

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

العلمي والبحث وزارة التعليم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

عمار ثلجي بالاغواط جامعة

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Science de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière
Filière : Chimie
Option : Chimie moléculaire et matériaux inorganique

Présenté par
AZIZI Khadidja

THEME

**Elaboration et caractérisation de revêtements à
base de Bismuth par voie électrochimique**

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de:

Mr Ferhat M	MCB	Président
Mr Sebien S	MAA	Examineur
Mme Hamdi FZ	MAA	Examineur
Mr Hamdi A	MCB	Encadreur

Promotion 2016/2017

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents,

Ma soeur,

Mons frères,

Toute ma famille

Et A Mes amis

*Tous qui donnent une contribution à la réalisation
de ce mémoire.*

Remerciements

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

Mes parents sont la source de ma réussite et de ma fierté. Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance et de mon grand amour !

Mes remerciements mon particulièrement à mon encadreur Dr. HAMDI. A pour la confiance et l'intérêt qu'il m'a témoignés tout au long de l'élaboration de ce travail, pour son aide si précieuse et ses conseils pertinents.

Mes remerciements mon également le membre du jury : Mr. FERHAT. M Maitre de Conférences Classe B à l'Université de Laghouat d'avoir accepté ce jure notre mémoire

Mes remerciements mon SEBIEN .S Classe A à l'Université de Laghouat pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour sa participation au jury.

Mes remerciements mon HAMDI. FZ Classe A à l'Université de Laghouat pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour sa participation au jury.

Qu'il mon soyons permis d'adresser ici nos remerciements à tous nos enseignants durant ces cinq ans d'études universitaires.

Sommaire

Liste d'abréviation

Liste de figure

Liste de tableau

Introduction général

Partie I : Revue bibliographique

I. Couches minces.....	2
I. 1. Généralités sur les couches minces.....	2
I. 2 .PROPRIETES DES COUCHES MINCES.....	2
I. 3. Techniques de fabrication de couche mince.....	3
I.3.1.L'électrodéposition.....	3
a) Principe.....	4
b) Mécanismes de l'électrodéposition.....	5
c)Avantages du procédé d'électrodéposition.....	6
I.4. Méthodes d'électrodéposition.....	7
I.4.1. Voltammétrie cyclique.....	7
I.4.2.Chronoampérométrie.....	8
I.4.3.Chronopotentiometrie.....	9
I.4.4.Méthode des droites de Tafel.....	9
I.5. Diagramme E-pH de Bi	10
I.6.Propriété d'Etain.....	11
I.6.1.Diagramme E-pH de l'étain.....	11
I.7.Propriétés anticorrosives des dépôts d'alliages Bi-Sn.....	12

Partie II :Expérimental

II. 1 Conditions expérimentales.....	13
II.1.1. Préparation des électrodes de travail (substrat).....	13
a) Enrobage des substrats.....	13
b) Préparation de la surface de Substrat	14
II.1.2. Electrolyte d'électrodéposition.....	14
a)Solution d'électrodéposition blanc.....	14
b) Bain d'électrodéposition de Bismuth.....	15
c) Bain d'électrodéposition d'alliage Bismuth – Etain.....	15
II.1.3. Montage et appareillage électrochimique.....	15
II. 1.3 .1 Cellule électrochimique.....	16
a)L'électrode de référence.....	16
b) La contre-électrode.....	16
c)l'électrode de travail.....	17
II. 2. Les techniques d'électrodéposition utilisées.....	17
II.2.1. Voltammétrie cyclique.....	17
II.2.2. Chronoamperometrie.....	18
II.2.3. Caractérisation électrochimique.....	19
a)Solution.....	19
b) Conditions expérimentales.....	19
c)Courbes de polarisation intensité- potentiel.....	19
II.3. Résultats et discussion.....	21
II.3.1. Effet de la vitesse de balayage.....	21
II.3.2. Formation de dépôts de Bismuth sur l'électrode de travail du cuivre.....	22
a)Voltammétrie cyclique de Bismuth.....	22
b) Chronoampérométrie de l'électrodéposition de dépôt de Bismuth.....	23
c)Voltammétrie cyclique d'étain Sn.....	24
II.3.3. Comportement électrochimique de solution de rapport $\frac{[Sn^{+2}]}{[Bi^{+3}]}$ variable.....	25
a)Chronoamperometrie de l'électrodéposition du depot Bi –Sn.....	26
b) Chronopotentiométrique de l'électrodéposition du depot Bi-Sn.....	27
II.3.4. Caractérisation de dépôt.....	28

II.3.4.1 Courbes de polarisation d'Intensité – potentiel.....	28
III. Conclusion	32

Liste d'abréviation

E_0 : Potentiel d'équilibre de l'électrode.

E_0^0 : Potentiel d'équilibre de l'électrode dans les conditions standard (activités des espèces oxydantes et réductrices égales à l'unité).

R : Constante molaire des gaz parfaits.

F : Constante de Faraday.

T : Température absolue.

n : Nombre d'électrons mis en jeu dans le processus électrochimique.

A_{ox} : Activité de l'espèce oxydante.

A_{red} : Activité de l'espèce réductrice.

M : Masse de constituant mise en jeu au cours de la réaction (g).

R_F : Rendement de courant.

M : Masse molaire du constituant (g).

It : Quantité d'électricité traversant la cellule (C).

N : Nombre d'Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23}$ Pour une mole.

e_0 : Charge de l'électron = $1,6 \cdot 10^{-19}$ C

Et-gel : Éthylène glycol ($C_2H_6O_2$).

β_a : Les pentes de Tafel anodique.

β_c : Les pentes de Tafel cathodique.

E_{corr} : Potentiel de corrosion.

J_{corr} : Densité de courant de corrosion.

R_p : Résistance de polarisation

Liste des figures

Partie I : Revue bibliographique

Figure I.1: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.....	3
Figure I. 2 : Schéma du mécanisme de l'électrodéposition.....	6
Figure I. 3 : Schéma théorique de la courbe courant-potentielle.....	7
Figure I.4: Schéma théorique de la courbe courant-temps.....	8
Figure I.5: Représentation graphique des droites de Tafel.....	9
Figure I. 6: Diagramme d'équilibre tension-pH du système bismuth-eau à 25°C.....	10
Figure I. 7: Diagramme d'équilibre E-pH du système étain-eau, à 25 °C.....	12

Partie II : Expérimental

Figure II.1 : Photo d'enrobage des substrats.....	13
Figure II.2 : Photo de polissage mécanique avec un polisseur à disque (FORCIPOL 2V)...	14
Figure.II.3 : Dispositif expérimental (la cellule et le potentiostat).....	15
Figure II.4: Dispositif expérimental (la cellule électrochimique).....	16
Figure II.5 : Photo d'électrode de référence	16
Figure II.6 : Photo de contre-électrode.....	17
Figure II.7 : Photo d'électrode de travail.	17
Figure II.8: Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Cu dans une solution de nitrate de bismuth ($\text{Bi} \cdot (\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) avec une vitesse de balayage 50 mV/S.....	18
Figure II. 9: Courant transitoire lors de la nucléation de bismuth sur cuivre à un potentiel de -106 mV / ECS.....	18
Figure II. 10: courbe de polarisation $\log J = f(E)$ de cuivre dans solution de 3 % NaCl....	20
Figure II.11: Voltamétrie cyclique de ($\text{Bi} \cdot (\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sur le cuivre avec différentes vitesses de balayage.....	21
Figure II.12: Agrandissement de partie cathodique de figura II.11.....	22

figure II.13 : Voltamétrie cyclique de solution de $(\text{Bi} \cdot (\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$	22
Figure II.14: Allure de courbe courant – temps de dépôt de Bi.....	23
Figure II.15 : Photo de dépôt de Bi.....	24
Figure II. 16 : Voltammétrie cyclique de solution de SnCl_2	24
Figure II. 17 : Voltammétrie cyclique d'une solution de rapport $\frac{[\text{Sn}^{+2}]}{[\text{Bi}^{+3}]}$ (10 ml, 20 ml, 50 ml).....	25
Figure II.18 : la partie cathodique de voltammétrie cyclique figure II.17.....	25
Figure II.19: voltammétrie cyclique de (Bi, Sn, Bi +10 ml Sn).....	26
Figure II.20 : chronoampérométrie des dépôts de l'alliage $(\text{Bi} \cdot (\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ et SnCl_2 ..	27
Figure II.21: chronopotentiométrie E en fonction du temps de l'alliage (Bi +50 ml Sn)...	28
Figure II.22: Courbes de polarisation du cuivre dans NaCl 3% en présence des dépôts d'alliage Bi-Sn.....	29
Figure II.23 : Courbes de polarisation du cuivre dans NaCl 3% en présence des dépôts de Bi, l'alliage Bi-10 ml Sn et le Cu a une température ambiante.....	30

Liste de tableau

Tableau I .1: composition de Bain utilisé.....	14
Tableau II.1: paramètres cinétiques J_{corr} , $E_{i=0}$ et R_p déduits des droites de Tafel des dépôts dans une solution de NaCl 3%.....	30

Introduction général

INTRODUCTION

L'élaboration des matériaux sous forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Le revêtement des matériaux massifs par une couche protectrice prévient leur dégradation, quelque soit l'origine chimique (corrosion, etc. . .) ou physique (usure, etc. . .). C'est le cas, par exemple, des applications dans l'aéronautique, les biomatériaux et les outils de coupe. Dans d'autres circonstances, c'est l'obtention de couches minces dites actives, qui sont recherchées, avec des propriétés spécifiques pour l'optique ou la catalyse, par exemple. Enfin, l'utilisation de couches minces est particulièrement intéressante dans les domaines où la miniaturisation et la basse dimensionnalité des dispositifs sont indispensables, comme dans l'industrie microélectronique [1].

De nombreux procédés sont utilisés en vue de déposer des couches minces de métaux aux propriétés physico-chimiques parfaitement contrôlées. Citons par exemple la pulvérisation, la pyrolyse d'aérosol, le dépôt chimique en phase vapeur, l'évaporation sous vide [2], l'évaporation d'électron-faisceau, le dépôt par laser pulsé (PLD), la pulvérisation réactive, le sol-gel et le dépôt anodique par voie électrochimique. Actuellement, les méthodes électrochimiques d'électrodéposition sont de plus en plus employées pour la préparation des couches minces d'oxydes et des dépôts métalliques [3].

L'objectif de ce travail est donc d'obtenir par électrodéposition, des couches protectrices d'alliages bismuth-étain sur le cuivre.

Ce mémoire est réparti en deux parties qui traitent essentiellement de l'élaboration électrochimique de dépôt de bismuth et l'alliage bismuth – étain sur un substrat du cuivre.

