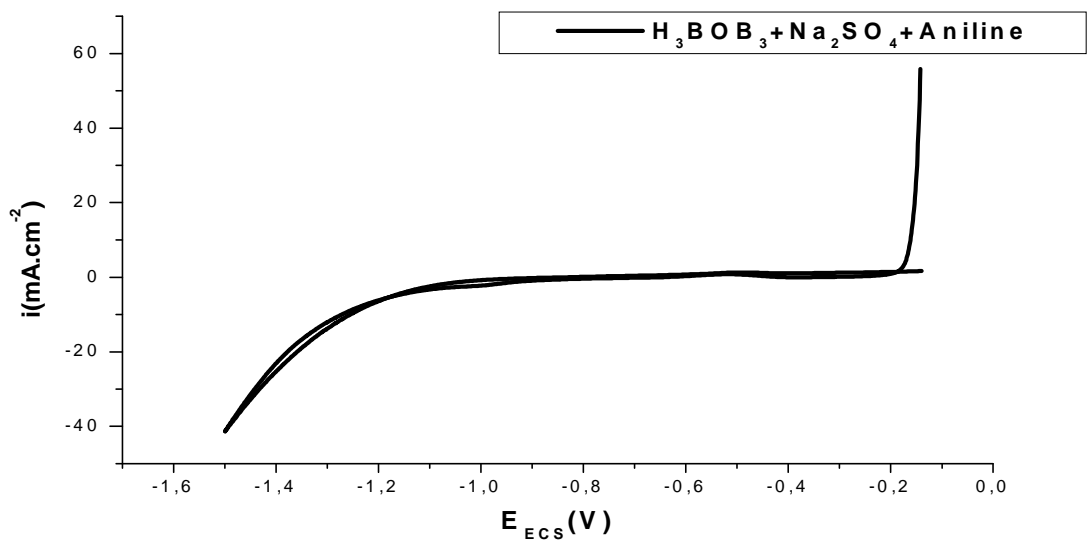



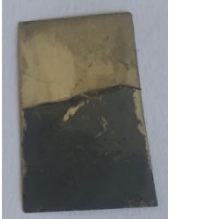






Figure6 : courbe voltammogramme d'acier plongé dans un bain sulfate contient électrolyte support et Aniline.

2)

Tableau1 : images des dépôts obtenus à $E = -1,1V/ECS$ pour différentes composition du bain.

E (V/ECS)	t(S)	Condition/composition du bain	image
-1,1	900	[Zn] = [Ni]=0,1M bain chlorure	
-1,1	900	[Zn] = [Ni]=0,1M bain sulfate	
-1,1		[Zn] = [Ni]=0,1M [TiO ₂]=10 ⁻³ M	
-1,1	900	[Zn] = [Ni]=0,1M [aniline]=0,2M	
-1,1		[Zn] = [Ni]=0,1M [TiO ₂]=10 ⁻³ M [aniline]=0,2M	

c) **Tableau2** : images des dépôts obtenus à l'électrodéposition à différentes densité de courant pour Zn-Ni bain sulfate.

		
[Zn]= [Ni]=0,1M $i = -10mA.cm^{-2}$ t=900s	[Zn]= [Ni]=0,1M $i = -15mA.cm^{-2}$ t=900s	[Zn]= [Ni]=0,1M $i = -20mA.cm^{-2}$ t=900s

Résumé :

Ce travail a été consacré essentiellement à l'étude de la cinétique d'électrodéposition d'alliage de Zn-Ni sur l'acier dans deux baigneries (chlorure, sulfate) ; en absence et en présence d'additifs dans le but de rechercher les conditions optimales de l'élaboration de revêtement pouvant assurer une protection efficace contre la corrosion.

Les mesures électrochimiques sont enregistrées par différentes techniques : Voltammétrie cyclique, chronoampérométrie, chronopotentiométrie et la Voltammétrie linéaire pour les tests de corrosion.

L'influence des différentes conditions expérimentales a été considérée en faisant varier de la concentration de nickel et de densité de courant ainsi que le temps. Les revêtements préparés ont une très bonne adhérence, une morphologie homogène, compacte et résistent mieux à la corrosion.

Mots clé: électrodéposition, alliage Zn-Ni, corrosion, voltammétrie cyclique.

Abstract :

This work was mainly devoted to the study the kinetics of Zn-Ni alloy electrodeposition on steel in two baths (chloride, sulphate); in the absence and presence of additives in order to find the optimal conditions for the development of coatings that can provide effective protection against corrosion. The electrochemical measurements are recorded by different techniques: Cyclic voltammetry, chronoamperometry, chronopotentiometry and linear voltammetry for corrosion tests. The influence of different experimental conditions was considered by varying nickel concentration and current density as well as time. The prepared coatings have very good adhesion, a homogeneous, compact morphology and are more resistant to corrosion

Keywords: electroplating, Zn-Ni alloy, corrosion, cyclic voltammetry.