

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمّار تليدجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT  
كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES  
قسم علوم المادة  
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



## *Mémoire de Master*

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

**Par :**

YAHYAOUI Hanane

### **THEME**

---

**Electrodéposition de revêtements Cu-Bi sur un substrat en acier doux**

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

BATANA Fatima Zohra	MAA	Présidente
HAMDI Fatima Zohra Karima	MAA	Examineur
DOULACHE Merzak	MCB	Examineur
HAMDI Ahmed	MCA	Rapporteur

**Année Universitaire : 2018- 2019**

## Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

 A ceux qui ont travaillé dur pour moi , et il m'a appris


Le sens de la lutte , et m'a amené à ce que je suis ,  
mon père , que Dieu le garde.


 Ce qui ma donné naissance et à éclairé ma vie en prière


au plus précieux des hommes en cette présence ,  
ma chère mère.

 Ma sœur :Souad.

 Mes frères :Abderrahmane , Azzedine, Mohamed  
Taha Amine.

 Mes grands parentes, mes oncles , mes tantes , et  
tout  
ma famille.

 A tout les amis ,surtout :Amina ,Fatima Saida,  
Alia,  
Abla, Fatima, Fatiha.

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



## Remerciement

Dieu soit loué et merci pour la santé et le courage qu'il nous a donné.

Mes remerciements vont particulièrement à mon encadreur Dr.

HAMDI.A ,pour le confiance et l'intérêt qu'il m'a témoignés tout au long l'élaboration de ce travail , pour son aide si précieuse ,et ses conseils pertinent.

Mes remerciements vont également le membre de jury :BATANA.FZ maitre-assistante A à l'université Laghouat d'avoir accepté de présider ce travail.

Mes remerciements vont DOULACHE.M maitre de conférence à l'université de Laghouat pour l'intérêt qu'il a porte a ce travail et pour ce participation au jury.

Mes remerciements vont HAMDI.FZ maitre-assistante A à l'université de Laghouat pour l'intérêt qu'elle a porte a ce travail et pour ce participation au jury.

En fin , je remercier tous les professeurs qui m'ont étudié à travers l'université , et tout les professeurs de sciences de la matière.

## Liste d'abréviation

$A^{n-}$  : Espèces anionique.

C : Concentration.

$C_d$  : Impédance capacitives.

CE : Contre électrode.

D : Coefficient de diffusion.

E : Différence du potentiel.

$E_{\text{corr}}$  : Potentiel de corrosion.

ECS : Electrode au calomel saturé.

$E_i$  : Potentiel d'électrode traversée par le courant.

$E_{\text{libre}}$  : Potentiel libre.

$E_{\text{pa}}$  : Potentiel de pic anodique.

$E_{\text{pc}}$  : Potentiel de pic cathodique.

$E_r$  : Potentiel d'électrode réversible.

ER : Electrode de référence.

Et-gel : Ethylène de glycol.

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

I : Densité de courant.

$I_c$  : Courant capacitive.

$I_F$  : Courant Faradique.

$I_{\text{pa}}$  : Courant de pic anodique.

$I_{\text{pc}}$  : Courant de pic cathodique.

[M] :Métal.

MEB :Microscopie électronique à balayage.

n : Nombre d'électrons échangés.

Re :Résistance de l'électrolyte.

Rp : Résistance de polarisation.

Rs :Résistance de solution.

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

t : Temps.

ZF : Impédance Faradique.

Z(Im) : Partie imaginaire de l'impédance.

Z(Re) : Partie réelle de l'impédance.

Z(w) : Impédance.

$\Delta E_p$  :Différence de potentiel entre  $E_{p_a}$  et  $E_{p_c}$ .

## Liste de figures

### Partie I :Revue Bibliographique

<b>FigureI.1</b> : Schémas des différentes morphologies de corrosion.....	4
<b>Figure I.2</b> : Digramme de Pourbaix de Fe dans l'eau.....	6
<b>FigureI.3</b> : Allure générale de la courbe volta- métrique et ces grandeurs caractéristiques.....	12
<b>Figure I.4</b> : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.....	13
<b>Figure I.5</b> : Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion). La flèche indique le sens des fréquences croissantes.....	14
<b>Figure I.6</b> : Circuit équivalent d'un système électrochimique.....	15
<b>FigureI.7</b> :Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.....	16
<b>FigureI.8</b> : Diagramme de Pourbaix pour le cuivre à 25 °C. Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau.....	17
<b>FigureI.9</b> : Diagramme de Pourbaix pour le bismuth.....	18

### Partie II : Expérimental

<b>FigureII.1</b> :Image de polisseur à disque (FORCIPOL.2V).....	20
<b>Figure II.2</b> :Dispositif expérimental ( la cellule et la potentiostat )......	21
<b>Figure II.3</b> : Cellule électrochimique.....	22
<b>Figure II.4</b> :Electrode de référence.....	23
<b>Figure II.5</b> : Electrode d'auxiliaire.....	23

<b>Figure II.6:</b> Electrode de travail.....	<b>24</b>
<b>Figure II. 7:</b> Voltampérogramme de l'acier dans le milieu nitrate de cuivre.....	<b>26</b>
<b>Figure II.8 :</b> Chronopotentiometrie de l'acier d'une solution nitrate de cuivre.....	<b>27</b>
<b>Figure II.9:</b> Voltampérogramme de l'acier dans le milieu nitrate de bismuth.....	<b>28</b>
<b>Figure II.10:</b> Chronopotentiometrie de l'acier d'une solution nitrate de bismuth.....	<b>29</b>
<b>Figure II.11:</b> Potentiels libres des systèmes Acier X70,Cu/ acierX70,Bi/acierX70 dans un milieu 3% NaCl à pH=4.....	<b>30</b>
<b>Figure II.12 :</b> Digramme d'impédance en représentation de Nyquist d'une électrode d'acier en milieu NaCl 3%.....	<b>31</b>
<b>Figure II.13 :</b> Voltamogramme d'alliages (Cu-Bi).....	<b>32</b>
<b>FigureII.14 :</b> Chronopotentiométrique des alliages (Cu-Bi).....	<b>33</b>
<b>Figure II. 15:</b> Potentiels libres de revêtements d'alliages (Cu-Bi).....	<b>34</b>
<b>Figure II. 16:</b> Diagramme d'impédance sur le plan de Nyquist pour les trois systèmes en milieu NaCl 3%.....	<b>34</b>
<b>Figure II.17 :</b> Image de MEB de revêtement Bismuth.....	<b>35</b>
<b>Figure II.18 :</b> Image de MEB de revêtement Cuivre.....	<b>36</b>
<b>Figure II.19 :</b> : Image de MEB de revêtement Alliage Bi-Cu 50 -50.....	<b>36</b>

## Liste de tableaux

### Partie I :Revue Bibliographique

<b>Tableau I.1</b> :Propriété physico-chimique des métaux utilisés.....	<b>18</b>
---	-----------

### Partie II : Expérimental

<b>Tableau II.1</b> :Composition de bain d'électrodéposition.....	<b>20</b>
---	-----------

<b>Tableau II.2</b> : Composition des alliages.....	<b>21</b>
---	-----------

<b>Tableau II.3</b> : Valeurs de $R_1$ , $R_2$ (acierX70 ,Cu,Bi) du diagramme d'impédance.....	<b>31</b>
--	-----------

<b>Tableau II. 4</b> : Valeurs de $R_1$ , $R_2$ d'alliages (Cu-Bi) du diagramme d' impédance.....	<b>35</b>
---	-----------

## Sommaire

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

### Partie I :Revue Bibliographique

I.1 Généralités de corrosion .....	3
I.1.1 Définition de corrosion .....	3
I.1.2 Morphologies de corrosion .....	3
I.1.3 Corrosion des aciers .....	4
I.2 Principe de protection de l'acier.....	7
I.3 Protection par revêtement métalliques .....	7
I.3.1 Revêtements cathodiques .....	7
I.3.2 Revêtements anodiques .....	9
I.4 Electrodéposition.....	9
I.4.1 Définition de l'électrodéposition.....	9
I.4.2 Principe de l'électrodéposition.....	10
I.4.3 L'électrodéposition des métaux.....	10
I.4.4 Les avantages de l'électrodéposition.....	11
I.4.5 Les problèmes rencontrés durant l'électrodéposition.....	11
I.5 Méthodes d'électrodéposition.....	11
I.5.1 Voltammétrie cyclique.....	11
I.5.2 Chronoampérométrie.....	12
I.5.3 Chronopotentiométrie.....	13

I.5.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	13
I.6 Méthodes de caractérisation.....	15
I.6.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	15
I.7 Propriétés des matériaux.....	16
I.7.1 Propriétés de cuivre.....	16
I.7.2 Propriétés de bismuth.....	17

## **Partie II :Expérimental**

II.1 Condition expérimentales.....	19
II.1.1 Préparation des électrodes de travail (substrat ).....	19
a) Enrobage des substrats.....	19
b) Préparation de surface de substrat.....	19
II.1.2 Electrolytes.....	20
a) source des cations $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ .....	20
b) Bain d'électrodéposition de cuivre et bismuth.....	20
b.1 Bain d'électrodéposition de cuivre.....	20
b.2 Bain d'électrodéposition de bismuth.....	20
b.3 Bain d'électrodéposition d'alliage (Cu-Bi).....	21
II.1.3 Montage et appareillage électrochimique.....	21
II.1.4 cellule électrochimique.....	22
a) Electrode de référence (ER).....	22
b) Electrode auxiliaire ou (contre électrode CE).....	23
c) Electrode de travail.....	23

II.2 Techniques d'électrodépositions utilisées.....	24
II.2.1 Voltammétrie cyclique.....	24
a) Voltammétrie cyclique de cuivre.....	24
b) Voltammétrie cyclique de bismuth.....	24
II.2.2 Chronopotentiométrie.....	24
a) Chronopotentiométrique de cuivre.....	25
b) Chronopotentiométrique de bismuth .....	25
II.2.3 Caractérisations électrochimiques par (SIE).....	25
Condition expérimental .....	25
II.3 Résultats et discussion.....	26
II.3.1 Electrodéposition du cuivre.....	26
a) voltammétrie cyclique de Cu.....	26
b) Chronopotentiometrique de Cu.....	26
II.3.2 Electrodéposition du bismuth.....	27
a) Voltammétrie cyclique de Bi.....	27
b) Chronopotentiometrique de Bi.....	28
II.3.3 Caractérisation électrochimique (acierX70, cuivre , bismuth).....	29
a) Potentiel libre ( $E_{\text{libre}}$ ).....	29
b) Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	30
II.3.4 Electrodéposition d'alliage Cu-Bi.....	32
II.3.4.1 Voltammétrie cyclique d'alliages.....	32
II.3.4.2 chronopotentiométrique d'alliages.....	32
II.3.5 Caractérisation électrochimiques d'alliages (Cu-Bi).....	33
II.3.5.1 Potentiel libre de SIE.....	33
II.3.5.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) d'alliages.....	34

II.3.6 Caractérisation par MEB.....	35
Conclusion générale.....	38
Références bibliographiques.....	39
Annexe.....	41

## Introduction générale

La corrosion est un fléau industriel qui jusqu' à nos jours pose de graves problèmes qui ne sont pas complètement résolus, et cause beaucoup de pertes pour la protection de l'acier contre la corrosion, il existe des méthodes électrochimiques telles que la protection cathodique ou anodique dans certains cas et les méthodes de protection par de revêtements. Ces derniers peuvent être organiques comme le revêtement de peintures et de résines, ou minérales comme les revêtements métalliques. Il existe plusieurs procédés d'application du revêtement métallique, le procédé électrochimique en engendre deux types, à savoir les dépôts chimiques et les dépôts par électrolyte. Le revêtement composites électrodéposés connaissent un développement industriel croissant grâce aux propriétés particulières qui leur conférées par l'incorporation de particules solides.[1]

Les revêtements composites électrodéposés constituent un des procédés de protection, le plus répandu contre la corrosion grâce aux propriétés particulières qui leur sont conférées par l'incorporation de particules solides. Ils sont préparés par co-déposition électrolytiques. Ces dernières années, l'électrodéposition est de plus en plus utilisée car elle présente certains avantages. Elle est plus économique de point de vue matériaux et équipement. Elle est aussi simple à utiliser et permet de réaliser de grandes surfaces de formes géométriques complexes. C'est aussi une technique adaptable à l'industrie. L'électrodéposition des métaux sur différents substrats a été largement étudiée.[2]

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'électrodéposition de cuivre, bismuth, et ces alliages sur l'acier à partir d'un bain en nitrate de cuivre et nitrate de bismuth, comme lutte contre la corrosion. Par les méthodes électrochimiques voltammétrie cyclique, chronopotentiométrie, et caractérisé par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et par microscope électronique à balayage (MEB).

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en deux parties :

- La première partie est consacrée à une recherche bibliographique détaillée aux la généralité de corrosion et protection d'acier, et propriétés de cuivre, bismuth et détaillé les techniques électrochimique.
- La deuxième partie est présente les conditions expérimentales, les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre pour réaliser ce travail, ainsi que les résultats obtenus à l'électrodéposition des métaux (Cu, Bi, et alliage Cu-Bi) sur l'acier.

Enfin, on conclu ce travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus .

## Partiel :Revue Bibliographique

Dans cette partie on exposera des généralités sur la corrosion et protection des aciers, ainsi qu' un rappel sur les techniques électrochimiques et propriétés des métaux .

### I-1Généralités de corrosion

Corrosion, du latin *corrodere*, signifie ronger, attaquer. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale de l'acier. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimique et /ou physique entre le matériau et son environnement.