- La première partie est consacrée aux généralités sur les couches minces, leurs propriétés, leurs techniques de fabrication et donne un aperçu général sur la technique d'électrodéposition utilisée.
- La deuxième partie présente les techniques électrochimiques utilisées, les solutions préparées et donne un petit rappel sur la cellule électrochimie et discute les principaux résultats obtenus sur l'électrodéposition de dépôt de bismuth et d'alliage de bismuth sur le cuivre.

Enfin, nous clôturons ce travail par une conclusion qui résume les différentes étapes de l'étude réalisée et donne une perspective sur la suite de ces travaux.

Partie I : Revue bibliographique

Partie I : Revue bibliographique

Le dépôt électrolytique est l'un des traitements des surfaces le plus couramment utilisé dans l'industrie métallique. Ces traitements mettent nécessairement en œuvre des réactions électrochimiques. Les revêtements électrolytiques les plus courants concernent le chromage, le cuivrage, le nickelage.

Dans ce chapitre on exposera premièrement des généralités sur les couches minces élaborées par l'électrodéposition qui est l'objectif de notre travail.

I. les couches minces

I. 1. Généralités sur les couches minces

On appelle couche mince un matériau dont l'une des dimensions, en général l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physique selon cette dimension.

L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physicochimiques acquise par le matériau selon cette direction. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie. Pour ne rien gâcher, elles représentent un enjeu économique et cela est du au fait de la relative simplicité des techniques de leur mise en oeuvre, donc du faible coût de leur élaboration. De nos jours, une grande variété de matériau est utilisée pour produire des couches minces. A titre d'exemples, nous pouvons citer : les métaux, les alliages métalliques, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures,...), les composés intermétallique et les polymères. Les applications des couches minces connaissent un développement de plus en plus accéléré, et notamment ces deux dernières décennies [1].

I. 2 .PROPRIETES DES COUCHES MINCES

Une couche mince d'un matériau est donnée par définition un empilement d'atomes dont l'épaisseur est fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres ; ceci entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre l'état massif et l'état de couche mince d'un matériau est liée au fait que dans le premier état on néglige généralement le rôle des limites dans les propriétés tandis que dans le cas des couches minces c'est l'inverse. Donc plus l'épaisseur est faible plus cet effet de bi-dimensionnalité est exacerbé. Inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet

d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [4].

I.3. Les techniques de fabrication de couche mince

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques, telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la CVD (chemical vapor deposition). Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande). Dans le domaine des films minces magnétiques [5].

Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme (figure. I.1) suivant :

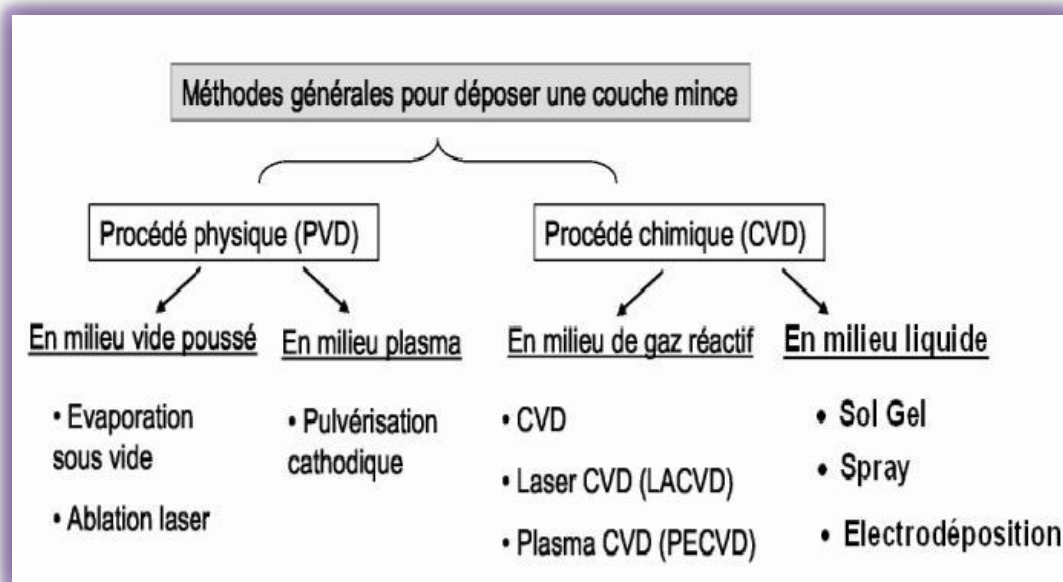


Figure I.1: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

C'est ce mode d'élaboration que nous avons retenu pour réaliser les dépôts de l'alliage Bi – Sn. Cette étude va donc être portée par la technique d'électrodéposition en milieu aqueux.

I.3.1. L'électrodéposition

Cette méthode consiste à incorporer de fines particules solides de nature diverse dans une matrice métallique à électrodéposer. L'incorporation de particules dans la matrice métallique

commence par le piégeage mécanique ou certain nombre de particules, finalement les particules chargées positivement sont attirées pour former un lien physique, suivi d'un phénomène d'adsorption qui fixe en permanence les particules à la surface de la cathode qui constitue le substrat [6].

a) Principe

L'électrolyse est utilisée pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface de métal. Le principe de réalisation d'un dépôt électrolytique est simple : La solution électrolytique contient des ions métalliques du matériau à déposer.

La réaction consiste à réduire ces ions métalliques à l'aide d'électrons amenés par la source de courant. Par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique, qui crée un champ électrique orienté dans lequel les ions se mettent en mouvement (les cations se dirigent vers la cathode et les anions vers l'anode) et peut s'écrire de façon générale :



L'équilibre entre les espèces présentes est déterminé par la loi de Nernst et dépend du potentiel standard de réduction par rapport à l'électrode à hydrogène du métal choisi.

$$E_0 = E_0^0 + \frac{R T}{n F} \ln \frac{A_{ox}}{A_{red}}$$

Où :

E_0 : Potentiel d'équilibre de l'électrode.

E_0^0 : Potentiel d'équilibre de l'électrode dans les conditions standard (activités des espèces oxydantes et réductrices égales à l'unité).

R : Constante molaire des gaz parfaits.

F : Constante de Faraday.

T : Température absolue.

n : Nombre d'électrons mis en jeu dans le processus électrochimique.

A_{ox} : Activité de l'espèce oxydante.

A_{red} : Activité de l'espèce réductrice.

Lorsque le potentiel appliqué est inférieur à celui de Nernst E_0 , il y a réduction de l'ion métallique en solution et le dépôt du métal sur l'électrode. Cette différence du potentiel est appelée la surtension et exprimée par la relation suivante :

$$\eta = E - E_0$$

Où

E : Le potentiel appliqué,

E_0 : Le potentiel d'équilibre de l'électrode.

La surtension est plus importante lorsque le potentiel appliqué est plus cathodique.

La loi de Faraday exprime la relation qui lie la quantité d'électricité traversant une cellule d'électrolyse à l'amplitude des réactions se produisant aux interfaces électrodes-électrolyte :

$$P = R_F \frac{M}{n} \frac{I t}{N e_0}$$

Où :

P : Masse de constituant mise en jeu au cours de la réaction (g).

R_F : Rendement de courant.

M : Masse molaire du constituant (g).

$I t$: Quantité d'électricité traversant la cellule (C).

n : Nombre d'électrons- grammes échangés lors de la réaction.

N : Nombre d'Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23}$ Pour une mole.

e_0 : Charge de l'électron = $1,6 \cdot 10^{-19}$ C [7].

b) Mécanismes de l'électrodéposition

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

- Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode.
- Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.
- Transfert de charge avec la formation d'adotome (ou adions) à la surface de la cathode.
- Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des adatoms à la surface de l'électrode.

- Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables [8].

Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont schématisés sur la figure (I. 2) dans le cas d'une surface idéale.

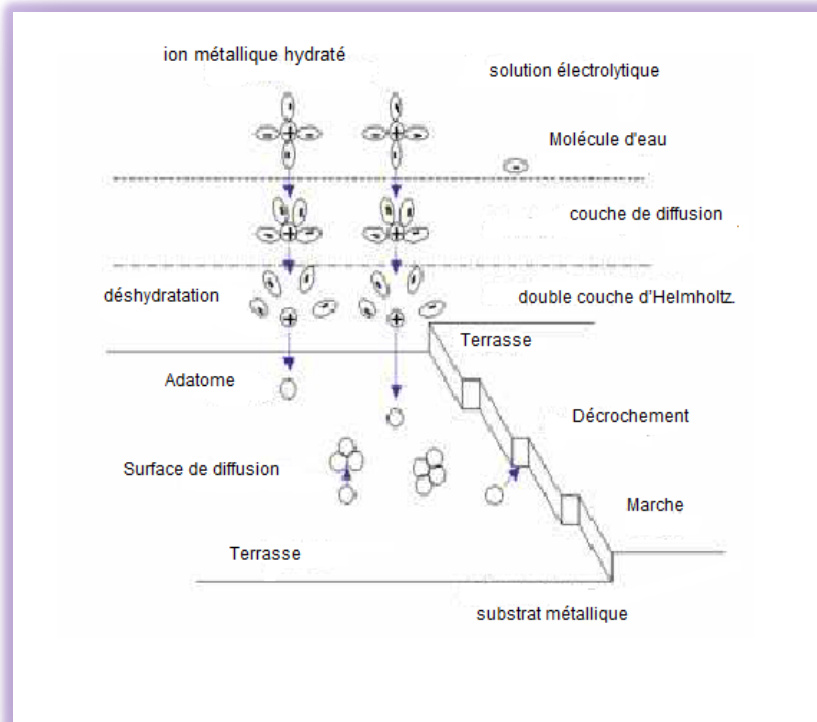


Figure I. 2 : Schéma du mécanisme de l'électrodéposition.

c) Avantages du procédé d'électrodéposition

L'électrodéposition est généralement utilisée pour recouvrir un objet d'une couche métallique mince. Ses avantages majeurs sont sa facilité d'emploi, la possibilité d'ajuster les paramètres de déposition (potentiel, temps de déposition, température, agitation, mode de déposition, etc.) et de créer des revêtements sur des pièces de géométries complexes.

Cependant, le nombre élevé de paramètres variables peut rendre cette méthode de déposition difficile à optimiser. C'est pourquoi une étude systématique mettant en relief l'influence de chaque paramètre peut être menée, selon la propriété du film qu'il convient d'optimiser (rugosité, composition, etc.) [9].

I.4. Les méthodes électrodéposition

Les techniques électrochimiques retenues dans ce travail sont la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie, Chronopotentiométrie et le droit de Tafel .

