

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 عمار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

**Option : Chimie moléculaire et matériaux
inorganique.**

Par :

Mosbah Zineb et Saouandi Bakhta

THEME

**Contribution à l'électrodéposition en milieu liquide
ionique d'alliage de Cuivre-zinc**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr Ferhat M	MCA	<i>Président</i>
Mme Ami Y	MAA	<i>Examineur</i>
Mme Hamdi FZ	MAA	<i>Examineur</i>
Mr Hamdi A	MCA	<i>Rapporteur</i>

Année Universitaire 2017- 2018

Remerciement

Nos tions tout d'abord à remercions Dieu, le tout-puissant, qui nous a aidé à réaliser ce travail.

Nos remerciementsva particulièrement à mon encadreur Dr. A.HAMDI, pour la confiance et l'intérêt qu'il m'a témoigné tout au Long de l'élaboration de ce travail, pour son aide si précieuse, et ses conseils pertinent.

Nos remerciements vont également le membre de jury :Dr FERHAT .M maitre de conférence à l'université de Laghouat d'avoir accepté de présider notre jury.

Nosremerciements vont AMI.Y maitre-assistante A à l'université Laghaout pour l'intérêt qu'elle à porte a ce travail et pour sa participation au jury.

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

Qu'il nous soyons permis d'adresse ici Nos remerciement à tout nos enseignants durant ces cinq ans d'études universitaires.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

-  *A mes très chers parents qui m'ont toujours encouragé et soutenue durant mes études et leurs sacrifices pour mon succès.*
-  *Mes très chers grands parents.*
-  *Mes très chers frères et Mes sœurs : Abdelbasset, Ali, Amina, Assia, et Zakaria.*
-  *A mes oncles, mes tante , et touts ma famille.*
-  *A tous les amis, particulier Zahra et Imane.*
-  *Tous qui donnent une contribution à la réalisation de ce mémoire.*

Zineb

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

-  *A ma très chère maman qui m'ont toujours encouragé et soutenue durant mes études et leurs sacrifices pour mon succès.*
-  *A la mémoire mon père*
-  *Mes très chers grands parents.*
-  *Mes très chers frères et Mes sœurs :Khadidaj, Sadia, Mailouda, Saida, khaira,*
-  *Leurs enfants : Merièm, Belkhaire, Ibrahime, Iade, Ritadje, Iliasse, Rayane, Sihame, Ossama.*
-  *A mes oncles, mes cousins, et tous ma famille.*
-  *A tous les amis, particulièrement, Farida, Nour el houda, Safaa, Asma, Laila, Imane, Hamoula.*
-  *A tous les amies, particulièrement Abdelkader.*
-  *Tous qui donnent une contribution à la réalisation de ce mémoire.*

Bakhta

Sommaire

Liste d'abréviation

Liste de figures

Liste de tableaux

Introduction Générale.....1

Partie I: revue Bibliographique

I.1. Généralités de la corrosion des aciers3

I.2. principe de Protection d'acier.....4

I.3. Protection par revêtement métalliques.....5

I.3.1 Les revêtements cathodiques5

I.3.2 Les revêtements anodiques.....5

I.4 L'électrodéposition6

I.4.1 Electrodéposition d'un métal.....6

I.4.2 Electrodéposition des alliages7

I.5 Les liquides ioniques7

I.6 Les méthodes d'électrodéposition.....8

I.6.1 Voltammétrie cyclique.....8

I.6.2 Chrono ampèromètre.....9

I.6.3 chronopotentiométrie10

I.6.4 Spectroscopie d'impédances d'électrochimie.....10

I.6.5 Droites de tafel.....11

I.7 Propriétés des matériaux.....12

I.7.1 Propriétés des Zinc.....12

Diagramme de pH porbaixe Zn.....13

I.7.2 Propriétés des cuivres.....	13
Diagramme de pH porbaixe Cu.....	13
I.7.3 Propriétés Les laitons	14