#### I.1.1Définition de corrosion :

En 1946, l'American Electrochemical Society avait défini la corrosion la « destruction d'un métal par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement ». La destruction des métaux par la corrosion se produit par: **(a)** l'attaque chimique directe à des températures élevées dans un environnement sec, et **(b)** par des procédés électrochimiques à des températures plus basses dans un environnement humide mouillé d'eau ou. La corrosion se produit parce que les métaux ont tendance de revenir à des formes plus stables dans lesquelles ils ont été trouvés dans la nature initialement, à savoir, des oxydes, des sulfates, des sulfures et des carbonates.[2]

#### I.1.2Morphologies de corrosion :

**La corrosion uniforme** : est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides.

**La corrosion galvanique** : appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie.

**La corrosion caverneuse** :est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.

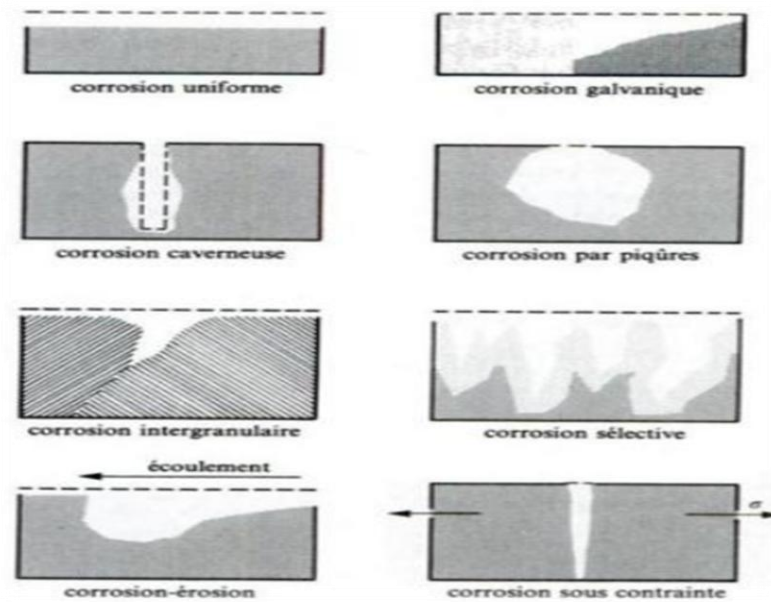
**La corrosion par piqûres** : est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

**La corrosion intergranulaire** : est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique.

**La corrosion sélective** : est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant la formation d'une structure métallique poreuse.

**La corrosion érosion** :est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

**La corrosion sous contrainte** : est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [2]

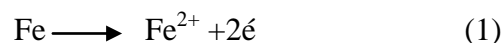


**FigureI.1** : Schémas des différentes morphologies de corrosion.[2]

### I.1.3Corrosion des aciers :

L'attaque ou corrosion de l'acier , a comme conséquence une destruction plus ou moins rapide et accentuée du matériau et se manifeste par la transformation en divers oxydes hydratés , ou carbonates , de l'élément fer . Ces oxydes constituent la rouille qui est une substance poreuse , friable peu adhérente et foisonnante . Par sa porosité la rouille n'est pas susceptible de protéger les couches sous-jacentes et à terme on peut arriver à la ruine du matériau acier .

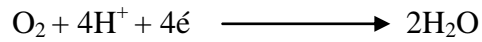
D'un point de vue générale , la corrosion du fer implique deux réactions électrochimiques simultanées : une réaction anodique ou réaction d'oxydation du fer :



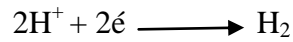
Et une réaction cathodique ou de réduction , dans laquelle les électrons produits par la réaction d'oxydation sont consommés. En présence d'oxygène , la réaction cathodique correspond à la réduction du dioxygène :



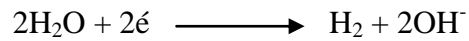
Et/ou :



En l'absence d'oxygène , le couple redox entrant en jeu est  $\text{H}_2\text{O}$  ( ou  $\text{H}^+$  ) /  $\text{H}_2$  :



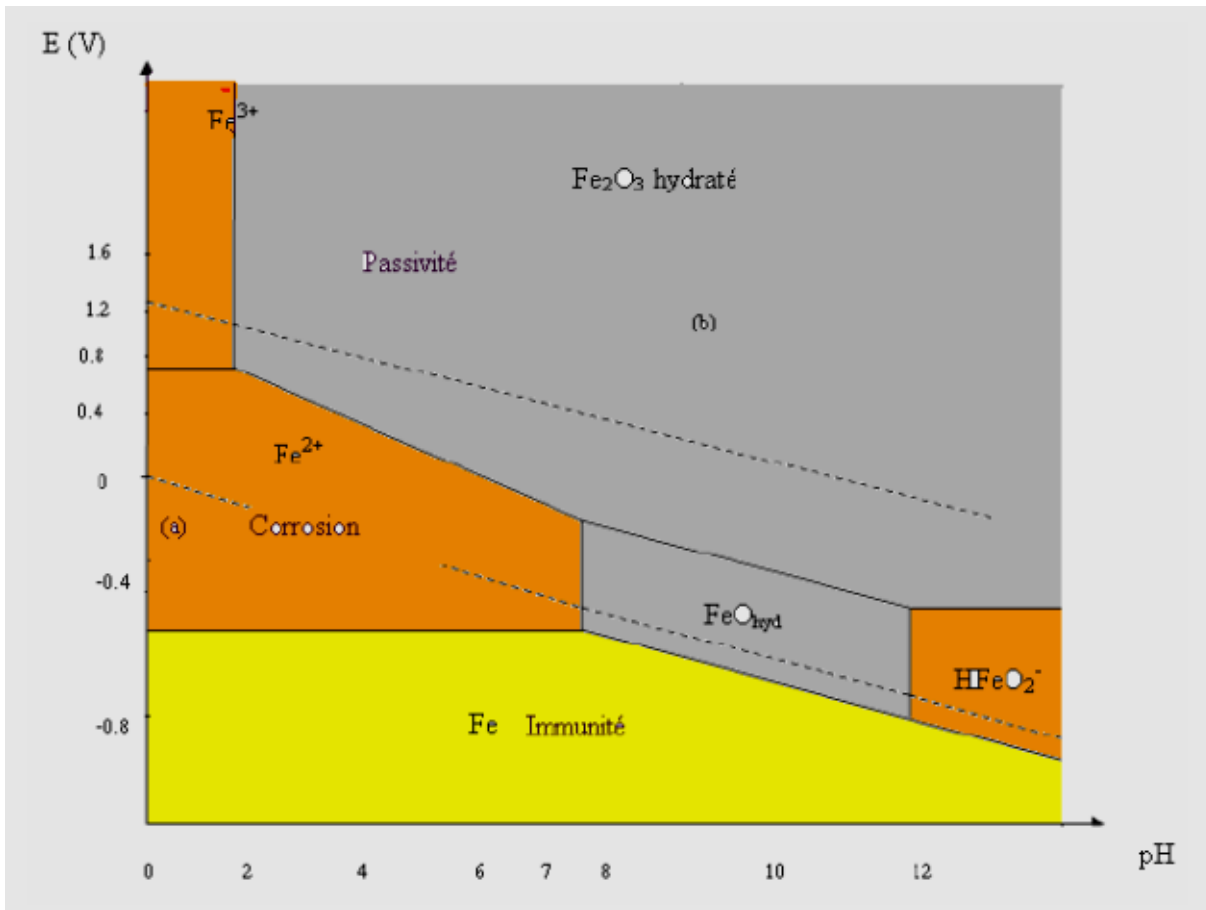
Et / ou :



De ce fait , la production d'un ion  $\text{Fe}^{2+}$  est accompagnée de celle de deux ions  $\text{OH}^-$  ou de la consommation de deux ions  $\text{H}^+$  et la corrosion du fer en milieu neutre ou basique est souvent représentée par le bilan suivant , écrit ici pour conditions anoxiques :



Selon cette réaction , la corrosion de fer conduit en premier lieu a l'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  , souvent considéré comme le précurseur des autres constituants de la rouille . En effet , la couche de rouille formée à la surface du métal est le plus souvent constituée de plusieurs composés dont la nature varie selon le pH, la température et le taux d'oxygène du milieu



**Figure I.2 :** Digramme de Pourbaix de Fe dans l'eau.[2]

La figure I.2 présente un diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau sur ce diagramme, on distingue plusieurs domaines :

- Un domaine d'immunité, où le métal (Fe) est thermodynamiquement stable.
- Des domaines de corrosion où les formes oxydées stables du métal sont des espèces dissoutes (par ex. Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>).
- Des domaines de passivation (possible) où les espèces oxydées stables sont des solides (ici  $\alpha$ -FeOOH et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) qui peuvent être protecteurs (ou non).

Cependant, en présence d'espèces anionique A<sup>n-</sup>, un hydroxysyle de Fe (II) est susceptible de se former en lieu et place de Fe(OH)<sub>2</sub>, selon la réaction (1) écrite précédemment. [3],[4]

## **I.2 Principe de protection de l'acier**

Pour empêcher le développement de la corrosion des aciers, on fait appel à deux types de systèmes :

-Les systèmes actifs ou la protection est assurée en rendant l'acier cathode pour arrêter la réaction d'oxydation. C'est le cas de la protection cathodique qui fonctionne soit par circulation d'un courant entre l'acier à protéger et une anode, soit par effet sacrificiel d'un métal plus électro-négatif (moins noble) couplé avec l'acier. Ce mode de protection ne peut être utilisé qu'en milieu immergé ou enterré.

-Les systèmes passifs ou la protection est assurée en créant une barrière plus ou moins étanche entre l'acier et le milieu ambiant.

La distinction entre les deux principes de protection n'est pas aussi nette dans la pratique car, par exemple, les revêtements de protection fonctionnent à la fois par effet de barrière et par effet sacrificiel (cas des revêtements métalliques, des peintures riches en zinc, ...).

Les revêtements à base de matière plastiques ne sont pas traités car ils sont maintenant abandonnés à la suite d'une efficacité nettement insuffisante (pas meilleure qu'une bonne peinture) et d'un coût de réparation prohibitif : le remplacement complet de l'équipement s'est avéré moins onéreux que la simple réparation de la protection. [3]

## **I.3 Protection par revêtement métalliques**

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leurs effets anti-corrosion, ils remplissent souvent une fonction décorative.

il existe deux types de revêtements métalliques:

- revêtements nobles ou cathodiques ;
- revêtements moins nobles anodiques ou sacrificiels.[ 2]

### **I.3.1 Revêtements cathodiques :**

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier ou- ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) ; une technique plus simple d'élaboration par déposition chimique de ces matériaux de type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sous forme de films minces a été étudiée. Les dépôts ont été effectués à partir de solutions de  $\text{Te(IV)}$  et  $\text{Bi(III)}$  dissous en milieu nitrique à température ambiante.

La réduction de ces cations a été envisagée selon deux voies. D'une part par l'utilisation de différents réducteurs solubles et d'autre part par action de métaux purs. L'influence de la concentration en cations métalliques et le rapport  $\text{Bi(III)/Te(IV)}$  des solutions ont été étudiés. Les produits de synthèse

ont été identifiés par diffraction des rayons X, l'aspect des films a été observé par microscopie électronique à balayage. Enfin, la cinétique de croissance d'un film thermoélectrique a été étudiée par suivi gravimétrique pour des temps de déposition assez longs ( $> 30$  min) et sur microbalance à quartz pour des temps de déposition courts ( $< 30$  min).[5]

-une circulation rapide de l'électrolyte parallèlement aux électrodes permet de déposer le cuivre à haut densité de courant , les densités de courant limite de diffusion atteignant  $300\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$  à des vitesses d'électrolyte de  $2\text{m}\cdot\text{S}^{-1}$ .

La détermination des paramètres cinétiques dans le domaine de densité de courant à nécessite l'adaptation des méthodes de mesures électrochimique , cela nous à permis de mettre en évidence un changement de mécanisme de réduction de cuivre à haute densité de courant en rapport avec le morphologie des dépôts , et notamment avec le mode de germination prépondérant, bi ou tridimensionnel.[6]

- électrodépositions des films minces de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sur un substrat en acier inoxydable. Ce travail rapporte la faisabilité de la synthèse de couches minces thermoélectriques via un nouveau procédé de dépôt chimique en solution aqueuse. Tellurure de bismuth des films minces ont été préparés en utilisant cette méthode. Un bain contenant les précurseurs dissous en solution acide a été utilisé. La réaction générés entre les ions bismuth et tellurure sur un Ni (0) électrodéposés sur un substrat en acier inoxydable ont donné des films minces de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Le la réaction a eu lieu à la température ambiante sous agitation avec différents rapports ions Bi(III) / Te(IV). La concentration en ions tellurite a été fixée à  $5.10^{-3}$  mol / l dans  $\text{HNO}_3$  1 mol / l. Les films formés étaient brillants et adhésifs au substrat. Il a été démontré que la composition du Le film déposé est influencé par la composition du bain chimique. Les produits caractérisés par diffraction des rayons X étaient polycristallins; la morphologie du film examiné par microscopie électronique à balayage a montré une structure compacte. L'épaisseur du film déterminée par l'observation de la coupe au microscope électronique avait une épaisseur d'environ 4 heures. Ce travail met en évidence que le produit chimique le dépôt est simple, rentable, efficace, non dangereux procédé de préparation de films de tellurure de bismuth dans dépôts de grande surface. Des enquêtes supplémentaires doivent être réalisés afin d'obtenir des paramètres physiques du film déposé pour ses applications. [7]

- Electrodeposition de bismuth à partir d'acide lactate électrolyte .Un procédé d'électrodeposition de haute qualité des revêtements de bismuth ont été développés et un électrolyte moins toxique contenant 80% d'acide lactique (GOST 490 79)  $150\text{ ml}^{-1}$ , nitrate de bismuth (en termes de métal)  $10\text{ g l}^{-1}$ , sulfate de sodium  $20\text{ g l}^{-1}$  et acide nitrique à 65% (GOST 4461 77)  $50\text{ ml}^{-1}$  a été suggéré. Chez un cathodique

densité de courant de  $0,3 \text{ A dm}^{-2}$  et  $20-25 \text{ }^\circ\text{C}$ , la valeur cathodique l'efficacité actuelle est de 95 à 98%. Le taux de dépôt des revêtements de bismuth dans ces conditions d'électrolyse est de  $7,6 \mu\text{m h}^{-1}$ . [8]

- Microstructure et propriété de l'électrodépositions de Cu-Bi. Les composites à base de cuivre sont largement utilisés dans l'industrie en raison de leurs propriétés souhaitées. Dans cette recherche, un revêtement composite de Cu-Bi a été développé avec succès par galvanoplastie. La densité de courant a varié de  $10$  à  $100 \text{ mA / cm}^2$  et le temps de dépôt a été choisi pour préparer les échantillons. Les propriétés des revêtements en Cu-Bi ont été caractérisées par rapport à un revêtement en Cu pur. Les résultats ont montré que l'incorporation de Bi dans le cuivre, affiné la microstructure et amélioré les propriétés mécaniques des revêtements. Les densités actuelles des dépôts ont joué un rôle important dans la production de bons résultats. À une densité de courant élevée de  $100 \text{ mA / cm}^2$ , une microstructure poreuse s'est formée et a entraîné des propriétés mécaniques inférieures. Cependant, les propriétés électrochimiques ou de corrosion du composite Cu-Bi n'étaient que légèrement améliorées par rapport au revêtement de Cu pur. [9]