I.4.1. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (CV) est une technique électroanalytique utilisée pour la caractérisation des systèmes électrochimiques étudiés. Un voltammogramme révèle les différentes réactions interfaciales qui peuvent avoir lieu à l'interface métal/solution. Ces réactions d'échange d'électrons sont représentées par leurs caractéristiques $i = f(E)$ (Figure I. 3) qui prennent la forme de paliers ou de pics de diffusion.

La voltammétrie cyclique peut être utilisée à des fins analytiques , en surveillant le courant de pic et la position du potentiel, de réactions d'oxydoréduction en solution et pour étudier la réversibilité d'un transfert électronique [10].

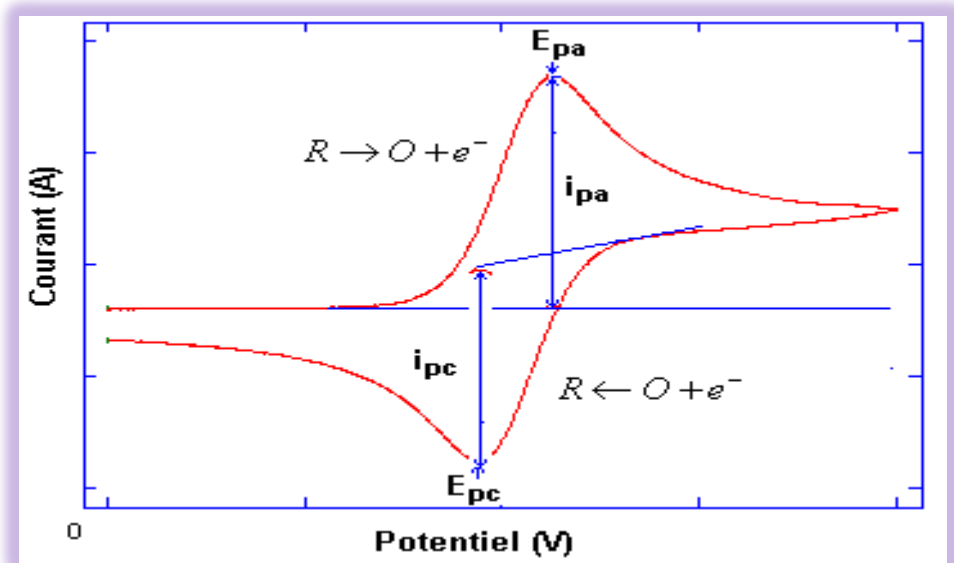


Figure I. 3 : Schéma théorique de la courbe courant-potential.

Au début de l'application du potentiel, le courant imposé est faible, car il n'y a pas de réaction redox. Lorsqu'on augmente le potentiel imposé, la réaction d'oxydation devient favorable et les espèces réduites à proximité de l'électrode sont oxydées avec transfert d'électron à l'électrode de travail, entraînant la diffusion d'espèces réduites vers l'électrode. Au fur et à mesure que le potentiel imposé augmente, le transfert d'électron devient de plus en plus favorable et rapide. L'intensité du courant détecté augmente. Cette augmentation atteint un maximum (E_{pa}) car il y a

un appauvrissement progressif en réactif de la solution au voisinage de l'électrode et le phénomène de diffusion des espèces réduites devient limitant

I.4.2.Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [11].

Le schéma théorique (figure I.4) de la courbe courant-temps comprend trois zones distinctes :

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

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

Zone III : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé [12].

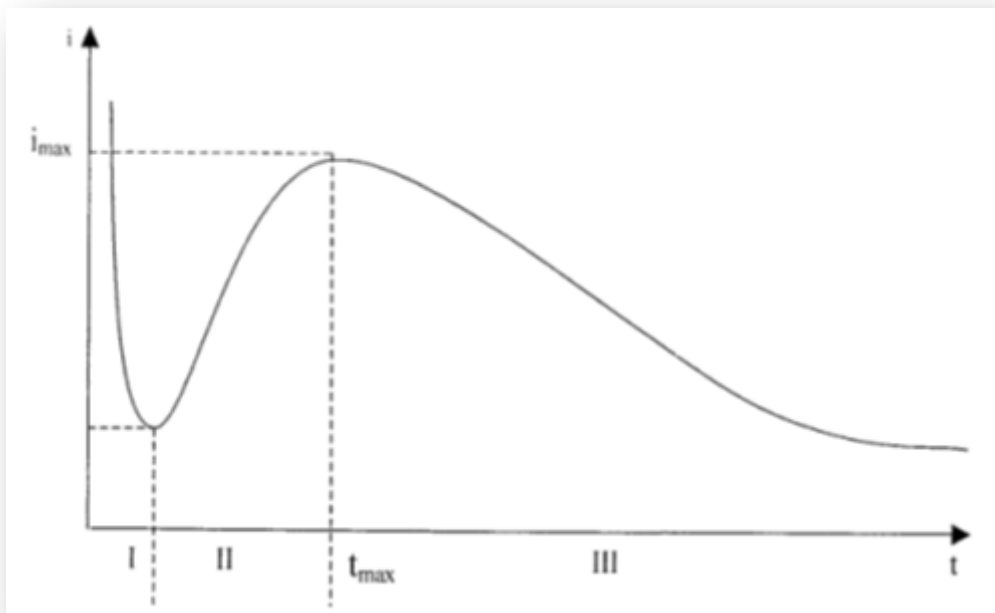


Figure I.4: Schéma théorique de la courbe courant-temps.

I.4.3. Chronopotentiometrie

La Chronopotentiométrie consiste à suivre le potentiel d'un système électrochimique en fonction du temps. Ce suivi temporel peut se faire pour deux conditions différentes de courant : soit en imposant un courant constant non nul, ce qui présente un intérêt principal dans les processus d'électrodépôt, notamment de polymères conducteurs, soit en se plaçant à courant nul où aucune perturbation n'est apportée au système. On parle dans ce cas de potentiel de circuit ouvert, ou PCO (appelé aussi potentiel de corrosion dans une situation de corrosion). La mesure du PCO permet d'avoir une idée sur le comportement de la surface dans un milieu donné (cas de corrosion, de formation de couches passives, autres) [13].

I.4.4. Méthode des droites de Tafel :

Il s'agit d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $E = f(I)$ de Butler- Volmer. Cette technique utilise des portions de la courbe de polarisation situées loin de l'équilibre où le système est fortement polarisé, c'est-à-dire les portions pour lesquelles les surtensions η supérieurs à 100 mV (domaine anodique) et η inférieurs à -100 mV (domaine cathodique). Si on représente la courbe de polarisation en coordonnées $E = f(\text{Log } i)$ (figure I.5), l'intersection des droites anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion I_{corr} . Cette technique permet de séparer les deux processus anodique et cathodique donnés par la loi de Butler – Volmer [8].

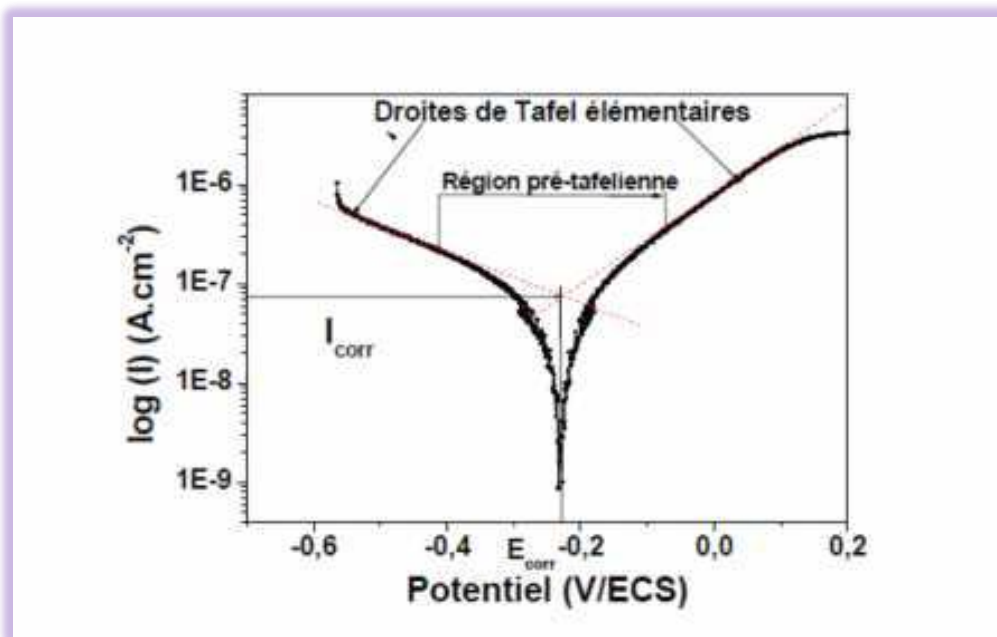


Figure I.5: Représentation graphique des droites de Tafel.

I.5. Diagramme E-pH de Bi

Le diagramme d'équilibre tension-pH du système bismuth-eau à 25°C (figure I.6) présente l'état d'équilibre thermodynamique en l'absence de substances avec lesquelles le bismuth peut former des sels non solubles ou des complexes solubles.