Partie II :Conditions et méthodes expérimental

II.1 Conditions expérimentales.....	15
II.1.1 Préparation des électrodes de travail (substrat).....	15
a) Enrobage des substrats.	15
b) Préparation de la surface de substrat.....	15
II.1.2 Les électrolytes d'électrode position.	16
II.1.2.1 Préparation de solutions.....	16
II.1.2.2 Bain d'électrodéposition de Cuivre et Zinc.....	16
a) Bain d'électrode position de Zinc.	16
b) Bain d'électrode position de Cuivre.....	16
c) Bain d'électrode position d'alliage Zn_ Cu.....	16
II.1.3 Montages et appareillage électrochimique.....	16
II.1.4 Cellule électrochimique	17
a) Electro de référence.....	17
b) Electro auxiliaire.....	18
c) Electro de travail.	18
II.2 Techniques d'électrodépositions utilisées.....	19
II.2.1 Voltammétrie cyclique.....	19
a) Voltammétrie cyclique de Zinc.....	19
b) Voltammétrie cyclique de cuivre	19
II.2.2 Chronoampérométrie.....	20
a) Chronopotentiométrie de zinc	20
b) Chronopotentiométrie de cuivre	21
II.2.3 Caractérisations électrochimiques.....	22

II.2.3.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	22
a) Solution	22
b) Condition expérimental	22
II.2.3.2 Droit tafel.....	22
a) Solution.....	22
b) Conditions expérimentales.....	22
c) Les Courbes de polarisation (intensité_potentiel).....	23
II.3 Résultats et discussions.....	24
II.3.1 Electrodéposition du zinc	24
II.3.1.1 Voltammétrie cyclique de Zn.....	24
II.3.1.2 Chronopotentiométrie de zinc.....	24
II.3.2 Electrodéposition du cuivre.....	25
II.3.2.1 Voltamètre cyclique de Cuivre.....	25
II.3.2.2 Chronopotentiométrie de cuivre.....	26
II.3.3 Caractérisation électrochimique.....	27
II.3.3.1 Potentiel libre (E_{libre}).....	27
II.3.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	28
II.3.4 Courbes de polarisation (intensité_potentiel).....	30
II.3.5 Electrodéposition d'alliage Zn_Cu.....	31
II.3.5.1 Voltammétrie cyclique d'alliages	31
II.3.5.2 Chronopotentiométrie d'alliages.....	32
II.3.5.3 Caractérisations électrochimiques.....	33
a) Potentiel libre de (SIE).....	33
b) Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) d'alliages.....	34
Conclusion générale.....	36

Liste d'abréviation

a_{ox} : Activité d'espèces oxydante.

a_{red} : Activité d'espèces réductrice.

β_a : les pentes de Tafel anodique.

β_c : les pentes de Tafel cathodique.

C : capacité.

Cu : cuivre.

E_0 : Potentiel standard ou normal.

E_{corr} : Potentiel de corrosion.

$E_d(I)$: le potentiel de dépôt (ou dynamique).

E_{rev} : potentiel réversible.

Et-gel : Ethylène glycol($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$).

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

I_c : courant critique.

I_{corr} : Courant de corrosion.

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

M : métal.

n : Nombre d'électrons échangés.

η : la surtension.

R : Constante des gaz parfaits ($8,3145 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) .

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

R_p : Résistance polarisation.

R_s : Résistance de solution.

T : Température (K).

Zn : zinc.

$Z(\omega)$: Impédance.

ΔE_p : Différence de potentiel.