En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

### **I.3.2 Revêtements anodiques :**

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement par le zinc) que nous avons déjà évoqué. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre  $100$  et  $200 \mu\text{m}$ . [10]

## **I.4 Electrodeposition**

### **I.4.1 Définition de l'électrodéposition:**

Les termes « déposition » et « électrodéposition » sont des termes anglophones. Il serait plus correct d'utiliser « dépôt » ou « électrodépôt » pour parler de l'objet déposé, mais aussi de l'action de déposer. Ces termes étant malgré tout peu usités dans ce dernier sens, même dans la littérature scientifique francophone, nous avons choisi d'utiliser malgré tout les termes anglophones. [11]

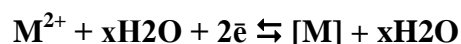
L'électrodéposition consiste à déposer une couche sur un substrat conducteur, à partir d'un bain électrolytique contenant les éléments désirés. Le dépôt se fait électrolytiquement soit à courant imposé, soit à potentiel imposé. C'est une méthode peu coûteuse. La possibilité de contrôle apporté par le choix de la valeur du potentiel de dépôt, ainsi que le jeu sur la composition de la solution font espérer que l'on pourra aboutir à la production de couches de bonne qualité.[10]

#### **I.4.2 Principe de l'électrodéposition :**

Le principe de l'électrodéposition est basé sur une électrolyse, il s'agit de réactions redox qui ne sont pas entretenues, mais qui sont déclenchées par une source de courant externe. La cathode et le bain d'électrolyse constituent la plupart du temps, l'élément critique de la cellule, il contient le sel métallique approprié. Le plus souvent, le métal qui doit précipiter est présent sous la forme d'un complexe. En effet, des complexes métalliques manifestent une solubilité et une stabilité supérieure à celles des sulfates, des chlorures ou d'autres sels. Tout l'art d'obtenir un bain approprié réside dans le fait d'ajouter des additifs qui sont très souvent de nature organique, et qui ne sont présents qu'en faibles concentrations. -Néanmoins, ces additifs confèrent en définitif à la couche déposée des propriétés déterminées importantes.[12]

#### **I.4.3 L'électrodéposition des métaux :**

L'électrodéposition des métaux est réalisée à partir des solutions de leurs sels simples (les sulfates, les chlorures ou les nitrates).La réaction globale à la cathode, sera dans ce cas la décharge des ions métalliques hydratés, suivie de leur incorporation dans le réseau cristallin du dépôt qui se forme à la cathode selon la réaction suivante :



La déposition électrochimique des métaux à partir des solutions aqueuses se produit toujours à un potentiel plus électro négatif que le potentiel d'équilibre du métal correspondant dans les conditions considérées. La différence entre les valeurs du potentiel de l'électrode traversée par le courant (déposition cathodique du métal) et du potentiel d'électrode réversible, correspond à la polarisation de l'électrode :  $E = E_i - E_r$ . La valeur de la polarisation au cours de l'électrodéposition des métaux, de même que pour les autres réactions aux électrodes, dépend de la valeur de la densité de courant.[12]

Le processus de l'électrodéposition est influencé par plusieurs paramètres tel que :

- la concentration des ions métallique dans l'électrolyte.
- la température de bain.
- le pH de la solution .
- le potentiel de dépôt ( le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence ).
- la densité de courant .
- les additifs ( agents tampons , etc. ....).[13]

#### **I.4.4 Les avantages de l'électrodéposition :**

Les avantages de l'électrodéposition sont :

- La production en une seule étape de pièces ayant des formes complexes répondant à des normes précises.
- Ce processus peut être utilisé aussi bien à l'échelle industrielle qu'à l'échelle artisanale.
- Le plan de base et les équipements pour la protection de certaines pièces précises n'est relativement pas cher.
- L'habilité de la production des produits recouverts par des couches très minces et sans porosité.

#### **I.4.5 Les problèmes rencontrés durant l'électrodéposition :**

Les problèmes qui limitent l'utilisation de cette méthode sont :

- Les tensions internes inter cristallines.
- La distribution non uniforme du métal.
- La faible vitesse de déposition.[12]

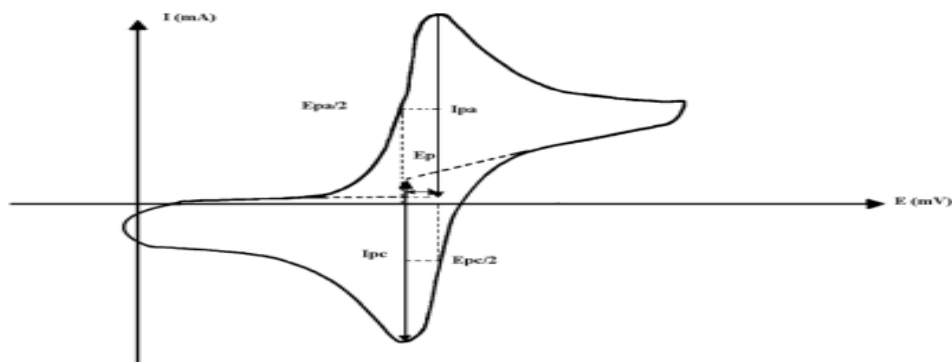
### **I.5 Méthodes d'électrodéposition**

Nous avons utilisons dans ce travail les techniques électrochimiques suivant :

#### **I.5.1 Voltammétrie cyclique :**

La voltampérométrie cyclique est une technique d'électro analyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés la voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe

Voltampérométrie ( voltampérogramme ) les courbes d'oxydation et de réduction. L'allure générale de tels voltampérogramme ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la FigureI.3.



**FigureI.3** : Allure générale de la courbe volta- métrique et ces grandeurs caractéristiques.[15]

Avec :

$I_{pa}$  ,  $I_{pc}$  : courants de pic anodique et cathodique.  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : potentiels de pic anodique et cathodique.

$E_{pa}/2$ ,  $E_{pc}/2$  :potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodique.  
 $\Delta E_p$  : différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .[14]

### I.5.2 Chronoampérométrie :

La Chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant on 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. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrel comme suit :

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

Où:

$i$  : densité du courant,  $n$  : nombre d'électrons échangés,  $F$  : constante de Faraday.

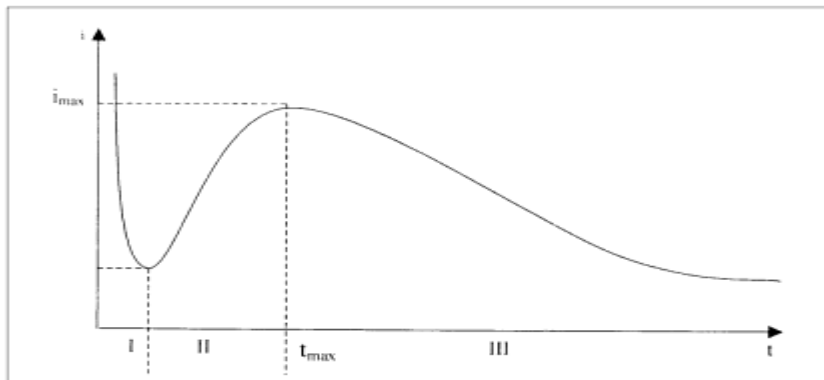
$D$ :coefficient de diffusion,  $C$ :concentration,  $t$  :temps.

Le schéma théorique figureI.4 de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

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

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

Zone III : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé.[15]



**Figure I.4 :** Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.[15]

### I.5.3 Chronopotentiométrie :

La chronopotentiométrie consiste à imposer un courant constant et à mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en fonction du temps. Le suivi du potentiel, encore appelé potentiel de circuit ouvert ou potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), en fonction du temps d'immersion est un cas particulier de la chronopotentiométrie et correspond à un courant nul. Cette technique donne ainsi des informations sur la passivation ou la dégradation d'une surface métallique.

Le suivi de  $E_{corr}$  permet généralement d'estimer le temps nécessaire pour atteindre un état d'équilibre ou un état stationnaire, cet état étant très important lors de l'utilisation de la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique. [16]

### I.5.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectrométrie électrochimique d'impédance (impédancemétrie) est une technique qui permet de caractériser plus finement les différentes réactions électrochimiques à la surface du métal qui se corrode. Il est ainsi possible de séparer, entre autres, les effets des courants impliqués dans la dissolution stationnaire du métal de ceux liés à des courants impliqués dans des modifications d'états de surface:

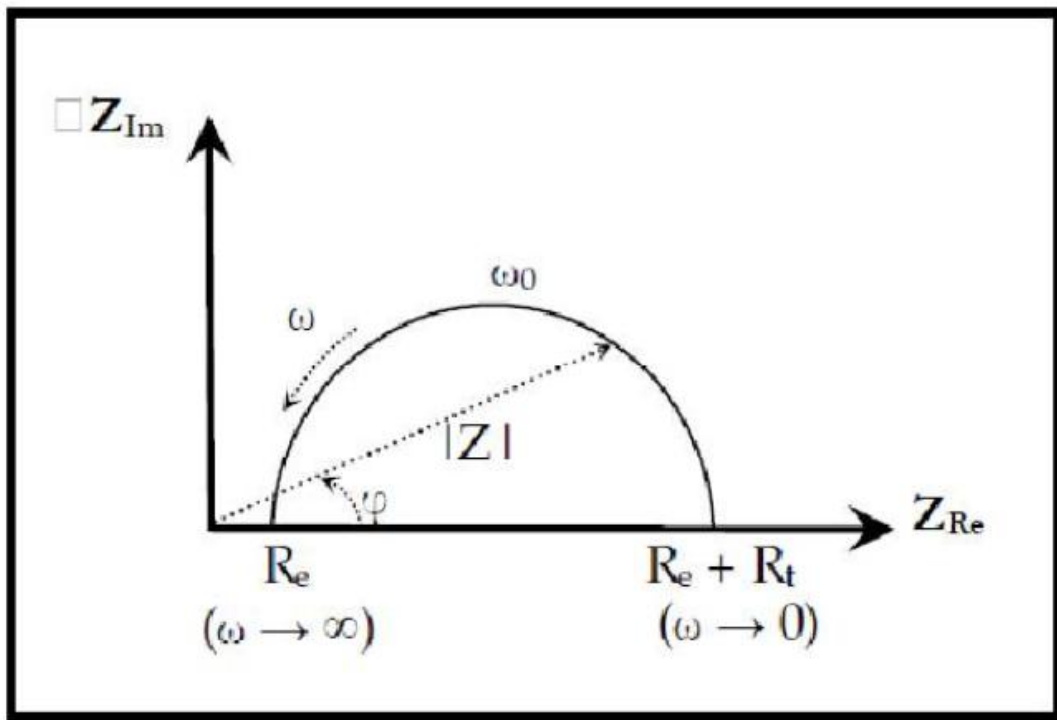
- soit dans le liquide (capacité de double couche au contact du métal) .
- soit sur le solide (adsorbats, croissance d'un film) .[17]

Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédancemétriques a été introduite en 1960 par Sluyters. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation. Une impédance  $Z(\omega)$  peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnées cartésiennes :

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

$Z(\text{Re})$  : partie réelle de l'impédance .

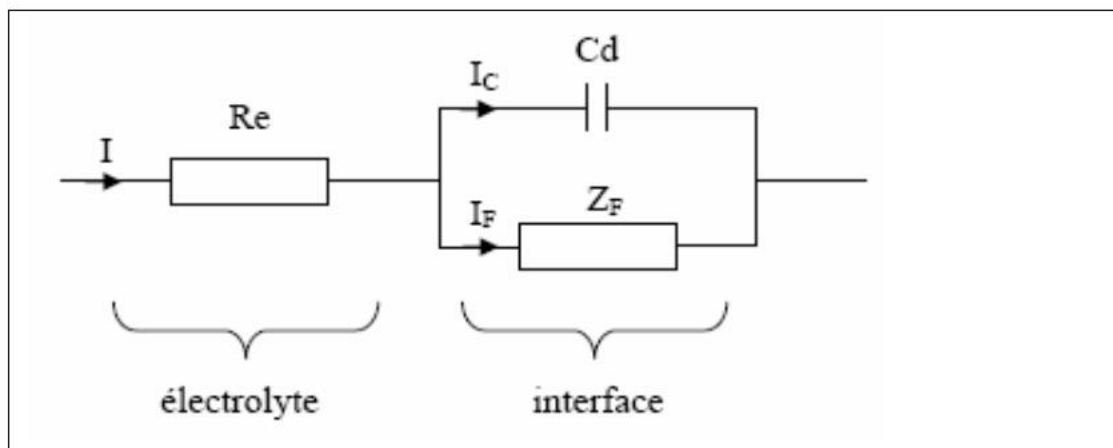
$Z(\text{Im})$  : partie imaginaire de l'impédance .