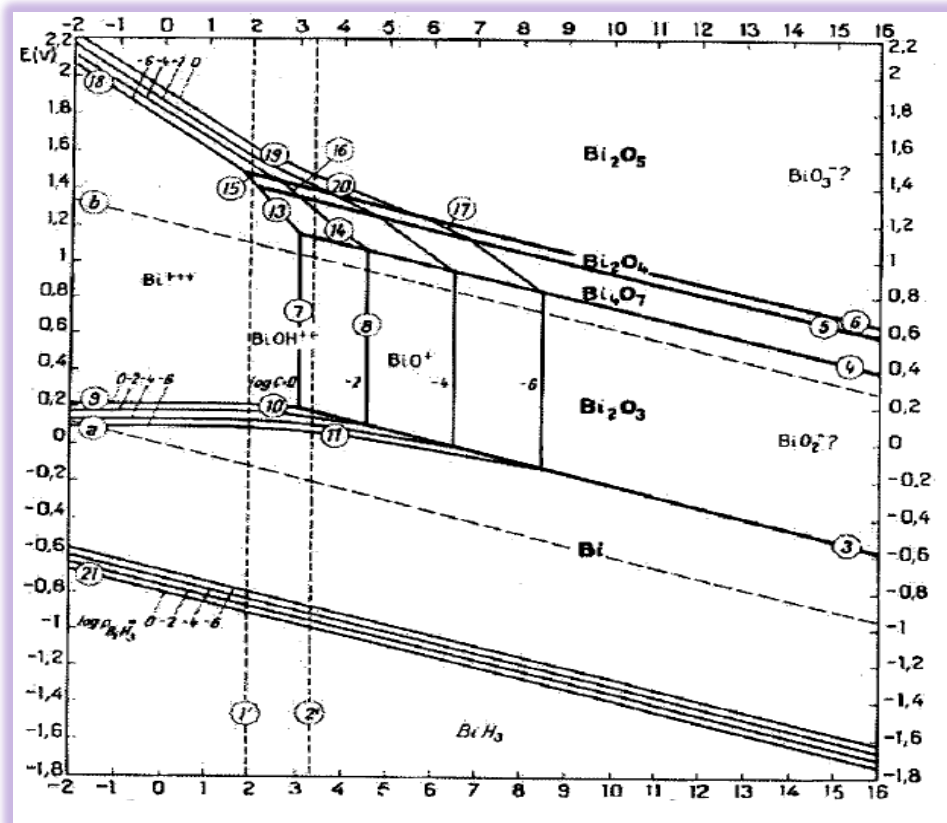
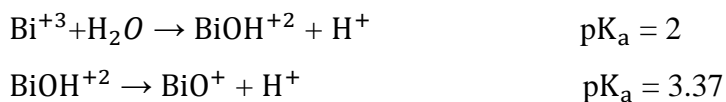


Figure I. 6: Diagramme d'équilibre tension-pH du système bismuth-eau à 25°C.

Le bismuth est présent en solution, principalement, sous la forme d'espèce de degré d'oxydation +III (Bi^{3+} , BiOH^{2+} , BiO^+) et éventuellement +V (BiO_3^-).

Les ions Bi (+III) sont solubles uniquement en milieu acide, par contre, ils sont très peu solubles en milieu neutre ou basique. Pour maintenir cette forme en milieu non acide, il est nécessaire de travailler en milieu complexant.

Le cation bismuth (+III) développe un caractère acide marqué en solution aqueuse. Les équations ci-dessous transcrivent ce comportement:



Au-delà de $\text{pH} = \text{pK}_a$, on peut trouver des formes solubles condensées comme

$\text{Bi}_2\text{O}_4^{+2}$, $\text{Bi}_3\text{O}_2^{+5}$... avant la précipitation des ions bismuth sous la forme de $\text{Bi}(\text{OH})_3$.

La réduction électrochimique des ions Bi (III) peut être réalisée dans les milieux soit acide soit complexant. Parmi ceux-ci, la littérature signale:

- en milieu acide: HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 .

- en milieu complexant : Cl^- , Br^- , I^- , EDTA.

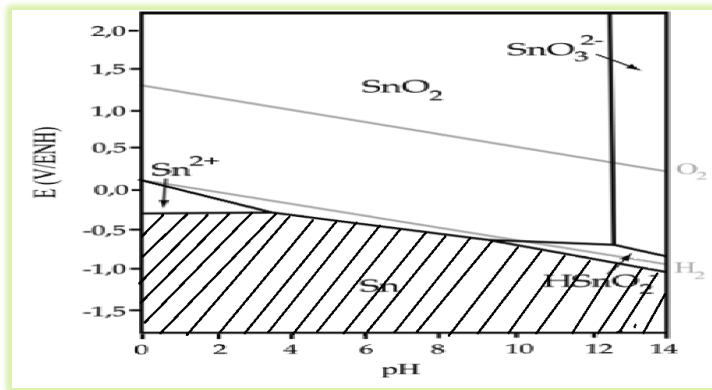
- en milieu conjuguant les deux effets: acide et complexant : acide chlorhydrique, citrique, oxalique [14].

I.6. Propriété d'Étain

L'étain, métal phare de l'âge du bronze, est l'élément chimique de symbole Sn (du latin Stannum). Ce métal, relativement rare et cher, est malléable et ductile ; il est plus dur mais moins lourd que le plomb, et sa brillance argentée persiste longtemps quand il est exposé à l'air sec aussi bien à l'extérieur qu'à l'intérieur. Un bruit caractéristique du métal solidifié sous la forme d'un bâtonnet, et qui se manifeste chaque fois qu'on le plie, est dû au frottement des cristaux entre eux et est appelé le cri de l'étain. C'est le métal dont la fusion est la plus aisée : température de fusion égale à 232 °C. Ceci a permis de préparer des alliages cuivre - étain connus sous le nom de bronzes, dont certaines propriétés sont meilleures que celles du cuivre. Il est utilisé aussi dans la fabrication du verre plat [11].

I.6.1. Diagramme E-pH de l'étain

D'après le diagramme de Pourbaix de l'étain à 25 °C représenté en figure I.7, le domaine de stabilité de l'étain métallique ne comporte aucune zone commune avec celui de l'eau. Ce



. **Figure I. 7:** Diagramme d'équilibre E-pH su système étain-eau, à 25 °C

métal est ainsi non noble. L'étain peut être oxydé avec formation d'oxyde stannique SnO_2 , qui existe à l'état naturel et constitue le principal minéral d'étain, la cassitérite, ou avec formation de dérivés solubles, tels les ions Sn^{+2} , HSnO_2^- et SnO_3^{2-} aux conditions extrêmes de pH.

I.7. Propriétés anticorrosives des dépôts d'alliages Bi-Sn

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

En raison de leur très bonne résistance à la corrosion, des couches minces d'alliage Bi-Sn sont souvent utilisées comme revêtement protecteurs.

Partie II : Expérimental

Partie II : Expérimental

Cette partie est entièrement consacrée à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes techniques utilisés pour étude, élaboration et caractérisation des dépôts de bismuth et les alliages bismuth étain, obtenus par voie électrochimique et l'interprétation des résultats obtenu .

II. 1.Conditions expérimentales

II.1.1.Préparation des électrodes de travail (substrat) :

Lors de ce travail de recherche, nous avons utilisé un substrat de cuivre, les échantillons ont des surfaces de 0.5cm^2 , reliés par un fil conducteur couvert par une matière isolante.

a)Enrobage des substrats:

Avant de passer le matériau en expérience, on doit lui faire subir un procédé classique d'enrobage avec une résine synthétique non attaquable par les acides et les bases. Sur l'une de ses bases on soude un fil conducteur.

On remplit le godet en résine, de façon que l'échantillon et une partie du fil conducteur se trouvent enrobés, et il ne nous reste qu'une seule face nue de l'échantillon, celle à exploiter.

L'image des criptif de l'enrobage du substrat suivent :

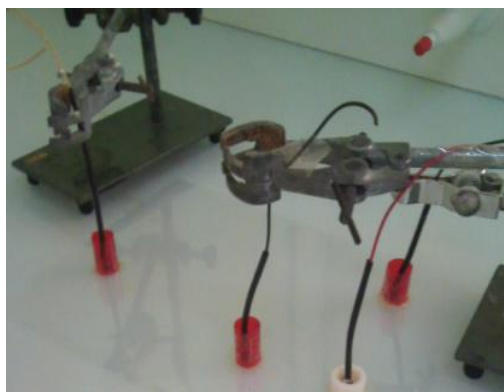


Figure II.1 : Photo d'enrobage des substrats.

b) Préparation de la surface de Substrat

Toutes les électrodes de cuivre d'étude ont été polies mécaniquement. Le polissage mécanique consiste à frotter l'échantillon successivement sur des abrasifs de différentes granulométries : P800, P1000 et P2000. Ce traitement permet d'obtenir une surface plane et brillante. Pour éviter un échauffement de l'échantillon lors de son polissage sur l'abrasif, on le lubrifie avec de l'eau. La dernière étape du polissage mécanique consiste à lustrer le substrat en le frottant sur un papier abrasif de p 4000. La surface ainsi obtenue est dite « poli miroir ».



Figure II.2 : Photo de polissage mécanique avec un polisseur à disque (FORCIPOL 2V).

Avant les manipulations, les surfaces sont dégraissées et nettoyées de leurs impuretés dans l'acétone, les échantillons sont enfin rincés avec de l'eau distillée.

II. 1.2. Electrolyte d'électrodéposition

a) Solution d'électrodéposition blanc

La composition de solution est donnée dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : composition de Bain utilisé

composition	Les formules chimiques	La masse g/100ml
Nitrate de bismuth hydrate	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0.05
Acide borique	H_3BO_3	3.09
Sulfate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	33.035

b) Bain d'électrodéposition de Bismuth

La solution électrolytique que nous avons utilisée dans notre travail est composée comme suit :

- Nitrate de bismuth hydrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$): 1.6 g (485g/mole).
- Acide nitrique (HNO_3) : 10 ml (p=65%).
- Éthylène glycol (Et-gel), ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) : 3 ml (62.0678g/mole).
- Eau distillée 100 ml.
- pH= 0.7.

b) Bain d'électrodéposition d'alliage Bismuth – Etain

Le bain de déposition d'alliage de Bi – Sn est constitué pour essai des deux métaux Bi et Sn:

- Nitrate de bismuth hydrate $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$: 1.6 g (485g/mole).
- Chlorure d'étain SnCl_2 : 0.63 g (189.62g/ mol).
- Et-gel : 3 ml.
- Eau distillée.

II.1.3. Montage et appareillage électrochimique

Les expériences électrochimiques sont réalisées sur un appareil Voltalab PGZ 402 piloté par un ordinateur qui enregistre les données expérimentales. La cellule et les électrodes sont reliées directement au Voltalab PGZ 402

Le montage du potentiostat est représenté sur la figure suivant :

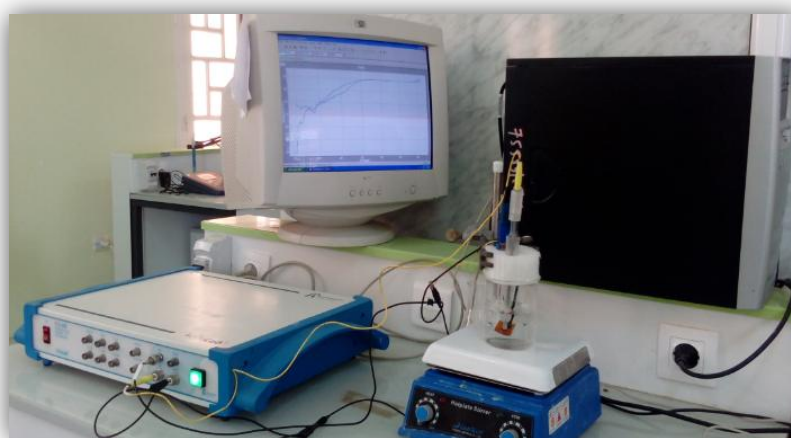


Figure.II.3 : Dispositif expérimental (la cellule et le potentiostat).