Liste figures

Partie I : Recherche bibliographique

Figure I.1: un diagramme de pourbaix du Fe dans l'eau.....	4
Figure I.2: schéma du montage d'une cellule d'électrolyse.....	7
Figure I.3: l'allure générale de voltamogramme et ses grandeurs caractéristiques.....	9
Figure I.4: schéma théorique de la courbe courant- temps.....	10
Figure I.5 : Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist d'un système électrochimique.....	11
Figure I.6: Représentation graphique des droites de Tafel.....	12
Figure I.7: diagramme d'équilibre E-pH du système zinc-eau, à 25°C.....	13
Figure I.8: Diagramme de Pourbaix du Cuivre à 25 C°.....	13

Partie II : Condition et méthodes expérimental

Figure II.1 : électrode de travail	15
Figure II.2 : Image de polisseur à disque (FORCIPOL 2V).....	15
Figure II.3 : Dispositif expérimental (la cellule et le potentiostat).....	17
Figure II.4 : la cellule électrochimique.....	17
Figure II.5 : électrode de référence.....	17
Figure II.6 : Electrode d'auxiliaire.....	18
Figure II.7 : Electrode de travail.....	18
Figure II.8 : Voltampérogramme de l'acier X70 dans une solution de ZnCl_2 + Et_gel avec une vitesse de balayage 50 mV/S.....	19
Figure II.9 : Voltampérogramme de l'acier X70 dans une solution de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + Et_gel avec une vitesse de balayage 50 mV/S.....	20
Figure II.10 : Suivi chronopotentiométrie d'une solution de zinc.....	21
Figure II.11 : Suivi chronopotentiométrie d'une solution de cuivre.....	21
Figure II.12 : courbes de polarisation.....	23

Figure II.13: Voltampérogramme de l'acier X70 dans le milieu de Zn.....	24
Figure II.14 : Suivi chronopotentiométrie d'une solution de Zn.....	25
Figure II.15 : Voltampérogramme de l'acier X70 dans le milieu de Cu.....	26
Figure II.16 : Suivi chronopotentiométrie d'une solution de Cu.....	27
Figure II.17 : Potentiels libres des systèmes Acie X70 ; Cu/Acier X70 et Zn/Acier X70 dans un milieu de 3% NaCl à pH=8.....	28
Figure II.18 : Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist d'une électrode d'acier en milieu NaCl 3%.....	29
Figure II.19 : Potentiels libres des systèmes Acie X70 ; Cu/Acier X70 et Zn/Acier X70 dans un milieu de H ₂ SO ₄ 0.5M.....	30
Figure II.20 : Courbe de polarisation et tracé de la droite de Tafel dans le plan semi-logarithmique..	31
Figure II.21: voltamogramme d'alliages (Cu_Zn).....	32
Figure II.22 : Suivi chronopotentiométrique des alliages (Cu_Zn).....	33
Figure II.23 : Potentiels libres de revêtements obtenus par différents systèmes Zn-Cu.....	34
Figure II.24 : Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist d'une trois système en milieu NaCl 3%	34

Liste de tableau

Revue bibliographique

Tableau I.1 : propriétés physico-chimique des métaux utilisés.....	14
Tableau II.1 : Compositions de bain.....	16
Tableau II.2 : Compositions des alliages.	16
Tableau II.3 : Valeurs de R1, R2 et C (capacité) du diagramme d'impédance.....	29
Tableau II.4 : paramètres de corrosion : E _{corr} , I _{corr} , β _a , β _b , R _p dans le milieu H ₂ SO ₄ (0.2 M)	31
Tableau II.5 : Paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique du cuivre dans NaCl 3%.....	35

Introduction général

L'acier est un alliage métallique constitué de deux éléments au moins, majoritairement le fer puis le carbone dans des proportions comprises entre 0,02 % et 1,67 % en masse.

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On estime qu'elle détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde, Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux.

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreux avantages environnementaux. [1]

Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourrait influencer le comportement du système métal/milieu.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion). [2]

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion dans ce travail, la protection par revêtements métalliques, qui divise en deux types revêtements cathodiques, revêtement anodiques.

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

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, zinc et les laitons, et détaillé les techniques électrochimiques .
- 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, Zn, et alliages Cu-Zn) sur l'acier.