**Figure I.5 :** Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion). La flèche indique le sens des fréquences croissantes.[17]

D'où il découle deux types de tracé, le digramme de Nyquist et le diagramme de Bode. Il est clair que le courant était dû à un transport de charge qui donne un courant faradique  $IF$  et un courant capacitif  $IC$  dû à la variation de charges inter-faciales. En conséquence le circuit équivalent appelé aussi schéma de

Randles représenté par la Figure I.6, comporte une résistance en série simulant la résistance de l'électrolyte  $R_e$  et ainsi que  $C_d$  et  $Z_F$  qui simulent respectivement les impédances capacitives et faradiques de l'interface.[14]



**Figure I.6 :** Circuit équivalent d'un système électrochimique.[14]

La spectroscopie d'impédance comporte de nombreux avantages . Les plus importants sont :

- une habilité expérimentale à faire des mesures d'une grande précision .
- une capacité à traiter les réponses théoriques avec des caractéristiques de courant potentiel linéaire.[15]

## I.6 Méthodes de caractérisation

### I.6.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage MEB est une technique d'observation de la topographie des surfaces. En effet, un microscope électronique à balayage permet d'observer la topographie de la surface d'un échantillon solide, en donnant l'impression d'une vision en relief .Il permet également d'obtenir des informations analytiques, cristallographiques, magnétiques et électriques sur la surface observée.[18]

Le principe de fonctionnement du MEB repose sur l'interaction de rayonnements d'électrons (énergies de l'ordre de 0 à 30 keV) avec les atomes constituant le matériau à caractériser. Le faisceau d'électrons incident à la surface du matériau à caractériser peut traverser l'échantillon sans rencontrer d'obstacles, et être transmis sans perte d'énergie ni déviation; entrer en collision élastique avec les électrons des atomes de l'échantillon et être rétrodiffusés; transmettre une partie de son énergie (collision inélastique) et exciter des électrons du matériau qui peuvent alors être éjectés (électrons secondaires et électrons Auger), ou retourner à leur état fondamental en restituant l'énergie sous forme

de rayonnements électromagnétiques (Rayons X et lumière), ou de vibration thermique; être ralenti par interactions avec les noyaux atomiques et perdre une partie de son énergie sous forme de chaleur.[12]

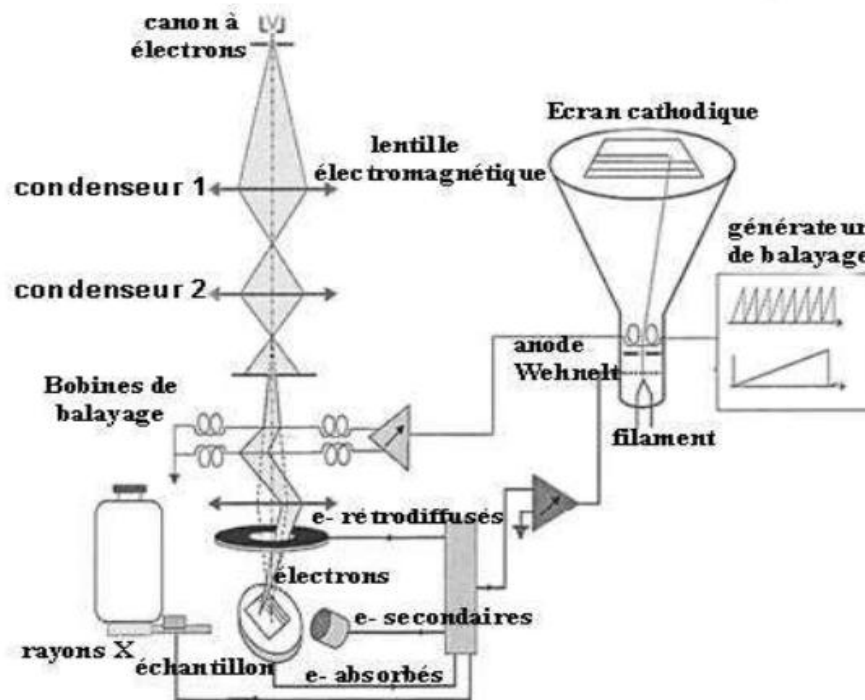


Figure I.7 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.[11]

## I.7 Propriétés des matériaux

### I.7.1 Propriétés de cuivre :

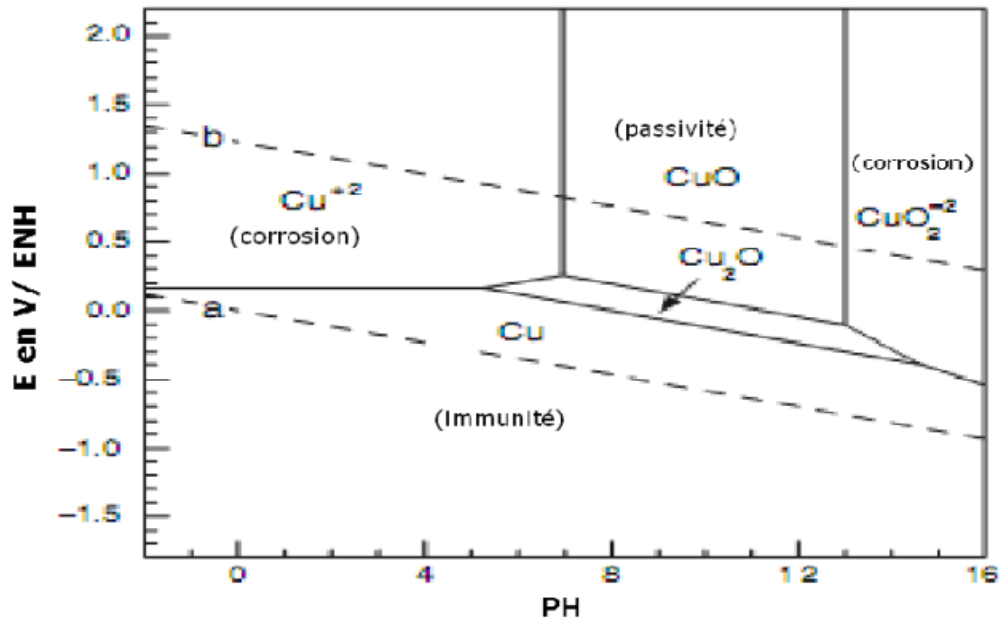
Le cuivre est un métal naturellement présent dans la croûte terrestre et essentiel au développement de la vie. C'est le plus ancien métal de l'humanité.[20]

Le cuivre est le plus vieux métal au monde, c'est le deuxième métal non-ferreux employé industriellement, derrière l'aluminium, pour ses propriétés remarquables.[2]

Le cuivre est un métal malléable et ductile, et présente sur ses surfaces fraîches une teinte rosée à pêche, excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité, très peu altéré dans ses propriétés fonctionnelles par l'exposition à l'air sec. Il existe dans la croûte terrestre avec une concentration d'environ **50mg /Kg**.

Les principaux minerais du cuivre sont : soit des sulfures, comme la covellite (**CuS**), le chalcocite (**Cu<sub>2</sub>S**), la chalcopyrite (**CuFeS<sub>2</sub>**) et la bornite (**Cu<sub>3</sub>FS<sub>3</sub>**), soit des oxydes, comme la malachite [**Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>**], la chrysocolle (**CuSiO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O**) et la chalcantithe(**CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O**).

Les métaux non ferreux les plus utilisés pour former des alliages du cuivre sont : le zinc (laiton), l'étain (bronze), le nickel (maillechort), l'aluminium, l'or, le plomb, le cadmium, le chrome, le béryllium et le silicium.[17]



**Figure I.8:** Diagramme de Pourbaix pour le cuivre à 25 °C. Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau.[20]

### I.7.2 Propriétés de bismuth :

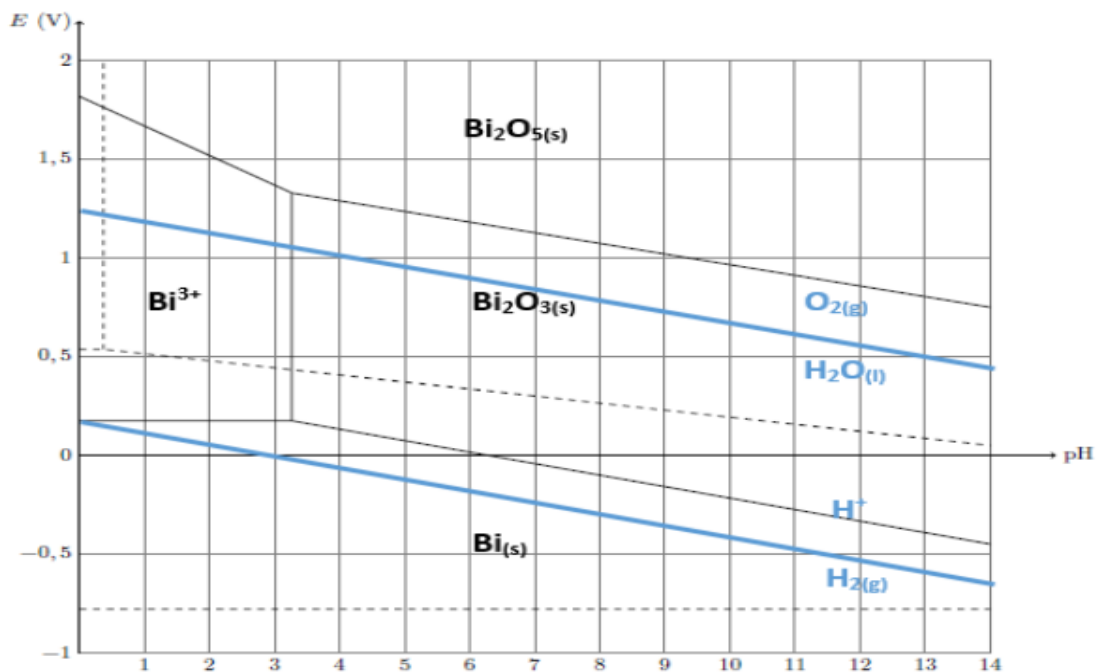
Le bismuth a longtemps été confondu avec d'autres métaux comme l'étain ou le plomb. En 1753, Claude Geoffroy le Jeune l'a identifié et séparé du plomb.

Le bismuth est un métal blanc, cristallin et fragile avec une teinte rosâtre. Le bismuth est le plus diamagnétique de tous les métaux, et la conductivité thermique est inférieure à n'importe quel autre métal excepté le mercure. Il a une résistance électrique élevée, et a l'effet de Hall le plus élevé par rapport aux autres métaux (c'est-à-dire, la plus grande augmentation de la résistance électrique une fois placé dans un champ magnétique).

Le métal de bismuth est employé dans la fabrication de soudures de fonte et dans les alliages de fusibles comme dans les projectiles pour oiseaux et les platines pour pêcheur avec une basse toxicité. Certains composés de bismuth sont également fabriqués et employés en pharmacutique.

Le métal bismuth n'est pas considéré toxique et ne constitue pas une menace minimum à l'environnement. Les composés du bismuth ont généralement une solubilité très basse mais ils

devraient être manipulés avec soin, car il y a seulement une information limitée sur leurs effets pour l'environnement.[21],[22].



**Figure I.9:** Diagramme de Pourbaix pour le bismuth.

**Tableau I.1 :** Propriété physico-chimique des métaux utilisés

	<b>Cu</b>	<b>Bi</b>
Numéro atomique	29	83
Masse atomique	63.55	208.98
Configuration électronique externe	$3d^9 4s^2$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Rayon atomique( $\text{Å}$ )	1.17	1.52
Point de fusion (K)	1356	544.55
Point d'ébullition (K)	2856	1837.15
Structure	Cubique à face centré	Rhomboédrique
Valences	+1,+2	+3,+5
$E^\circ M_{n+}/M$ (V/ENH)	+0.34	+0.32

## **Partie II : Expérimental**

Cette partie est consacrée à la description des matériaux , des dispositifs et des différentes techniques utilisés , au cours de ce travail , pour l'élaboration et la caractérisation électrochimique des dépôts de cuivre , bismuth et l'alliage Cu-Bi , obtenus par voie électrochimique .

### **II.1 Condition expérimentales**

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

Lors de ce travail , nous avons utilisé un substrat d'acier X70 , les échantillons ont des surfaces  $0.785 \text{ cm}^2$  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 attaquée par les acides et les bases . Sur l'une des 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 .

##### **b) Préparation de surface de substrat :**

Pour obtenir une bonne expérience , il faut faire un polissage mécanique le polissage mécanique consiste à frotter l'échantillon successivement sur des abrasifs de différentes granulométries : P600 , P1200, P2000. Pour éviter un échauffement de l'échantillon lors de son polissage sur l'abrasif , on le lubrifie avec de l'eau .

Ce traitement permet d'obtenir une surface plane et brillante , est dit ( poli miroir ) .



**Figure II.1:** Image de polisseur à disque (FORCIPOL.2V).

Avant le commencer les manipulation , les surface sont dégraissés et nettoyée de leurs impuretés dans l'acétone , enfin les échantillon sont laver à l'eau distillée .

## II.1.2 Electrolytes

a) source des cations  $\text{Cu}^{2+}$  ,  $\text{Bi}^{3+}$  :

**Tableau II.1:** Composition de bain d'électrodéposition

Les compositions	Nitrate de cuivre hydrate	Nitrate de bismuth hydrate
Les formules chimiques	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
La masse molaire ( g /mol)	232.59	485.0715
Les concentrations [M]	0.05	0.05

b) Bain d'électrodéposition de cuivre et bismuth :

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

**b.1** Bain d'électrodéposition de cuivre :

- ✓ Nitrate de cuivre hydrate  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  : (232.59g /mol).
- ✓ Éthylène de glycol (Et-gel) ,  $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$  : 2.5ml dans 100 ml ( 62.0678g/mol).
- ✓ Eau distillée 100 ml.
- ✓ pH =2.

**b.2** Bain d'électrodéposition de bismuth :

- ✓ Nitrate de bismuth hydrate  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  : (485.0715 g /mol ).

- ✓ Éthylène de glycol (Et-gel) , ( $C_2H_6O_2$ ) : 2.5ml ( 62.0678g/mol).
- ✓ Eau distillée 100 ml.
- ✓ pH =2

### b.3 Bain d'électrodéposition d'alliage (Cu-Bi) :

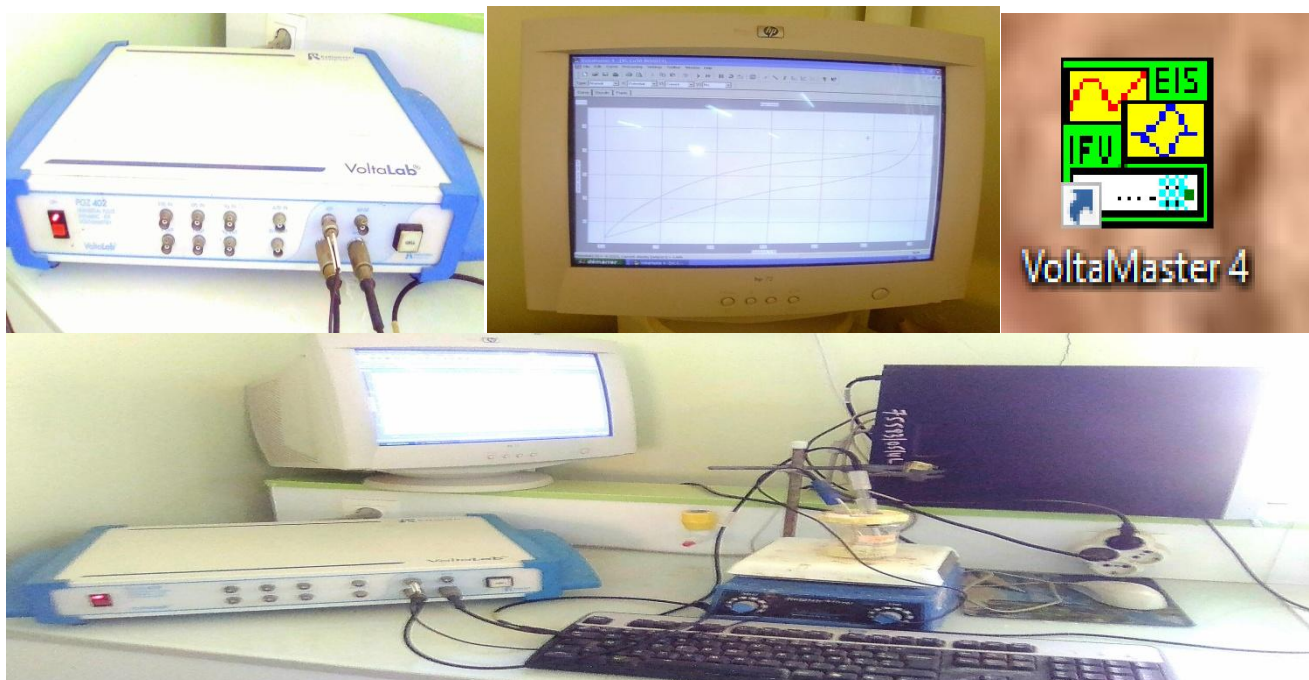
**Tableau II.2 :** Composition de bain des alliages.