II. 1.3 .1Cellule électrochimique

Une cellule électrochimique est composée de trois type d'électrodes immergées dans la solution à analyser est représentée sur la figure suivant :

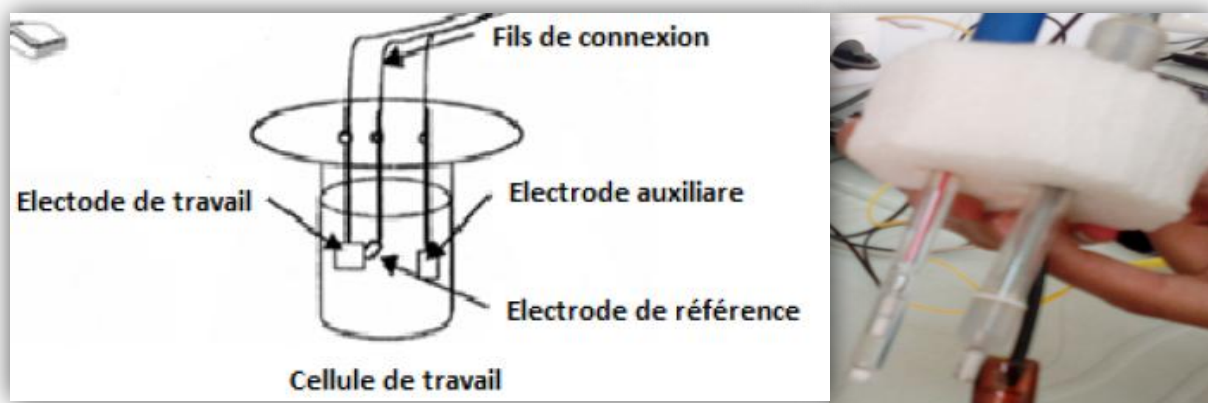


Figure II.4: Dispositif expérimental (la cellule électrochimique).

a) L'électrode de référence

C'est l'électrode qui nous permet de mesurer les potentiels appliqués à l'électrode de travail.

Pour tout les essais électrochimique nous avons utilisiez l'électrode ECS.



Figure II.5 : Photo d'électrode de référence

b) La contre-électrode:

Elle est généralement en platine ou en carbone, mais elle peut aussi être constituée du métal que l'on cherche à déposer. Elle doit avoir une surface plus importante que l'électrode de travail pour obtenir une meilleure homogénéité du champ électrique.

Elle sert également à la mesure du courant qui traverse la solution. Dans nos expériences, nous avons utilisé une électrode en platine.



Figure II.6 : Photo de contre-électrode.

c)l'électrode de travail

C'est une électrode en plaques de cuivre de surface 0.5cm^2 . Elle représente la surface d'étude où les dépôts dont on veut connaître les caractéristiques sont effectués.



Figure II.7 : Photo d'électrode de travail.

II. 2. Les techniques d'électrodéposition utilisées

Les principales techniques électrochimiques utilisées pour l'élaboration de films métalliques ou d'alliage métalliques sur le substrat sont la voltammétrie cyclique et la chronoamperométrie.

II.2.1.Voltammétrie cyclique

Nous avons étudié initialement des dépôts de Bismuth sur un substrat de cuivre à partir du bain de solution blanc précédemment décrit, par voltammétrie cyclique tracé avec une vitesse de balayage de 50 mV/S dans un domaine de potentiel compris entre ($E_{\text{libre}} \rightarrow -1400 \rightarrow 100\text{ mV/ECS}$).

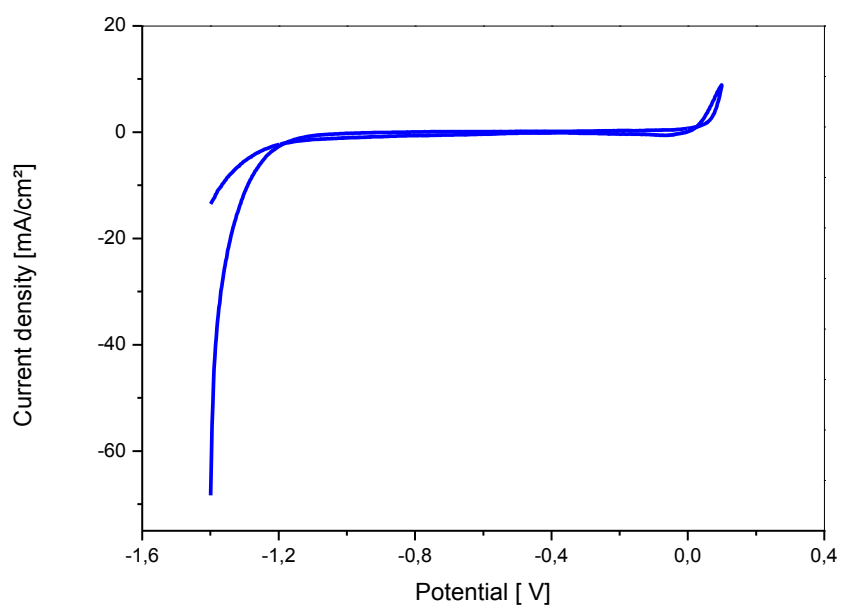


Figure II.8 : Voltampérogramme cyclique sur une électrode de Cu dans une solution de nitrate de bismuth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) avec une vitesse de balayage 50 mV/S.

II.2. 2. Chronoamperometrie

En exploitant les résultats de la voltammétrie cyclique, nous avons pu choisir les meilleurs paramètres (le potentiel à appliquer et le temps nécessaire) qui nous permettent la formation de dépôts de bonne qualité.

La figure II. 6.- présente la courbe de dépôt de Bi

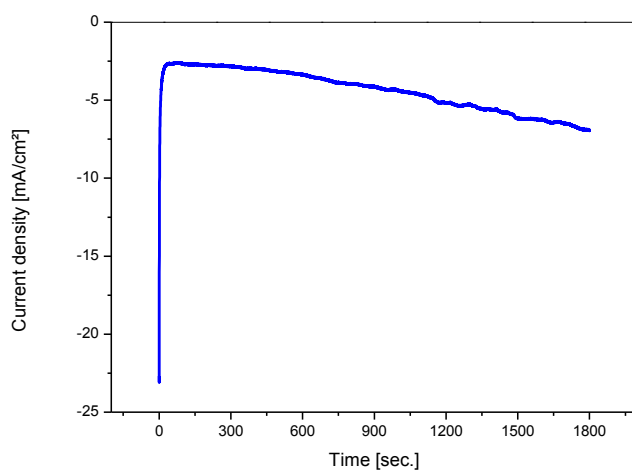


Figure II. 9: Courant transitoire lors de la nucléation d'bismuth sur cuivre à une potentiel de -106 mV / ECS.

II.2.3. Caractérisation électrochimique

a) Solution :

Des électrolytes dans lesquels nous avons choisis de travailler sont une solution de chlorure de sodium NaCl 3%, naturellement aérés, avec agitation, il s'agit d'une solution de chlorure de sodium Na Cl 3% (30g/l) (teneur moyenne en sels de l'eau de mer) préparée au laboratoire par la dissolution de 30 g de NaCl en poudre cristallisé dans un litre d'eau distillée, puis agité par un aimanté afin d'avoir une solution homogène.

Le pH est approximativement neutre et la température des essais est celle du milieu ambiant.

b) Conditions expérimentales :

Dans la réalisation des essais de cette recherche, un certain nombre de conditions ont été pris pour l'étude des phénomènes de corrosion, il s'agit de :

- La température des essais est celle du milieu ambiant.
- Le pH est approximativement neutre, excepté dans l'étude de l'influence du facteur pH où on varie le potentiel d'hydrogène de la solution.
- Le rinçage avec l'acétone et à l'eau distillée avant chaque essai.
- Le volume de la solution étudiée est de 250 ml (ce volume de solution est introduit dans un bécher, après introduction de l'échantillon dans la solution, l'agitation est mise en marche).

c) Courbes de polarisation intensité- potentiel

A l'aide d'un générateur extérieur « potentiostat » et d'une contre électrode de platine, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. La courbe intensité potentielle $E=f(I)$ ou $i=f(E)$ constituent les courbes de polarisation (Figure II.7).

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global corrosion de qui se compose de différentes réactions élémentaires :

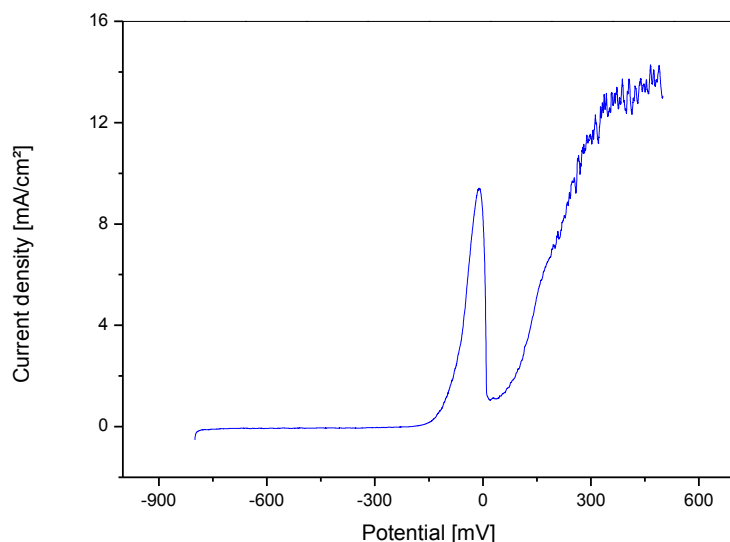
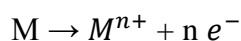


Figure II. 10: courbe de polarisation $J = f(E)$ de cuivre dans solution de 3 % NaCl.

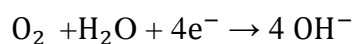
- Transfert de charge,
- Transfert de matière,
- Adsorption des espèces sur l'électrode.

La courbe de polarisation $J=f(E)$ d'un métal dans une solution aqueuse est composée de trois branches :

- Une branche anodique correspondant des courants résultant des réactions d'oxydations :



- Une branche cathodique correspondant des courants résultant des réactions de réduction :



- Une branche de bien forme une couche de passivation puisque forme un complexe pour protège les métaux mais facilement casse.

Par convention, la densité de courant est négative dans le domaine cathodique et positif dans le domaine anodique. Le courant de corrosion se situe à la valeur pour laquelle les composantes anodique et cathodique sont égales en valeurs absolues.