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

Partie I : Recherche 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.

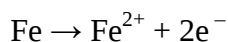
I.1 Généralités sur la corrosion des aciers

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.

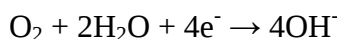
Très sommairement, on distingue deux processus de corrosion de l'acier.

- Corrosion chimique : Se produit en absence d'électrolyte et, le plus souvent, à température élevée, sans échange d'électrons entre le métal et l'oxydant.
- Corrosion électrochimique : est un phénomène d'oxydo-réduction qui se produit lorsque le métal est en contact avec l'électrolyte qui représente généralement le milieu agressif. [3]

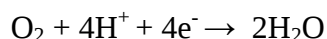
D'un point de vue général, la corrosion du fer implique deux réactions électrochimiques simultanées: une réaction anodique ou réaction d'oxydation du fer :



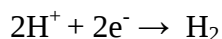
Et une réaction cathodique ou de réduction, dans laquelle les électrons produits par la réaction d'oxydation sont consommés. En présence d'oxygène, la réaction cathodique correspond à la réduction du dioxygène :



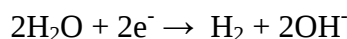
Et/ou :



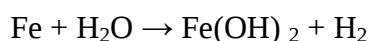
En l'absence d'oxygène, le couple redox entrant en jeu est H_2O (ou H^{+})/ H_2 :



Et /ou :



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



Selon cette réaction, la corrosion du fer conduit en premier lieu à 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

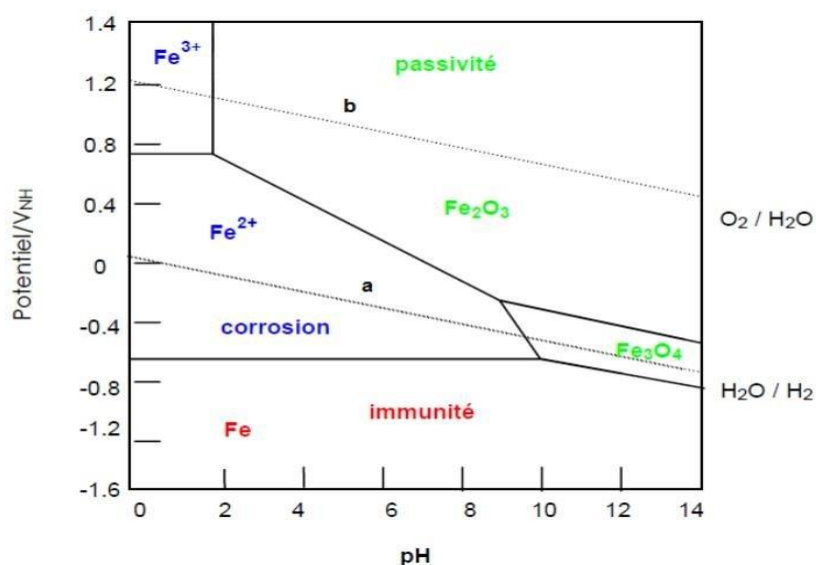


Figure I.1: un diagramme de pourbaix du Fe dans l'eau.

La **figure I.1** 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^{2+} , Fe^{3+}).
- Des domaines de passivation (possible) où les espèces oxydées stables sont des solides (ici $\alpha\text{-FeOOH}$ et Fe_3O_4) qui peuvent être protecteurs (ou non).

Cependant, en présence d'espèces anioniques A^{n-} , un hydroxysel de Fe(II) est susceptible de se former en lieu et place de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, selon la réaction (1) écrite précédemment.[4]

I.2 Principes 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 où 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 où 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 matières 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 réfection prohibitif : le remplacement complet de l'équipement s'est avéré moins onéreux que la simple réfection de la protection ! [3]

I.3 Protection par revêtement métalliques :

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, la protection par revêtements métalliques, On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques :

- Ceux plus nobles que le substrat (revêtements cathodiques).
- Ceux moins nobles que le substrat (revêtements anodiques).