Solution (1)		Solution (2)		Solution (3)	
Cu	Bi	Cu	Bi	Cu	Bi
25 ml	75 ml	50 ml	50 ml	75 ml	25 ml

### II.1.3 Montage et appareillage électrochimique :

L'ensemble de nos expérimentation électrochimique ont été réalisées à laide d'un Voltalab PGZ 402 piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel VoltaMaster4 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.2 :**Dispositif expérimental ( la cellule et la potentiostat ).

## II.1.4 cellule électrochimique

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

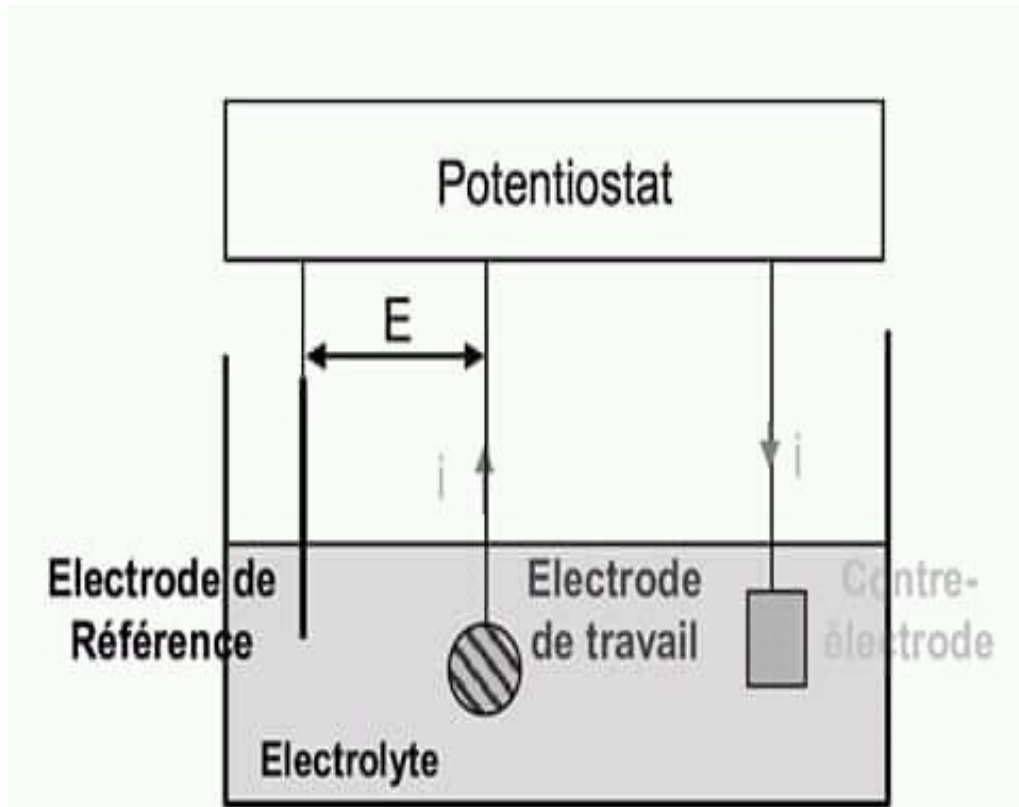


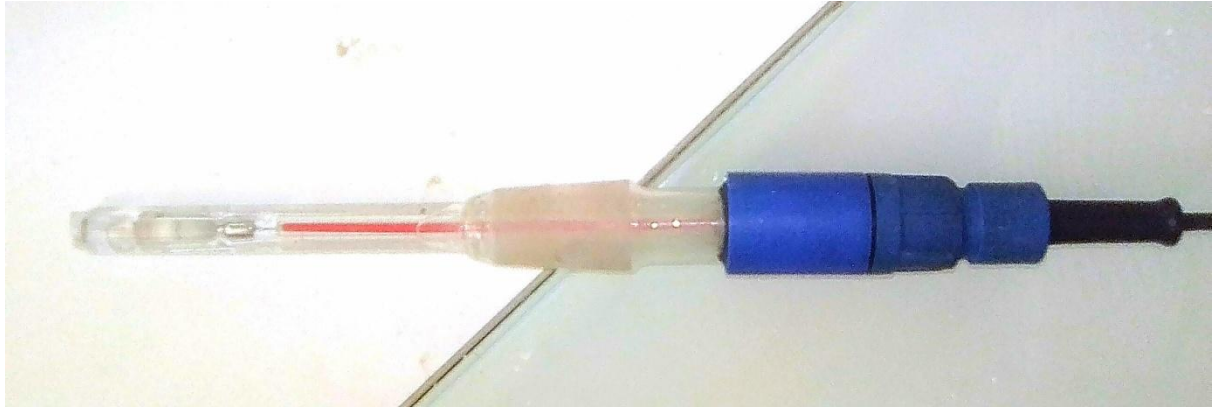
Figure II.3 : Cellule électrochimique.

### a) Electrode de référence (ER) :

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

Pour nos essais électrochimiques on a utilisé une électrode au calomel saturé (ECS).

- L'électrode (ECS :Hg /Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ KCl) à 25°c (+0.244V/ENH).

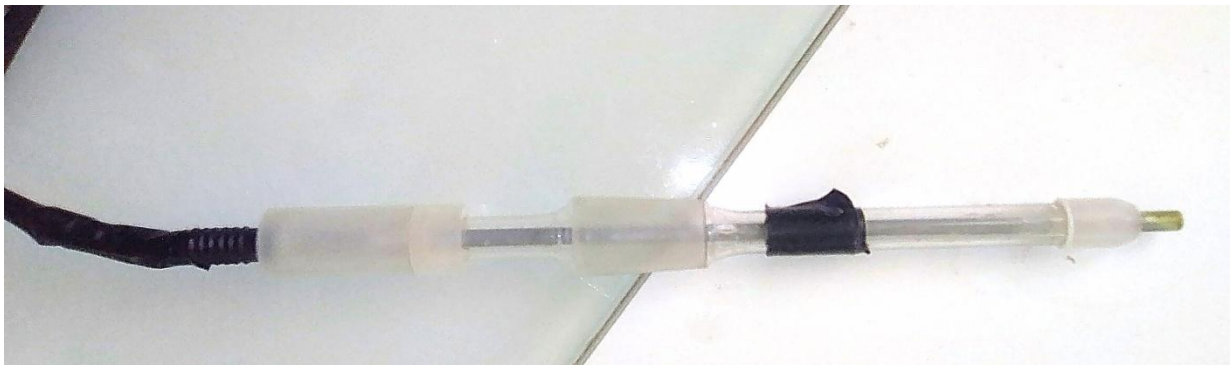


**Figure II.4 :**Electrode de référence.

**b) Electrode auxiliaire ou (contre électrode CE) :**

Le type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est un cylindre de platine de surface  $1\text{cm}^2$ .

L'électrode auxiliaire est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant .



**Figure II.5:** Electrode d'auxiliaire .

**c) Electrode de travail :**

C'est un barreau d'acier (X70) de section  $0.785\text{cm}^2$  . Elle représente la surface d'étude ou les dépôts dont on veut connaître les caractéristiques sont effectués.



**Figure II.6:** Electrode de travail.

## II.2 Techniques d'électrodépositions utilisées

Les principales techniques électrochimiques utilisées pour l'élaboration des dépôts métallique ou d'alliage métalliques sur le substrat sont la voltammétrie cyclique et la chronopotentiométrie.

### II.2.1 Voltammétrie cyclique :

#### a) Voltammétrie cyclique de cuivre :

Nous avons étudié le dépôt de cuivre sur un substrat de l'acier ( X70) a partir du bain de solution ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  + Et-gel ) , par voltammétrie cyclique tracé avec une vitesse de balayage est égale 50mV/S dans un domaine de potentiel compris entre [0 mV et -1200 mV].

#### b) Voltammétrie cyclique de bismuth :

Nous avons étudié le dépôt de bismuth sur un substrat de l'acier ( X70) a partir du bain de solution ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  + Et-gel ) , par voltammétrie cyclique tracé avec une vitesse de balayage est égale 50 mV/S dans un domaine de potentiel compris entre [ 0 mV et -1200 mV ].

### II.2.2 Chronopotentiométrie :

Nous avons choisir les meilleurs paramètres a partir les résultats de courbes des voltammétrie ( le potentiel à applique et le temps nécessaire ) qui nous permettent la formation de dépôt de bonne qualité.

### a) Chronopotentiométrie de cuivre :

La chronopotentiométrie de cuivre (Cu), sont obtenues à partir des électrolytes de nitrate de cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) + 2.5 ml éthylène glycol (Et-gel ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ )), et le pH= 2, tracé la courbe à densité de courant égale  $-14\mu\text{A}/\text{cm}^2$  et pendant  $t= 1\text{min}$  sur une électrode d'acier de surface  $0.785\text{ cm}^2$ .

### b) Chronopotentiométrie de bismuth :

La chronopotentiométrie de bismuth (Bi), sont obtenues à partir des électrolytes de nitrate de bismuth ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ) + 2.5 ml éthylène glycol (Et-gel ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ )), et le pH=2, tracé la courbe à densité de courant égale  $-15.03\mu\text{A}/\text{cm}^2$  et pendant  $t= 1\text{min}$  sur une électrode d'acier de surface  $0.785\text{ cm}^2$ .

## II.2.3 Caractérisations électrochimiques par (SIE) :

### Condition expérimental :

Dans la réalisation des essais de cette recherche, un certain nombre des conditions ont été pris pour l'étude Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), il s'agit de :

- solution de chlorure de sodium NaCl 3% (30g/l teneur moyenne en sel de l'eau de mer) .
  - La température des essais est celle du milieu ambiant.
  - pH=4
  - le polissage avec un papier abrasif, « poli miroir ».
  - le rinçage avec l'acétone et à l'eau distillée avant chaque essai .
  - le volume de la solution étudiée est de 150 ml (introduit ce volume dans un bécher).

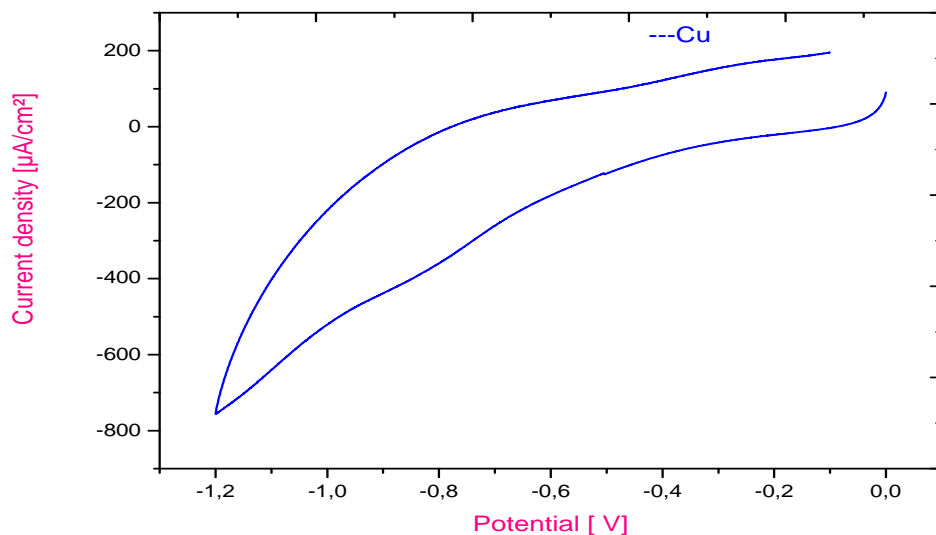
## II.3 Résultats et discussion

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

### II.3.1 Electrodeposition du cuivre

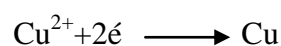
#### a) voltammétrie cyclique de Cu :

les courbe de voltammétrie cyclique de Cu , sont obtenues à partir des électrolytes de nitrate de cuivre hydrate  $[(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \text{ 100ml}) + 2.5\text{ml de (Et-gel)}]$  et le  $\text{pH}=2$ , trace la courbe avec une vitesse de balayage  $50\text{mV/S}$  dans le domaine de potentiel  $[0 \text{ mV et } -1200 \text{ mV}]$  sur une électrode d'acier de section  $0.785\text{cm}^2$ .