II.3. Résultats et discussion

Après avoir vu les principes de l'électrodéposition précédemment et les différentes méthodes et techniques utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des dépôts, cette partie sera donc consacrée à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations.

II.3.1. Effet de la vitesse de balayage

Le suivi de l'étude cinétique du système est un moyen important qui permet de définir les étapes limitantes le processus réactionnel dans le milieu étudié. Nous avons ainsi tracé plusieurs voltampérogrammes de l'électrodéposition de bismuth sur du cuivre avec différentes vitesses de balayages (figure. II.10).

Les tracés de branche cathodiques sont présentés sur la figure (II.11)

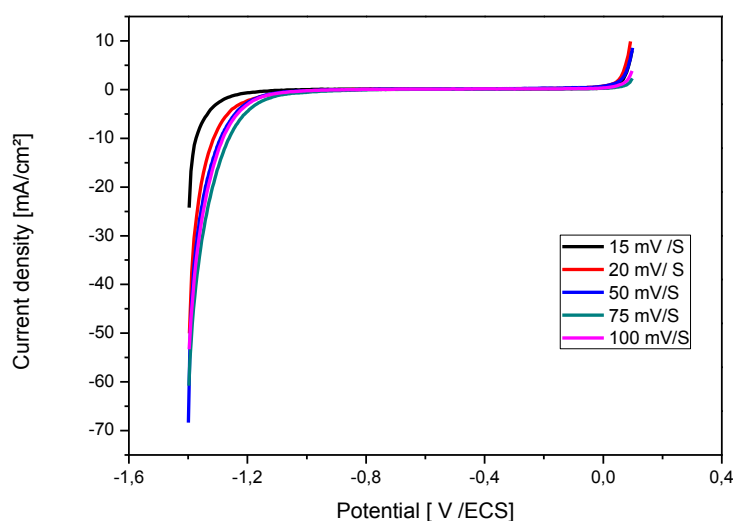


Figure II.11 : Voltamétrie cyclique de $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ sur le cuivre avec différentes vitesses de balayage .

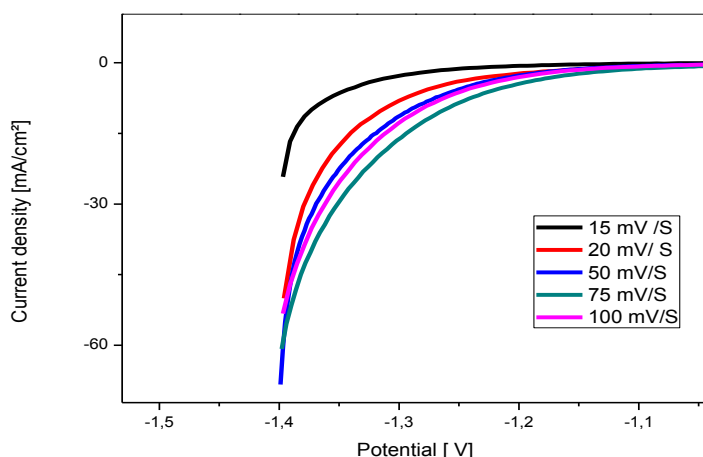


Figure II.12 : Agrandissement de partie cathodique de figure II.11.

Lorsque la vitesse de balayage augmente, l'intensité du courant cathodique augmente aussi.

Cette étude est juste pour déterminer le début de réaction d'évolution de l'hydrogène, nous remarquons que cette d'évolution de l'hydrogène est inversement proportionnelle avec la vitesse de balayage.

II.3.2. Formation de dépôts sur l'électrode de travail du cuivre

a) Voltammètre cyclique de Bismuth

Nos premières expériences ont été faites dans le but d'étudier le comportement électrochimique de chaque métal tout seul. La figure (II.1) présente le voltamétrie cyclique du 1.6 g de nitrate de bismuth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) + 3 ml de ET-gel et 10ml acide nitrique HNO_3 sans agitation, et le pH de cette solution égale à 0.7, tracé avec une vitesse de balayage égale à 50 mV/S dans domaine potentiel entre ($E_{\text{libre}} \rightarrow -1600 \rightarrow -200$ mV/ECS) sur une électrode de cuivre de surface 0.5 cm^2

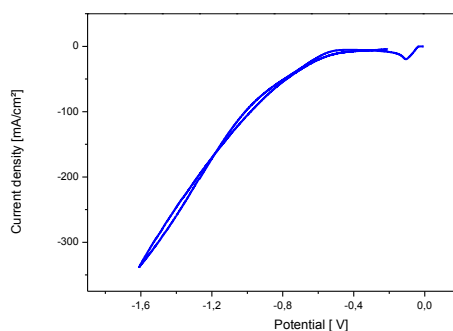
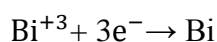


Figure II.13: Voltammétrie cyclique de solution de Bi ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) .

La Voltammétrie cyclique enregistré de nitrate de bismuth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), illustre la présence d'un pic et d'un épaulement cathodiques à -0.106 V/ECS correspondant à la réduction qui forme le Bismuth métallique .

Les réactions électrochimiques correspondant aux pics cathodiques sont les suivantes :



La croissance de la courbe dans la partie cathodique indique la présence d'un phénomène (adsorption, diffusion ...) au niveau de l'interphase de substrat électrolytique.

b) Chronoampérométrie de l'électrodéposition de dépôt de Bismuth

En exploitant les résultats du voltamètre cyclique de la figure (II.13), nous avons pu choisir le courant à appliquer pour déposer de dépôt de Bismuth avec une bonne adhérence.

Le potentiel du pic cathodique du voltamètre cyclique est -106 mV / ECS et le temps qui appliqué cette E égale à 10 min ; ce pic est caractéristique de la réduction des ions Bi^{+3} en Bi.

En nous basant sur ces résultats nous avons pu déposer des films minces de Bismuth sur l'électrode de cuivre.

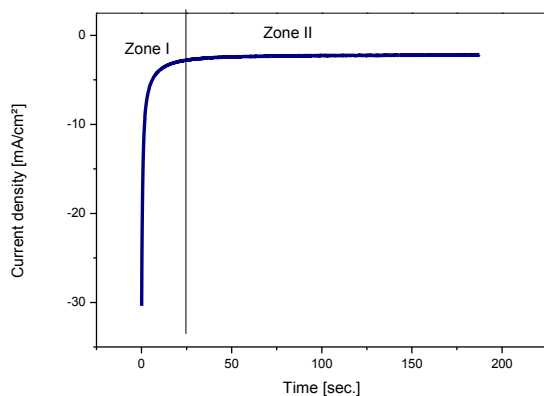


Figure II.14: Allure de courbe courant – temps de dépôt de Bi en $E=-0.106 \text{ mV/ECS}$.

Le tracé caractéristique peut être divisé en deux intervalles de temps en dit dans la page 8.



Figure II.15 : Image de dépôt de Bi.

La vision à l'œil nu nous a permis de remarquer le changement sur la surface du cuivre, donc nous avons constaté une couleur argentée brillante.

b) Voltammetrie cyclique d'étain Sn

L'étude électrochimique d'étain a été effectuée dans un domaine de potentiel allant de ($E_{libre} \rightarrow -1600 \rightarrow -200$ mV/ECS). La voltammetrie cyclique obtenue à une vitesse de balayage de 50 mV/s (figure II.16), pour une solution de 0.63 g de chlorure d'étain $SnCl_2$ + 3 ml de ET-gel et 10ml acide nitrique HNO_3 sans agitation et $pH = 1.25$.

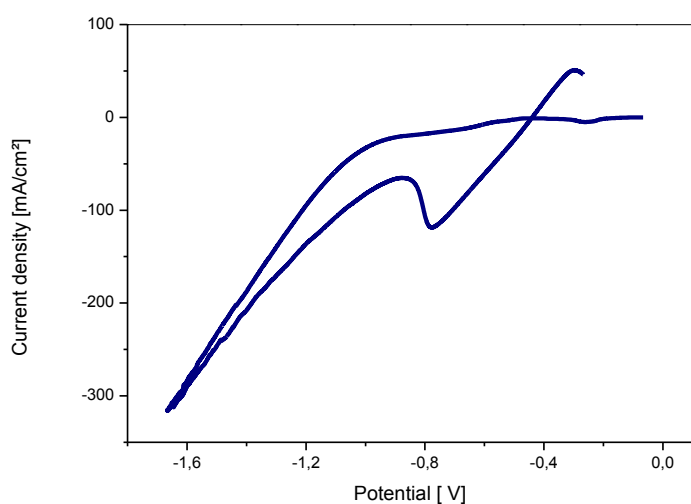
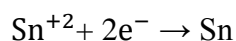


Figure II. 16 : Voltammetrie cyclique de solution de $SnCl_2$.

La voltammetrie cyclique caractérisée par un pic cathodique, traduit par la réduction de Sn selon la réaction suivante [10] :



Situé à $E = -0.781 \text{ V} / \text{ECS}$ et $J = -118.4 \text{ mA/cm}^2$.

II.3.3. Comportement électrochimique de solution de rapport $\frac{[\text{Sn}^{+2}]}{[\text{Bi}^{+3}]}$ variable

Nous avons réalisé des suivis intensité-potential (figure II .17) pour des compositions desolution de rapport $\frac{[\text{Sn}^{+2}]}{[\text{Bi}^{+3}]}$ égal à 10.06, 5.03 et 2.01 en milieu acide.

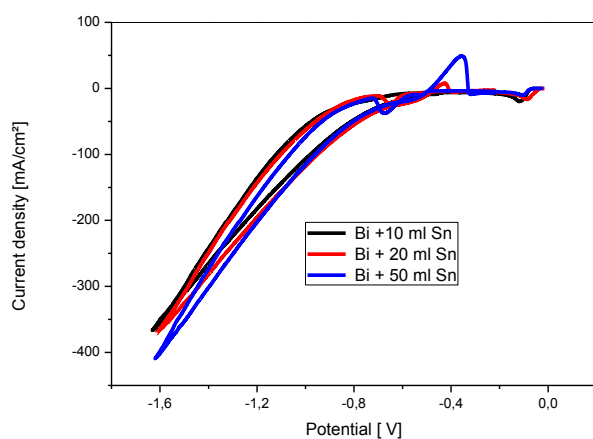


Figure II. 17 : Voltammétre cyclique d'une solution de rapport $\frac{[\text{Sn}^{+2}]}{[\text{Bi}^{+3}]}$ (10 ml, 20 ml, 50 ml).