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.

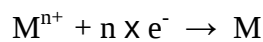
En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

I.3.2 Revêtements anodiques :

Le métal protecteur est moins noble que le métal protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de 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 μm . [2]

I.4 Electrodeposition :

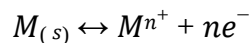
L'électrodeposition est une technique de synthèse de films minces appartenant à la discipline d'électrochimie. Elle permet, par l'application d'un courant électrique (utilisé comme force motrice) circulant dans un liquide conducteur (électrolyte), d'assurer une réaction chimique. Celle-ci dépend directement de la nature des sels métalliques dissous dans le bain électrolytique. Le métal à déposer est alors présent sous forme ionique et se réduit pour former un dépôt métallique solide à la cathode. Les électrons assurant la réaction de réduction proviennent de la cathode. Au cours de la déposition, il faut veiller à ce que la source des ions métalliques à réduire soit en quantité suffisante dans l'électrolyte. Le phénomène est régi par l'équation suivante :



Pour que la réaction de réduction ait lieu, il est nécessaire que le potentiel soit plus négatif que le potentiel réversible de la réaction considérée. [5]

I.4.1 Electrodeposition d'un métal

Dans un système électrochimique simple, lorsqu'un métal M est immergé dans une solution de ses ions M^{n+} , quelques atomes de la surface du métal se dissolvent dans la solution sous forme d'ions hydratés $[M(H_2O)_6]^{n+}$. Dans le même temps, des ions de la solution sont réduits sur la cathode sous la forme d'atomes. Autrement dit, un pseudo-équilibre s'établit à l'interface métal solution selon la réaction suivante :



Le poids de ces deux réactions opposées est contrôlé par la différence de potentiel à l'interface métal solution. Le potentiel spécifique auquel l'électrode d'un métal est en équilibre avec ses ions s'appelle le *potentiel d'équilibre*, ou *réversible*, ou *statique*. Ce potentiel peut être calculé selon l'équation de Nernst :

$$E_{rev} = E_0 + \frac{RT}{nF} + \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

E_0 : Potentiel standard ou normal

R : Constante des gaz parfaits ($8,3145 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) .

T : Température (K).

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

n : Nombre d'électrons échangés.

$(\frac{a_{ox}}{a_{red}})$: Rapport d'activité des espèces.

Le schéma de principe de l'électrodéposition est présenté dans la figure 2. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui contient un électrolyte avec les ions du métal à déposer. D'une manière générale, l'électrolyte se compose d'un sel porteur, d'un agent tampon, d'agents complexant ou d'additifs ... Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes.

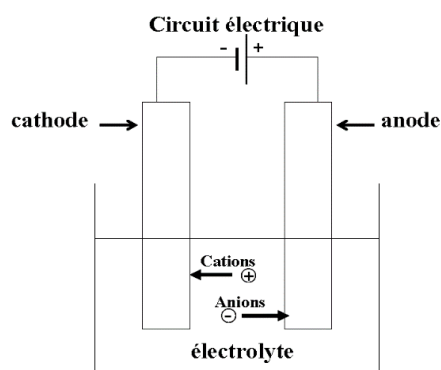


Figure I.2: schéma du montage d'une cellule d'électrolyse.

En présence d'un courant, le potentiel de l'électrode s'écarte du potentiel réversible et devient plus négatif. Ce potentiel est appelé le potentiel de dépôt (ou dynamique) et sa différence par rapport au potentiel réversible est définie par la surtension η :

$$E_d(I) = E_{rev} + \eta$$

En particulier, la déposition simultanée de deux métaux, à partir d'une solution simple de leurs sels métalliques, est possible uniquement lorsque leurs potentiels sont assez proches. [6]

I.4.2 Electrodéposition des alliages :

Théoriquement, l'électrodéposition d'alliages résulte d'une co-déposition d'au moins deux métaux pouvant cristalliser. Cependant, certaines conditions d'électrodéposition favorisent les solutions de métaux réputés insolubles. L'électrodéposition rend possible l'existence de phases hors de leur domaine de stabilité thermique ainsi que celle de composés intermétalliques inconnus par ailleurs. Dans certain cas, les alliages électrodéposés peuvent être obtenus avec une finesse de grains pouvant aller jusqu'à une structure amorphe.