**Figure II. 7:** Voltampérogramme de l'acier dans le milieu nitrate de cuivre.

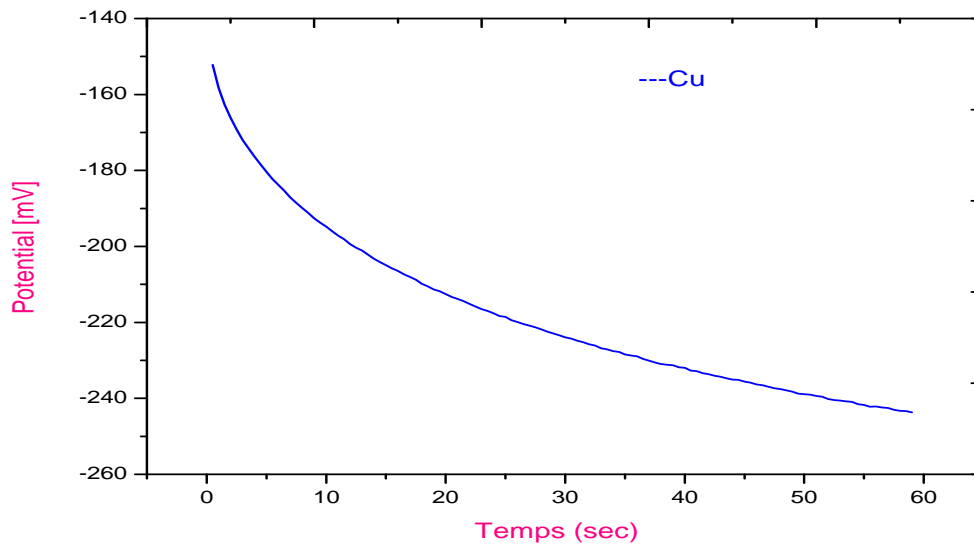
On observe présence deux pics et épaulement sur le voltammétrie cyclique à  $-100 \text{ mV/ECS}$  et  $-800\text{mV/ECS}$  . La réaction électrochimique de la réduction correspondant aux pic cathodique  $-100\text{mV/ECS}$ :



#### b) Chronopotentiometrique de Cu:

Selon les résultats du voltammétrie cyclique (précédant ), nous avons pu choisis le courant à applique pour déposer le dépôt de cuivre avec une bonne adhérence.

La figure suivante présente la chronopotentiométrie de Cu, obtenue à partir de l'électrolyte précédant de [  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  ] + 2.5ml (Et-gel), et le pH=2, tracé la courbe à densité de courant égale  $-14\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant  $t=1\text{min}$  sur une électrode d'acier de section  $0.785\text{cm}^2$ .



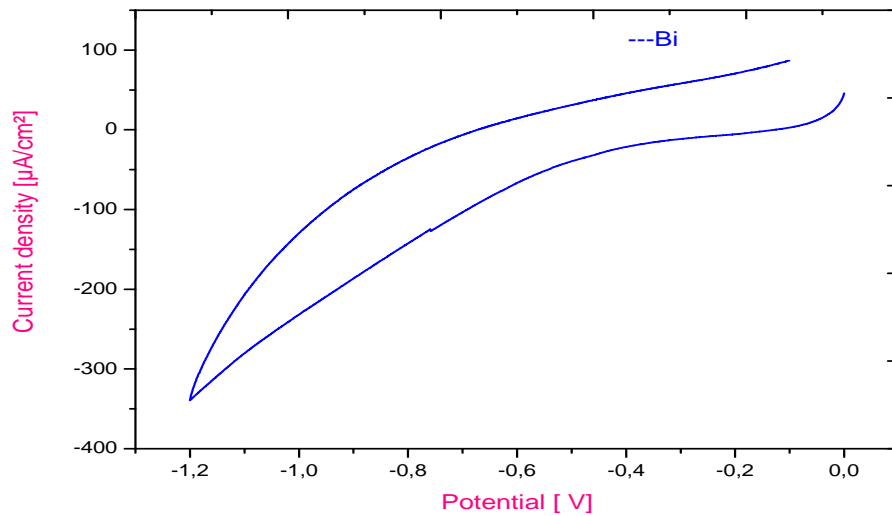
**Figure II.8 :** Chronopotentiométrie de l'acier d'une solution nitrate de cuivre .

L'allure de la courbe montre réellement une réaction de réduction puisque le potentiel devient de plus en plus cathodique au cours de temps, cette courbe peut être en deux parties. La première partie montre que la vitesse du dépôt est rapide, après la formation de l'interface Cu, la courbe diminue jusqu'à -240mV est stabilisée qui indique l'état d'équilibre de dépôt.

### II.3.2 Electrodeposition du bismuth

#### a) Voltammétrie cyclique de Bi :

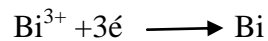
Les courbes voltammétrie cyclique de Bi, sont obtenues à partir des électrolytes de nitrate de bismuth hydrate [  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  100ml ) + 2.5ml (Et-gel)] et le pH=2, tracé la courbe avec une vitesse de balayage égale 50mV/S dans le domaine de potentiel [0 mV et -1200 mV] sur une électrode d'acier de section  $0.785\text{cm}^2$ .



**Figure II.9:** Voltampérogramme de l'acier dans le milieu nitrate de bismuth.

On observe présence un pic et épaulement sur le voltammétrie cyclique à -100mV/ECS.

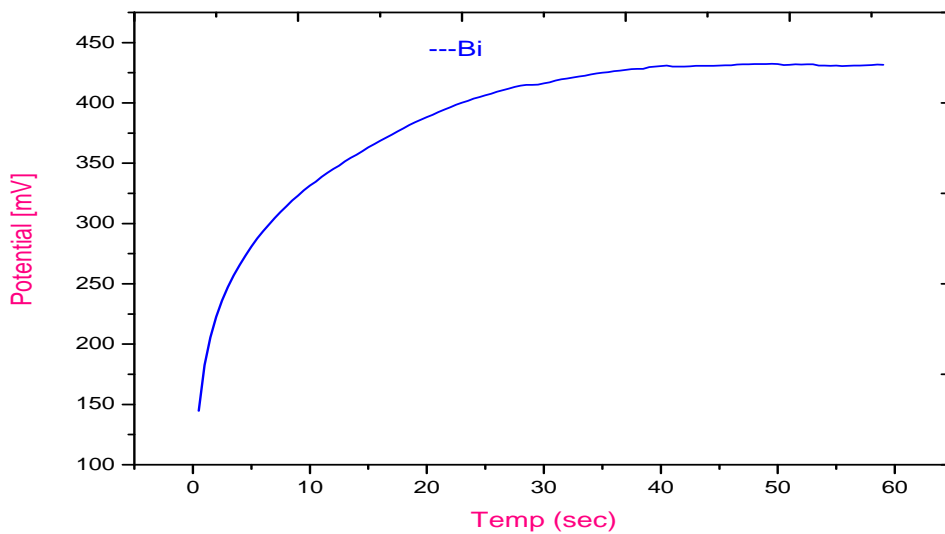
La réaction électrochimique de la réduction correspondant aux pics cathodique est suivante :



#### b) Chronopotentiometrique de Bi :

Selon les résultats du voltammétrie cyclique ( précédant ) , nous avons pu choisit le courant à appliquer pour déposer le dépôt de bismuth avec une bonne adhérence.

La figure suivant présente le chronopotentiometrie de Bi, sont obtenues à partir des électrolytes précédant de [  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  ] + 2.5ml ( Et-gel ) et le pH= 2 , tracé la courbe à densité de courant égale  $15.03 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  , pendant  $t=1\text{min}$  sur une électrode d'acier de section  $0.785\text{cm}^2$ .



**Figure II.10:** Chronopotentiometrie de l'acier d'une solution nitrate de bismuth.

L'allure de la courbe montre réellement une réaction de réduction ,cette courbe peut être subdivisée en deux partie . La première partie montre que le vitesse du dépôt est rapide , après la formation de l'interface Bi, la courbe augmente jusqu'à 425mV/ECS est stabilisée qui indique l'état d'équilibre de dépôt.

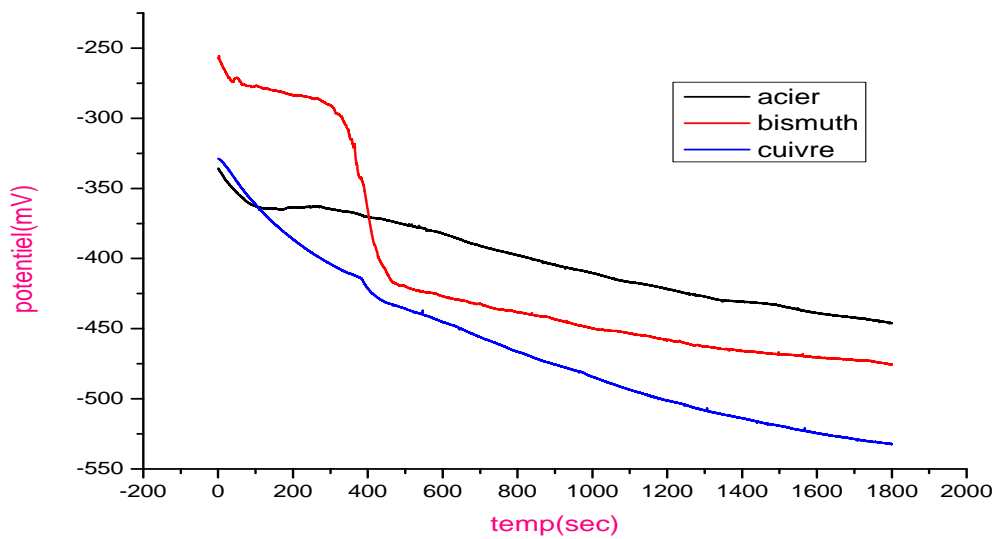
### II.3.3 Caractérisation électrochimique (acierX70, cuivre , bismuth)

#### a) Potentiel libre ( $E_{\text{libre}}$ ) :

Cette figure présentée le potentiel libre de Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) de l'acier (Fe), Cu ,et Bi .

Potentiel de déposition libre des trois métaux dans un domaine de la fréquence entre 100KHz &10mHz à une amplitude de 10mV.

- Le potentiel de l'acier -337.1mV à -445.3mV .
- Le potentiel de revêtement de cuivre -328.2mV à -530 mV .
- Le potentiel de revêtement de bismuth -255.9mV à -472mV .

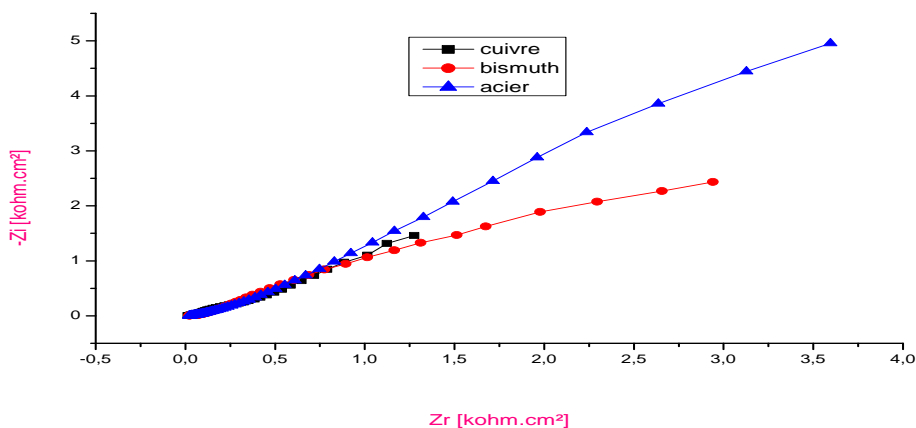


**Figure II.11:** Potentiels libres des systèmes Acier X70,Cu/ acierX70,Bi/acierX70 dans un milieu 3% NaCl à pH=4.

Dans les trois cas le potentiel libre diminue avec le temps d'immersion et se stabilise à une valeur proche au potentiel de fer qui suggère que les revêtements ne sont pas stables dans le milieu corrosif choisi. Dans la solution de chlorure, l'enrichissement local en ions chlorure au cours de la dissolution affecte probablement la passivité de la phase riche en cuivre et bismuth, conduisant à une couche de passivation. C'est la raison pour laquelle le potentiel libre après polarisation se stabilise à une valeur plus négative, correspondant à l'activation de l'acier. Cette évolution du potentiel cathodique, très probablement liée à la réduction de l'oxygène, suggère que la surface a été modifiée chimiquement avec le temps[23].

#### **b) Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :**

Le diagramme d'impédance ,obtenu à partir des électrolytes du chlorure de sodium NaCl 3 % (30g/l) et le pH=4.On remarque une seul boucle capacitive caractéristique d'un processus de transfert de charge dans chaque cas .Les diagrammes d'impédances ont été tracés au potentiel free dans le plan complexe  $-Im(Z)$  en fonction de  $Re(Z)$  d'une gamme de fréquence allant de 100KHz jusqu'à 10 mHz à une amplitude de 10 mV.



**Figure II.12 :** Digramme d'impédance en représentation de Nyquist d'une électrode d'acier en milieu NaCl 3%.

Les diagrammes d'impédance comportent une boucle haute fréquence et une ligne droite dans la région basse fréquence, qui sont respectivement caractéristiques de processus de transfert d'électrons (transfert de charge) et de processus de transfert de masse (limites diffusionnelles). Les demi-cercles commencent tous à partir du même point. Cela signifie que la résistance de l'électrolyte reste inchangée. Cependant, le diamètre du demi-cercle de revêtement de bismuth est plus grand que le revêtement de cuivre et l'acier sans revêtement

**Tableau II.3 :** Valeurs de  $R_1$ ,  $R_2$ (acierX70 ,Cu,Bi) du diagramme d'impédance.

Les compositions	$R_s$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_p$ (Kohm.cm <sup>2</sup> )
Acier X70	105.5	3.979
Cuivre	3.1	1.187
Bismuth	56.40	13.35

Le diagramme nous permet d'estimer les valeurs des différentes résistances de notre système électrochimique. Dans chaque cas, on observe la présence d'une seule boucle, de ces boucles capacitives qui représentent la résistance de transfert de charge. On observe que la résistance de polarisation :

- L'acier X70 est **3.979KΩ.cm<sup>2</sup>**.
- Le cuivre est **1.187KΩ.cm<sup>2</sup>**.
- Le bismuth est **13.35KΩ.cm<sup>2</sup>**.

La résistance la plus élevée a été observée pour le bismuth.

## II.3.4 Electrodeposition d'alliage Cu-Bi

### II.3.4.1 Voltammétrie cyclique d'alliages

La figure représente le voltammétrie cyclique de Cu-Bi ,des trois alliages , le première alliage de 25ml de cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) +75ml de bismuth ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ), le deuxième de 50ml de cuivre +50ml de bismuth, le troisième 75ml de cuivre +25ml de bismuth . et 2.5ml de Ethylène glycol (Et-gel) dans chaque essai et le pH=2, tracé la courbe avec une vitesse de balayage égale 50mV/S dans le domaine de potentiel [0 mV à -1200 mV] sur une électrode d'acier de section  $0.785\text{cm}^2$ .