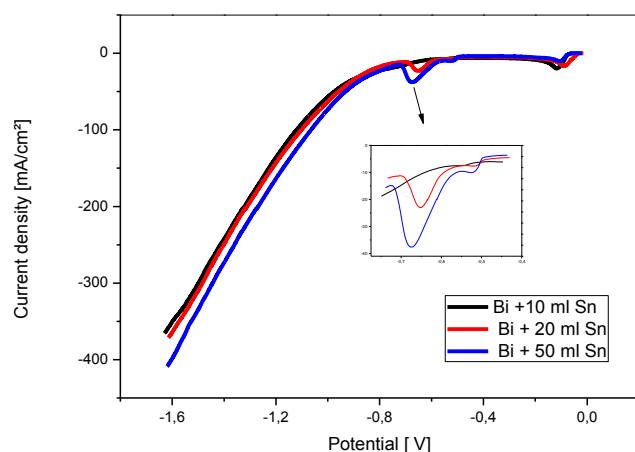


Figure II.18 : la partie cathodique de voltammétre cyclique figure II.17.

L'analyse des courbes cathodique, des alliages Bismuth-Etain à et différents concentration d'étain dans l'électrolyte. Pour un milieu contenant un volume 100 ml en solution de Bismuth (figure II.18), plus 10 ml en étain (figure II.18), nous observons un seul pic de réduction. Et en ajoutant 20 ml d'étain, formé deux pics alors en augmentant légèrement le volume en étain, nous remarquons un au plusieurs changement au niveau des vagues de réduction.

En destiné la premier pic correspondant des alliages de Bi-Sn on confirme cette hypothèse avec la chronoamperometrie et chronopotentiometrie.

Le deuxième pic indique la concentration d'étain prédominé dans la solution électrolytique (réduction de Sn).

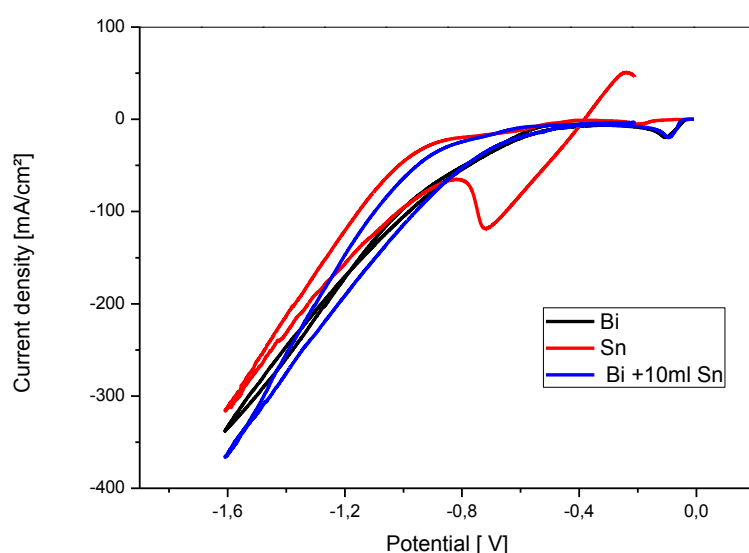


Figure II.19: voltammétrie cyclique de (Bi, Sn, Bi +10 ml Sn).

Le comportement cathodique d'une solution de rapport $\frac{[Sn^{+2}]}{[Bi^{+3}]}$ de volume 10 ml de Sn est situé dans la même zone de potentiel que celui d'une solution de bismuth. , quant à lui, légèrement différencié de celui du bismuth. Nous pouvons supposer que nous avons électrodéposé un alliage et non du bismuth pur.

a) chronoamperometrie de l'électrodéposition du depot Bi -Sn

Les voltammogrammes de la figure II.19, recèlent les paramètres électrochimiques de formation du dépôt Bi-Sn. Des dépôts Bi -Sn ont été déposés sur l'électrode de cuivre,

sous contrôle potentiostatique , en soumettant l'électrode de travail aux courants des pics cathodique. La réponse chronoamperométrique J en fonction du temps correspondante est représentée dans la figure II.20.

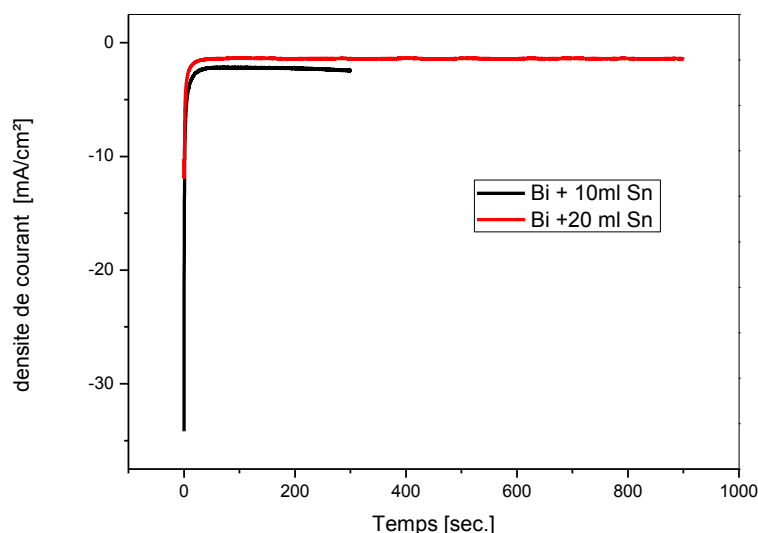


Figure II.20: chronoamperométrie des dépôts de l'alliage $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})$ et SnCl_2 .

L'allure des chronoamperométrique de la figure II.20 sont caractéristiques d'une réduction électrochimique ; en effet, dans les premiers instants, on observe une augmentation de la densité de courant J avec le temps ce qui confirme que les courants appliqués ont provoqué une réduction électrochimique, la surface du substrat métallique se recouvre d'une couche de dépôt d'alliage, puis se stabilise à une valeur constante.

b) Chronopotentiométrie de l'électrodéposition du dépôt Bi - Sn

En exploitant les résultats de voltammogramme précédent (Bi +50ml Sn), nous avons pu choisir les meilleurs paramètres (le courant à appliquer) qui nous permettent la formation des films d'alliage Bi - Sn. En effet, on observe lors du balayage aller un pic cathodique d'une densité de courant de -10.1 mA/cm^2 . En nous basant sur ces résultats, nous avons pu déposer des films minces Bi-Sn sur l'électrode de cuivre. La réponse chronopotentiométrique E en fonction du temps correspondante est représentée dans la figure II.21.

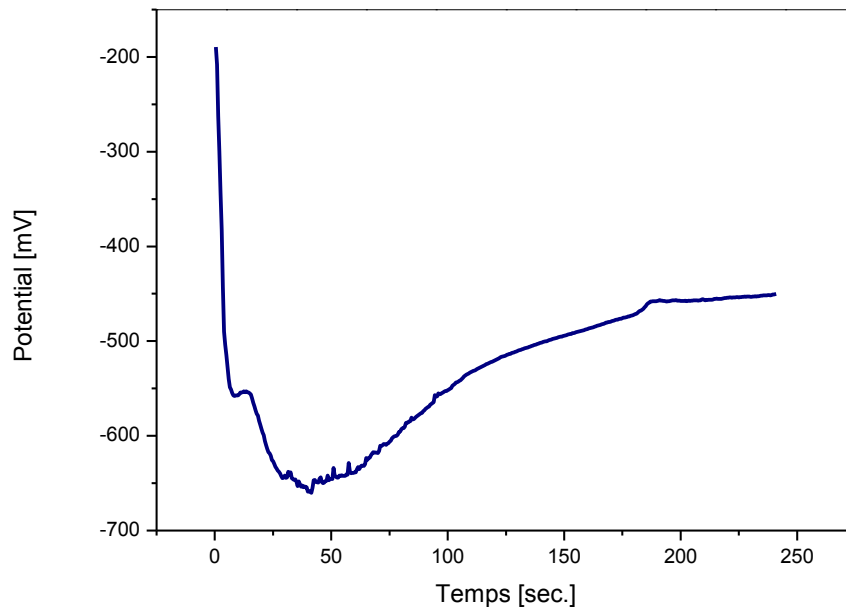


Figure II.21: chronopotentiométrie E en fonction du temps de l'alliage (Bi +50 ml Sn).

L'allure de la courbe montre réellement une réaction de réduction puisque le potentiel devient de plus en plus cathodique au cours du temps. Cette courbe peut être subdivisée en deux parties. La première partie montre que la vitesse du dépôt est rapide et qu'elle dure 60 secondes, environ ; après formation de l'interface Bi-Sn, le courant augmente et se stabilise indiquant qu'un état d'équilibre a été atteint au niveau de dépôt.

II.3.4. Etude de caractérisation de dépôt

II.3.4.1 Courbes de polarisation Intensité – potentiel

La résistance ou la corrosion en milieu chloruré des dépôts de Bi et d'alliage Bi – Sn a été évaluée également en traçant les droites de Tafels dans un faible domaine de potentiel de part et d'autre du potentiel E_{corr} . Les valeurs de la densité de courant de corrosion J_{corr} ont été déterminées à partir de l'intersection de la droite anodique avec la droite perpendiculaire issue du potentiel E_{corr} .

La figure II.22 regroupe les courbes de polarisation potentiodynamique qui décrivent l'effet de protection du cuivre dans le milieu marin (NaCl 3%) par la formulations de dépôt de Bi et l'alliage de Bi-Sn de différents volumes avec de l'intervalle de potentiel (-800mV / 500 mV) à la vitesse de balayage 0.5 mV/S.

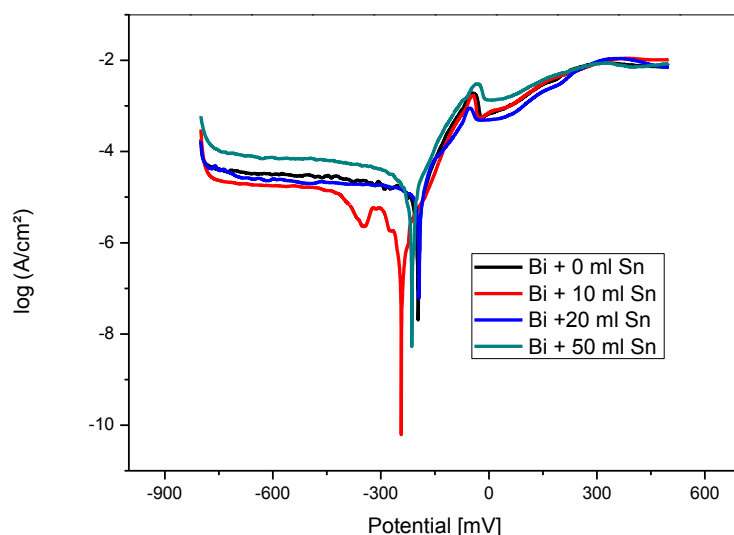


Figure II.22: Courbes de polarisation polarisation du cuivre dans NaCl 3% en présence des dépôts d'alliage Bi-Sn.

l'addition de Sn à l'alliage Bi-Sn se traduit figure II.22, par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeur plus électropositve accompagné d'un augmentation de la vitesse de corrosion (J_{corr}) ce qui traduit une dissolution active de cet alliage confirmé par la diminution de la résistance de polarisation , l'apparition d'un pic de la courbe (Bi +10 ml Sn) dans le partie cathodique qui correspondant à le potentiel de corrosion de l'étain à (-346.4 mV) donc ce pic et dit à l'oxydation d'étain , à partir de cet potentiel .