Cependant, l'électrodéposition des alliages est plus complexes à étudier que celle des métaux purs, les phénomènes de co-déposition sont plus complexes et ne trouvent pas d'explications rigoureuses. [7]

I.5 Liquides ioniques :

Les liquides ioniques, ou sels fondus à température ambiante, possèdent des propriétés physicochimiques intéressantes pour leur utilisation en tant qu'électrolytes, modulables par la nature de l'anion et du cation. Les liquides ioniques stables à l'air et à l'eau, dits de deuxième

génération, sont particulièrement prometteurs pour des applications en électrochimie. Ils sont caractérisés par des stabilités électrochimiques importantes permettant la déposition d'éléments difficilement réductibles et représentent ainsi une alternative aux solvants organiques moléculaires et aux sels fondus à haute température. Cependant, leur viscosité élevée et la faible solubilité des sels métalliques dans les liquides ioniques de deuxième génération restent, à l'heure actuelle, des verrous pour leur utilisation à grande échelle. [8]

I.6 Méthodes d'électrodéposition

Nous avons utilisés dans ce travail les techniques électrochimiques suivantes :

I.6.1 Voltammétrie cyclique :

La voltammétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. La voltammétrie cyclique repose sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant la mesure des courbes $i = f(E)$ pour l'oxydation et la réduction du composé.

Cette technique permet de calculer le potentiel de corrosion (E_{corr}), le courant de corrosion (I_{corr}) et la résistance à la polarisation (R_p). Ces trois grandeurs sont déterminées en utilisant la méthode de polarisation linéaire à partir des courbes de voltammétrie cyclique (courbes densité de courant – potentiel) à l'aide d'un montage potentiodynamique à trois électrodes. E_{corr} correspond au potentiel à partir duquel le film de passivation s'altère et de ce fait la corrosion du biomatériau permet de déterminer l'intensité de courant critique (I_c) ou la densité de courant critique (i_c) qui sont les valeurs à atteindre pour passer le matériau.

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure I.3 :

I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique.

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

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} . [9]

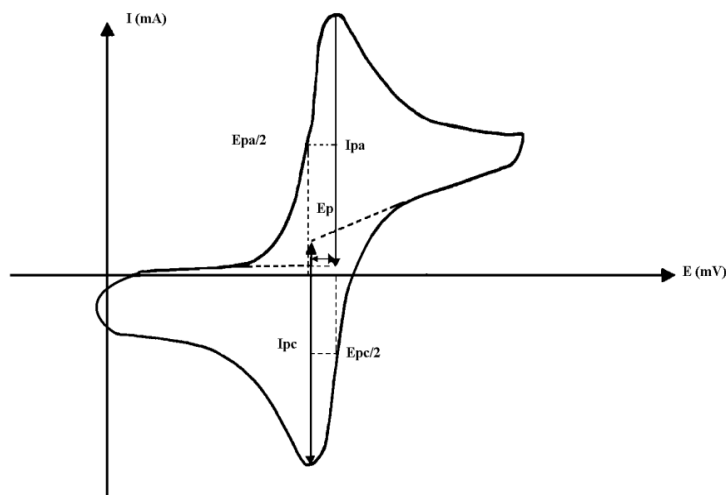


Figure I.3: l'allure générale de voltamogramme et ses grandeurs caractéristiques.