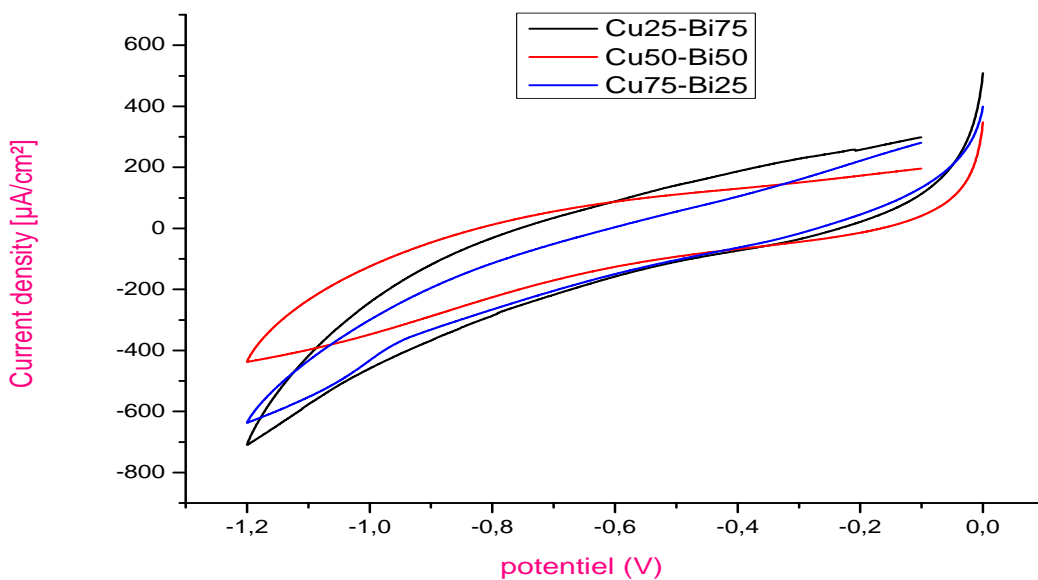
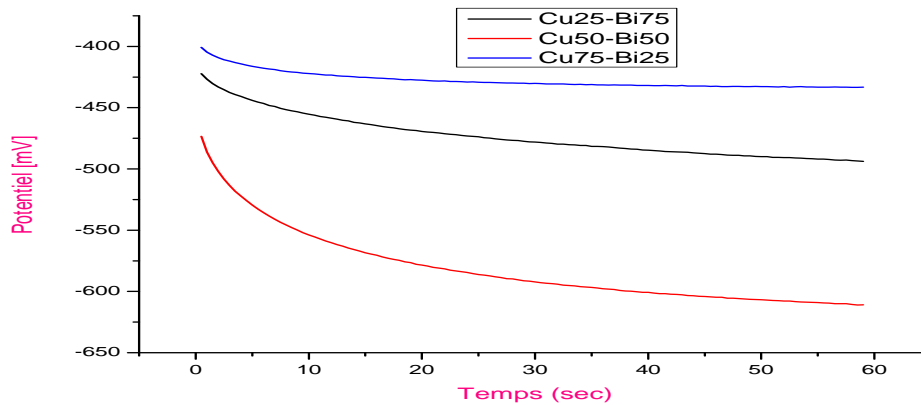


Figure II.13 : Voltammogramme d'alliages (Cu-Bi).

Le Voltammogramme enregistré la présence d'un épaulement cathodique dans chaque cas .On remarqué que l'allure des courbes j'ai pris l'allure de Voltammogramme de cuivre et le bismuth , ce que indique que l'effet de cuivre et le bismuth dans ces alliages .

### II.3.4.2 chronopotentiométrie d'alliages

Selon les résultats de Voltammétrie cyclique précédent , nous avons choisir les meilleurs paramètre électrochimique qui nous permettent la formation des dépôts d'alliages (Cu-Bi) sur l'électrode d'acier X70.Nous avons appliquée la densité de courant est égale  $-16\mu\text{A}/\text{cm}^2$  et pH=2, pendant le temps  $t=1\text{min}$ .



**Figure II.14 :** Chronopotentiométrie des alliages (Cu-Bi).

La chronopotentiométrie montre l'évolution de potentiel en fonction du temps de déposition à partir d'un mélange de deux solutions de cuivre et de bismuth .

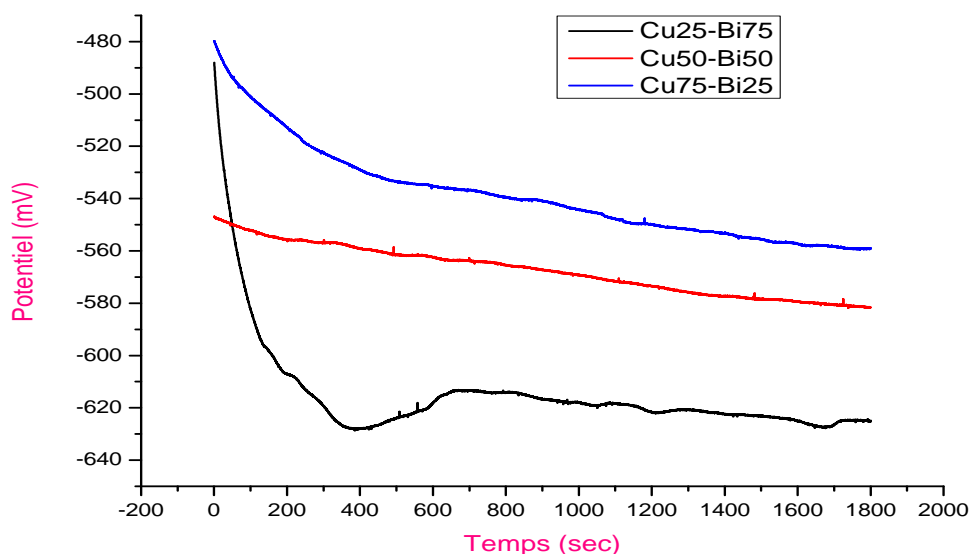
Le courant est constant , lorsque l'électrodéposition du (Cu-Bi) s'effectue dans les pores , puis augmente lorsque le dépôt recouvre totalement la surface de substrat.

### II.3.5 Caractérisation électrochimiques d'alliages (Cu-Bi)

#### II.3.5.1 Potentiel libre de SIE :

La figure suivante présente le potentiel libre de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) d'alliage (Cu -Bi) .

Les potentiels libres des trois alliages dans un domaine de la fréquence entre 100KHz et 10mHz à une amplitude 10mV.

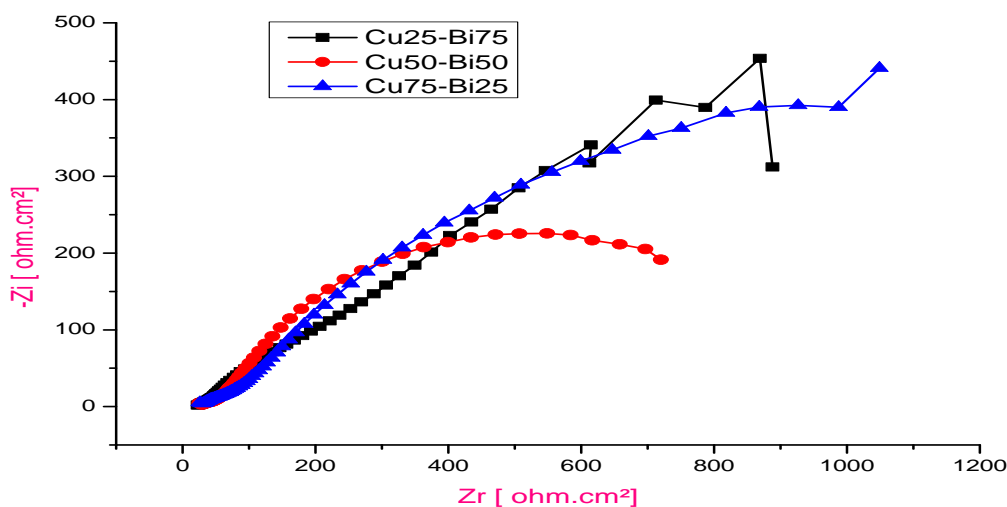


**Figure II. 15:** Potentiels libres de revêtements d'alliages (Cu-Bi).

Pour les trois systèmes le potentiel diminue est stabilise a partir 1700s à des valeurs inversement proportionnel avec le volume de la solution Bi.

### II.3.5.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) d'alliages :

Les mesures d'impédance présentées dans cette partie sont réalisées, pour une électrolyse de chlorure de sodium 3 % (30g/l) , avec pH=4 . on remarque une seule boucle capacitive caractéristique d'un processus de transfert de charge dans chaque cas .



**Figure II. 16:** Diagramme d'impédance sur le plan de Nyquist pour les trois systèmes en milieu NaCl 3%.

Les valeurs de  $R_1, R_2$  du diagramme d'impédance dans le tableau suivant :

**Tableau II. 4:** Valeurs de  $R_1, R_2$  d'alliages (Cu-Bi) du diagramme d'impédance.

Les compositions	$R_s$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_p$ (Kohm.cm <sup>2</sup> )
25ml de Cu + 75ml de Bi	46.32	1.522
50ml de Cu + 50ml de Bi	39.21	0.959
75ml de Cu + 25ml de Bi	41.81	2.190

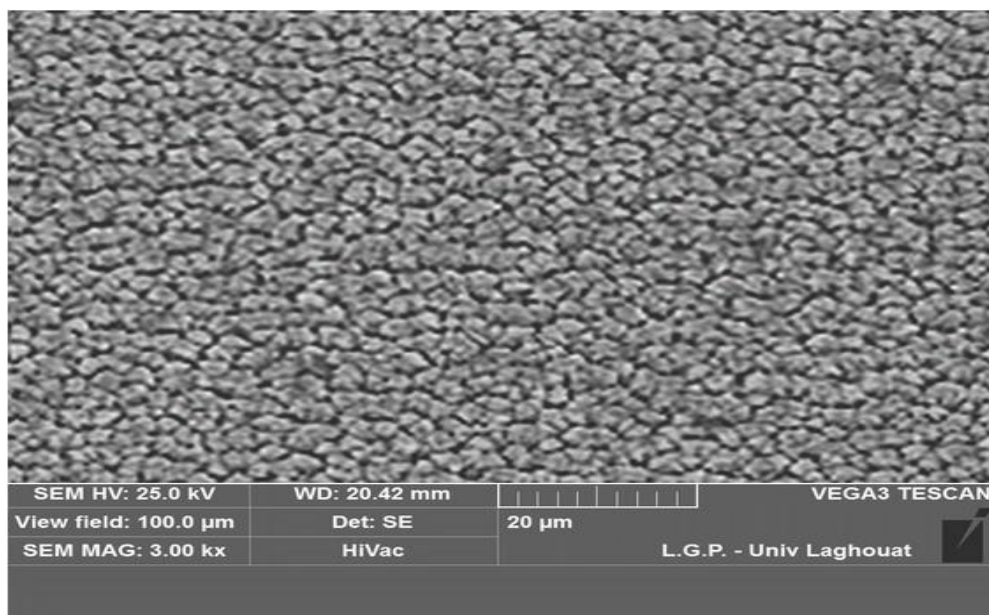
L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) des dépôts électrochimique à été menée dans un système électrochimique à trois électrode dans un solution de chlorure de sodium à pH=4.

Potentiel de déposition libre de l'alliages (Cu-Bi) dans un domaine de la fréquence entre 100KHz et 10mHz à une amplitude de 10mV.

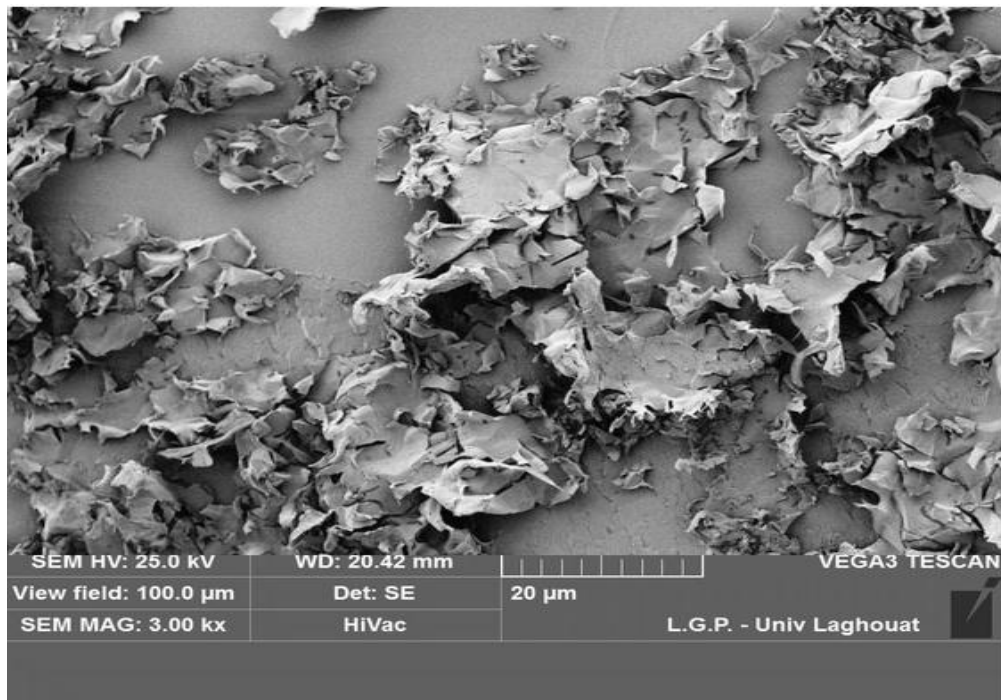
Dans le trois cas , le dépôt est immergé dans solution de NaCl (3%) , les spectres d'impédance sont représentés sur la figureII.16 , qui montre la présence d'un seule boucle dans chaque cas , cette boucle capacitive est exprimer le processus de transfert de charges électroniques sur une surface .

D'après les paramètres d'impédance électrochimique on constate que le résistance de polarisation est varié selon le système ; la résistance la plus élevée a été observé pour le système « 75ml de Cu + 25ml de bismuth » ce dépôt est plus résistant.