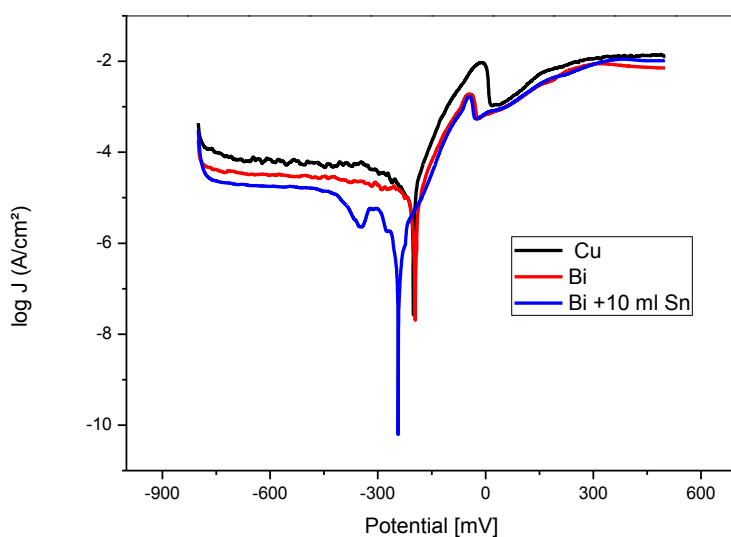


Figure II.23: Courbes de polarisation du cuivre dans NaCl 3% en présence des dépôts de Bi, l'alliage Bi-10 ml Sn et le Cu a une température ambiante.

L'ensemble des valeurs de E_{corr} , J_{corr} et la résistance de polarisation R_p des échantillons est regroupé dans le tableau suivant :

Tableau II.1: paramètres cinétiques J_{corr} , $E_{i=0}$ et R_p déduits des droites de Tafel des dépôts dans une solution de NaCl 3%.

	Substrat de Cu	Dépôt Bi	Dépôt Bi+10 ml Sn	Dépôt Bi+20ml Sn	Dépôt Bi+50ml Sn
$E_{i=0}$ (mV)	-200	-195	-241	-193	-212
J_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	13.2957	7.2429	1.2048	8.4766	9.2975
R_p ($\text{K}\Omega.\text{cm}^2$)	1.56	7.18	46.68	1.94	7.39

L'étude de ces courbes nous permet de faire les constatations suivantes :

Il est important de noter que lorsque la teneur en étain 10ml et Bismuth (Figure II.23) augmente dans le dépôt, le potentiel $E_{i=0}$ se déplace vers des valeurs plus positives et la densité J_{corr} diminue ce qui indique que la résistance à la corrosion dans le milieu étudié augmente. Le dépôt Bi +10ml Sn présente donc la meilleure résistance à la corrosion. On remarque aussi que les valeurs de R_p (Tableau II.1) augmentent au fur

et à mesure que les valeurs de J_{corr} diminuent. Ces résultats sont en bon accord car la résistance R_p est inversement proportionnelle à J_{corr} et peut être obtenue par l'intermédiaire de la relation de Stern-Geary [3] selon

$$R_p = [\beta_a \beta_c] / [2.3 (\beta_a + \beta_c) J_{corr}]$$

Où β_a et β_c sont, respectivement, les pentes de Tafel anodique et cathodique.

Conclusion général

CONCLUSTON

Le présent travail a concerné ta mise au point de protocole de synthèse, par voie électrochimique de d'alliage Bismuth-étain.

L'étude, est d'abord attachée à la recherche des conditions optimales d'élaboration de couche mince de ces matériaux à partir d'électrolyte en milieu aqueux. une approche analytique des paramètres chimiques et électrochimiques par voie voltampérométrique confirme l'électroformation de couche cohérents d'alliage Bi-Sn. La caractérisation électrochimique montre l'effet protecteur au terme de l'étude, nous confirmons que la voie électrochimique donne accès à des protocoles de synthèse et de mise en forme des matériaux bismuth et alliage Bi-Sn de composition définie et contrôlée sous la forme de couche épais, de cet alliage et en particulier avec le rapport (10 Bi / 1 Sn).

Dans plusieurs domaines .le reste à faire est la caractérisation de dépôt par le MEB pour bien défini la morphologie. D'autre partie l'analyse élémentaire par le DAX , est nécessaire pour compléter cette étude .

Références

[1] : Attallah Mourad : Elaboration Et Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Silicium, Obtenues Par Voie Sol-Gel, Memoire Presente Pour Obtenir Le Diplome De Magister En Physique, Universite Mentouri-Constantine, Alger, 2010.

[2]: Fang Sun, Yupeng Guo, Wenbo Song, Jingzhe Zhao, Lanqin Tang, Zichen Wang *Journal of Crystal Growth* 304 (2007) 425–429.

[3]: Sunyoung Hama, Soyeon Jeon, Minsoon Park, Seungun Choi, Ki-Jung Paeng, Noseung Myung, Krishnan Rajeshwar, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 638 (2010) 195–203 .

[4] : Benyahia El-Hachmi, Caractérisation Structurale Et Optique De Couches Minces Formées Par Des Agrégats Des Nanocristaux De Zno, Memoire de Magister En Physique, Universite Mentouri Constantine, Alger.

[5]. Stéphane Andrieu. Introduction Aux Couches Minces Et Aux Reseaux, Laboratoire De Physique Des Matériaux – Umr7556, Cnrs / Université H. Poincaré, Bp239, 54506 Vandoeuvre France.

[6] : Boudrifa Ouassila, Mecanisme De Formation De Couches Minces De Fer-Nickel Obtenues Par Pvd, Mémoire De Magister, Université Ferhat Abbas–Setif, Alger ,2010 .

[7] : Mounir Sahli, Synthèse, Elaboration Et Caractérisation Des Nanocomposites A Base De Magnésium Pour Le Stockage Solide D'hydrogène, These De Doctorat, Universite Des Freres Mentouri De Constantine, Alger ,2015 .

[8] : Sameh Athmani , Etude Des Couches Minces A Base De Terre Rare Destinées A La Protection Des Matériaux Contre La Corrosion , Mémoire Magister ,Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras , Alger , 2013 .

[9] : Morgan Allemand, Synthèse Et Caractérisation De Films Minces Electrodeposités De Cuivre – Palladium, Mémoire Présenté Pour L'obtention Du Grade De Maître Es Sciences (M. Sc.), Université Du Québec Inrs-Energie, Matériaux Et Télécommunications, 2011.

[10] : Hamri Nadia, Electrodeposition De Films Passifs Sur Différents Supports, Mémoire Magister, Université Des Sciences Et De La Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B), Alger, 2011.

[11] : Derbal Sabine, Electrodeposition Et Caractérisation De Couches Minces Métalliques Ternaires CuZnSn, Mémoire Magister, Université Ferhat Abbas- Setif1, Alger, 2014.

[12] : Asseli Rabah, Synthèse par voie électrolytique et caractérisation d'alliages NiW. Comportement électrochimique en milieu alcalin concentré, Mémoire Magister, Université Ferhat ABBAS- Setif1, Alger, 2014.

[13] : Chabha Ben Mouhoub , Elaboration Electrochimique De Matériaux Composites A Base De Films De Polypyrrole Et De Nanoparticules D'oxyde De Cérium (Ppy/CeO₂) Application A La Protection Du Fer Contre La Corrosion , These De Doctorat , Université M. Mammeri De Tizi-Ouzou , Alger , 2015 .

[14] : Florence Besse, Electrodeposition Et Caractérisation De Films Et De Nanofils d'alliages Bi_{1-x}Sb_x , Thèse De Doctorat, Université De Metz, 1999.

الملخص

تحصلنا على سبائك (القصدير - البزموت) بواسطة التوضع الكهربائي ابتداء من حمام كهروكيميائي الذي يعتمد اساسا على حمض النيتريك المحتوي على كلوريد القصدير و نترات البزموت. و ايضا قمنا بدراسة التوضع الكهروكيميائي للمحلول (حمض النترك و الغلايكول الايثيلين) بواسطة الدراسات الكهروكيميائي

اظهرت منحنيات الاستقطاب عند تطبيق جهد معين على السبائك (القصدير-البزموت) في محلول كلوريد الصوديوم 3% من انها تملك تأثير وقائي على مستوى ركيزة النحاس .

و بالاضافة الى ذلك قمنا بدراسة الاثار المترتبة على تركيز كلوريد الصوديوم و الكثافة الكهربائية في تكوين سبائك (القصدير - البزموت) .

الكلمات المفتاحية: التوضع الكهروكيميائي ، الكهروكيميائي ، جهد الاستقطاب ، الركيزة .

Résumé

Les alliages de Sn-Bi ont été électrodéposés de bains d'électrodéposition à base d'acide nitrique contenant du chlorure d'étain (SnCl_2) et du nitrate de bismuth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$). Le comportement électrochimique du bain d'électrodéposition (acide nitrique et glycol éthylène) a été étudié par des études électrochimiques. Les courbes de polarisation potentiodynamique des alliages déposés dans une solution de NaCl à 3% ont révélé l'effet protecteur de la couche formée sur le substrat de cuivre.

Les effets de la concentration de SnCl_2 et de la densité de courant sur la composition de l'électrodéposition de Sn-Bi ont été étudiés.

Mots clés: électrodéposition, électrochimique, potentiodynamique, substrat.

Abstract

Sn-Bi alloys were electroplated from nitric acid based electrodeposition baths containing tin chloride (SnCl_2) and bismuth nitrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$). The electrochemical behavior of the electrodeposition bath (nitric acid and glycol ethylene) was investigated by electrochemical studies . Potentiodynamic polarization curves of the alloys deposited in 3% NaCl solution revealed the protector effect of the couche formed onto copper substrate.

The effects of SnCl_2 concentration and current density on the composition of the Sn-Bi electrodeposition were investigated.

Key words: electrodeposition , electrochemical , potentiodynamic , substrate .