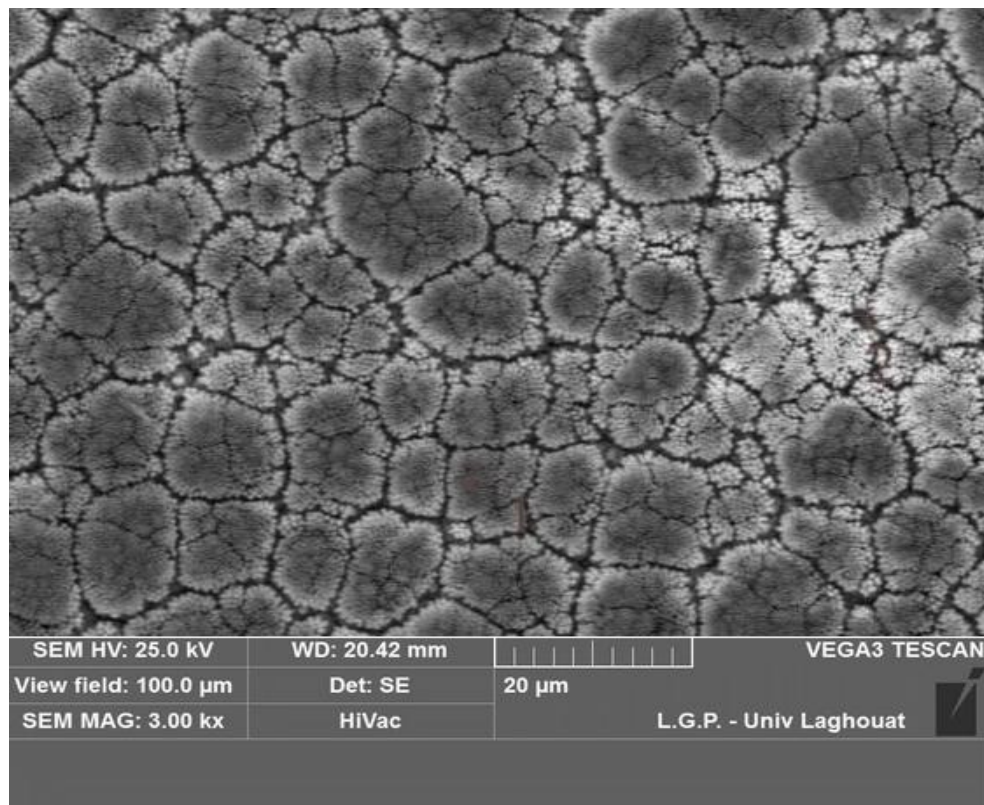
### II.3.6 Caractérisation par MEB :



**Figure II.17 :** Image de MEB de revêtement Bismuth.



**Figure II.18 :** Image de MEB de revêtement Cuivre.



**Figure II.19 :** Image de MEB de revêtement Alliage Bi-Cu 50 -50.

Les caractéristiques morphologiques des surfaces de l'acier X70 revêtues ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) comme la montre les figures : figure II.17 et figure II.18 et figure II.19 D'après les images obtenues au MEB nous pouvons constater que :

Le revêtement de bismuth déposé se répartit uniformément sur le substrat de l'acier. Par contre le cuivre se déposé sur certains sites de la surface d'une manière aléatoire et des parties du substrat se reste nues.

Le revêtement de l'alliage bismuth-cuivre de rapport 50 :50 est un peu uniforme avec la présence des fissures à l'échelle micrométrique.

## Conclusion générale

Le travail effectué dans le cadre de ce mémoire de master, consiste à étudier les conditions expérimentales permettant l'élaboration des alliages électrolytiques de type Cu-Bi.

Les techniques utilisées sont : voltammétrie cyclique, chronopotentiométrie pour l'élaboration et pour la caractérisation nous avons utilisé la spectroscopie d'impédance électrochimique, et la spectroscopie électronique à balayage.

Les images de MEB montrent que le revêtement de bismuth déposé se répartit uniformément sur le substrat de l'acier et par contre le revêtement de l'alliage Cu50-Bi50 est un peu uniforme avec la présence des fissures à l'échelle micrométrique la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  dans le bain d'électrolyte influe de façon significative sur la morphologie de l'alliage Cu-Bi.

Les résultats de SIE montrent que la résistance la plus élevée a été observé pour le bismuth et le système « 75ml de Cu + 25ml de bismuth » donc ce dépôt est le plus résistant dans le milieu corrosif choisi. Les diagrammes d'impédance indiquent une augmentation significative de la résistance de transfert de charge  $R_t$  vis-à-vis avec la décroissance de la concentration de cuivre dans l'alliage Cu-Bi.

## Référence bibliographie

- [1] :A.BENAISSA , «L'effet de densité du courant sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Zinc-Cobalt »,Mémoire de Master , Université Mohamed Khider –Biskra, (2015).
- [2] :M.ZAROOUR ,«Elaboration et caractérisation des dépôts composites Cu-WC électrodéposés »,Mémoire de Master, Université Mohamed Kheider-Biskra,(2016).
- [3]:M.FRAGNET,M.C.BINET,M.AL.MILLAN,M.D.ANDRE, et M.G.MAIRE :Equipements latéraux des ponts protection contre la corrosion , collection du Guide technique GC novembre (1996).
- [4] : I. AZOULAY « Corrosion des aciers a long terme ,propriétés physicochimiques des hydroxydes ferreux », Thèse pour l'obtention du grade de Docteur ,Université de Rochelle , (2013).
- [5] : L. SCIDONE, C. BOULANGER, J.M. LECUIRE ET S. DILIBERTO « Élaboration de films minces de tellure de bismuth par voie chimique » Laboratoire d'Électrochimie des Matériaux UMR CNRS 7555, Université de Metz,France, (2004) .
- [6] : M.DEGREZ et R.WINAND « Détermination des paramètres cinétiques de l'électrodéposition du cuivre a haut densité de courant, cas des solutions sulfuriques sans inhibiteur » , Université libre de Bruxelles , service métallurgie électrochimie , (1983),Vol29.
- [7] : L. SCIDONE, S. DILIBERTO, N. STEIN, C. BOULANGER, J.M. LECUIRE « Electroless method for Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> film deposition » Laboratoire d'Electrochimie des Materiaux, UMR CNRS 7555Université Paul Verlaine-Metz, France , (2004).
- [8] : YU. P. PERELYGIN, S. YU. KIREEV, AND A. YU. KIREEV « Electrodeposition of bismuth from acid lactate electrolyte» penza state University, Penza, Russia , (2006).
- [9] : SEE LENG TAY<sup>1,2</sup>, XIAOJIN WEI<sup>1</sup>, WEIWEI CHEN<sup>3</sup>, CAIZHEN YAO<sup>1</sup>,WEI GAO<sup>1</sup> «Microstructures and properties of electrodeposited Cu-Bi composite coatings» int. j. electrochem. ( 2014).Sci., Vol. 9.
- [10] :M.BOUAOUAD , «Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif 1,(2014).
- [11] : Z. FEKIH, « Electrodeposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux », Thèse de doctorat, Université Abou Bakr Belkaïd-Tlemcen, (2013).

[12] : H.KHERAZ , «Contribution à l'étude électrochimique des dépôts du Nickel sur le Cuivre », Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira – Bejaia,(2010).

[13] :S.BOUDINAR , «Cinétique de l'électrodéposition de phase dure nanostructure magnétique », Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara-Boumerdès,(2010) .

[14] :F.HAFAIDIA,« Electrodeposition d'alliages Zn-Ni en milieu alcalin et leur propriété électro-catalytique », Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2010).

[15] :S.DERBAL,«Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif, (2014).

[16] :A. RABAH « Synthèse par voie électrolytique et caractérisation d'alliages NiW ,comportement électrochimique en milieu alcalin concentré », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif 1 ,(2014).

[17] :A.YOUNSSI , «Etude électrochimique du comportement de l'alliage cuivre-zinc (Cu-38Zn) en milieu acide sulfurique», Mémoire de Magister, Université 20/08/1955-Skikda, (2014).

[18] :S.ADELINÉ, «Electrodéposition de couches minces de phosphore de zinc pour les applications solaires photovoltaïques», Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées , Université de Montréal ,(2017).

[19] :I. FOTSING , «Etude par voltammétrie cyclique des conditions d'électrodéposition de phosphore de zinc pour des applications photovoltaïques», Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées , Université de Montréal ,(2015).

[20] :H. BRAHIM LADOUANI , «Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène»,Mémoire de Magister , Université Mentouri –Constantine, (2011).

[21] :<https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-bismuth-15375/>

[22] :<https://www.lenntech.fr/francais/data-perio/bi.htm>

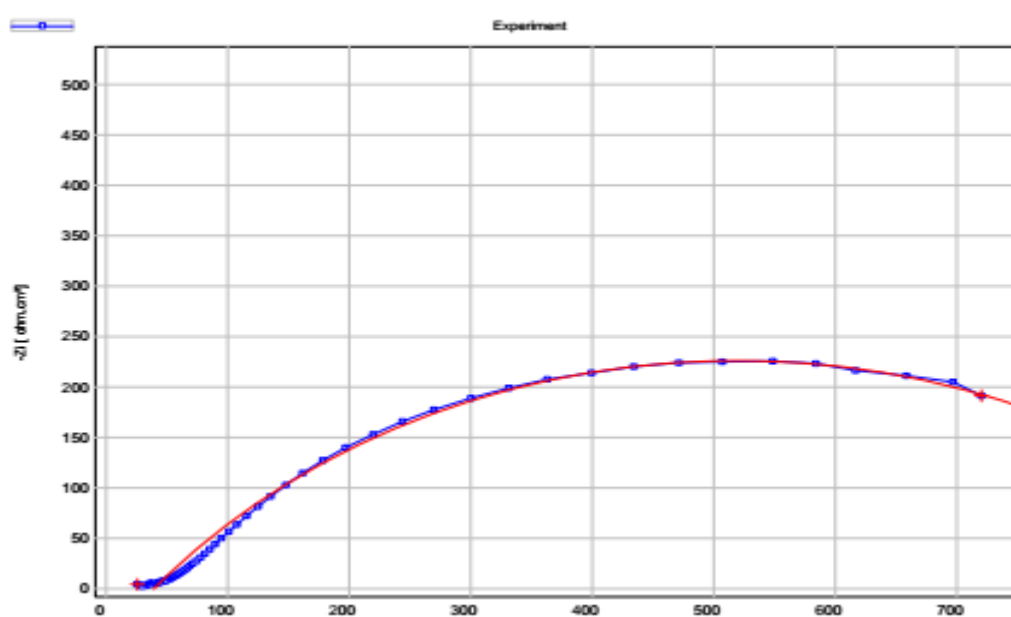
[23] : H. DAFYDD, D.A. WORSLEY, H.N. MCMURRAY, «The kinetics and mechanism of cathodic oxygen reduction on zinc and zinc-aluminium alloy galvanized coatings», Corros.Sci. **47** (2005) 3006–3018

## Annexe

### Calcul de la résistance de transfert de charge

Pour calculer la résistance de transfert de charges on utilise le logiciel VoltaMaster4 suivez ces étapes :

- 1) Nous allons à **processing**
- 2) Choisir **circular regrission**
- 3) Appuyez sur **draw**
- 4) Nous lisons les valeurs R1,R2



#### • RESULTS

Point1	0
Point2	70
Center, X	519 ohm.cm <sup>2</sup>
Center, Y	-395.9 ohm.cm <sup>2</sup>
Diameter	1244 ohm.cm <sup>2</sup>
Coefficient	0.994
Depletion angle	-18.6 °
X min.	39.21 ohm.cm <sup>2</sup>
X max.	998.9 ohm.cm <sup>2</sup>
R1	39.21 ohm.cm <sup>2</sup>
R2	959.6 ohm.cm <sup>2</sup>
C	4.146 mF/cm <sup>2</sup>

## ملخص:

من اجل رفع خصائص مقاومة التآكل للفولاذ ، قمنا بتموضع طلاء البزموت وطلاء النحاس وسبائكهما باستخدام محلول شاردي يحتوي على نترات البزموت ونترات النحاس بالإضافة الى غلايكول إيثيلين كمضاف عضوي وقد تم استخدام الفولتا متري الحلقي لدراسة آلية الطلاء الكهربائي .

وتم استخدام مسح المجهر الالكتروني لمراقبة التشكل السطحي والمجهرية للطلاء ومطيافية المقاومة الكهروكيميائية لتحديد خصائص الطلاء ، مقاومة التآكل لبعض الطلاءات المتقنة عالية الى حد كبير مثل طلاء البزموت و خاصة السبائك المتحصل عليها من خلط ( 75مل من النحاس و 25مل من البزموت ) لديها مقاومة الاستقطاب 2.19 كيلو أوم/سم<sup>2</sup> في محلول كلور الصوديوم 3 % ذو درجة حموضة تساوي 4.

**الكلمات المفتاحية:** المقاومة ،الطلاء، التموضع،مطيافية المقاومة الكهروكيميائية.

## Résumé :

Afin d'augmenter la résistance de l'acier dans un milieu corrosif, des revêtements de bismuth de cuivre et de ces alliages ont été préparés par électrodeposition potentiostatique à partir d'une solution aqueuse contenant du  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , et l'éthylène Glycole comme additive organique. Des tests de voltammétrie cyclique (VC) ont été utilisés pour étudier le mécanisme d'électrodeposition.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la morphologie de surface et la microstructure des revêtements. La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour caractériser les revêtements élaborés. La résistance contre la corrosion de quelques revêtements élaborés sont considérablement élevée tels que les revêtements de Bismuth et surtout l'alliage obtenu par le mélange (25%Bi-75%Cu) qu'a une résistance de polarisation  $2.19\text{K}\Omega/\text{cm}^2$  dans un milieu de 3% de NaCl à un pH=4.

**Mots clés:** résistance, revêtements , électrodeposition, spectroscopie d'impédance électrochimique

## Abstract :

In order to increase the strength of the steel in a corrosive medium, coatings of Bismuth, copper and these alloys were prepared by potentiostatic electroplating from an aqueous solution containing  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , and ethylene glycol as an organic additive. Cyclic voltammetry (CV) tests were used to study the electrodeposition mechanism.

Scanning electron microscopy (SEM) was used to observe surface morphology and microstructure of coatings. Electrochemical impedance spectroscopy has been used to characterize elaborate coatings. The corrosion resistance of some elaborate coatings is considerably high, such as Bismuth coatings and especially the alloy obtained by the mixture (25% Bi-75% Cu) the polarisation resistance  $2.19\text{K}\Omega/\text{cm}^2$  in a medium of 3% NaCl at a pH = 4.

**Key words:** resistance , coating, electrodeposition, Electrochemical impedance spectroscopy