I.6.2 Chronoampérométrie :

C'est une méthode électrochimique qui consiste à imposer une tension constante à l'électrode de travail et enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode présente surtout un intérêt principal dans le cas des processus avec formation des phases nouvelles sur l'électrode ; elle permet alors de mettre clairement en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt.

Le schéma théorique (figure I.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. [10]

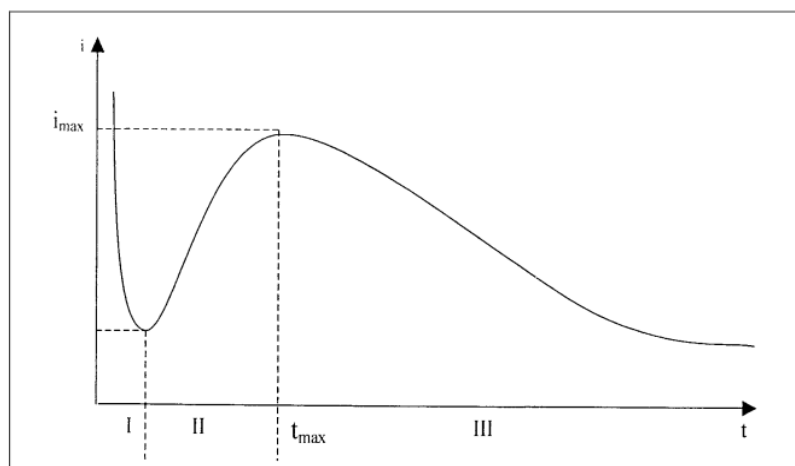


Figure I.4: schéma théorique de la courbe courant-temps.

I.6.3 Chronopotentiométrie :

La chronopotentiométrie consiste à imposer un courant constant et à mesurer la différence de potentiel entre une électrode de travail et l'électrode de référence en fonction du temps. Le suivi du potentiel libre, 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. [9]

I.6.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique qui permet de caractériser les différentes réactions électrochimique à la surface de métal qui se corrode .de séparer, entre autres, les effets de courant impliqués dans la dissolution stationnaire du métal de ceux liés à différents courants impliqués dans des modifications d'état de surface :

- (a) .Soit dans le liquide (capacité e la double couche au contact du métal.
- (b) Soit sur le solide (adsorbats, croissance d'un film).[8]

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

L'impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne :

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

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

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

Il en découle deux types de tracé, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode. La technique d'impédance électrochimique permet entre autres de déterminer la valeur de la résistance de l'électrolyte.

Le diagramme de Nyquist qui en découle est représenté sur la Figure. [10]

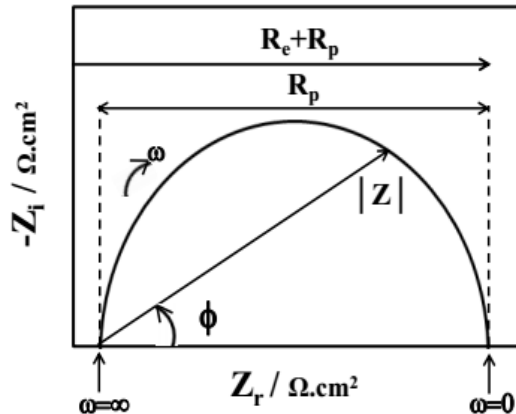


Figure I.5 : Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist d'un système électrochimique.

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

- a) une habilité expérimentale à faire des mesures d'une grande précision ;
- b) une capacité à traiter les réponses théoriques avec des caractéristiques de courant potentiel linéaire.
- c) une large gamme de fréquences (entre $10^{-4} - 10^{+6}$ Hz). [9]

I.6.5 Droites de Tafel

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion est l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion.

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $i = f(E)$ 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 (figure 5) obtenue en coordonnées $E = f(\log i)$, 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.

Lorsque l'un des deux courants devient négligeable, l'équation (II.8) s'exprime par :

$$\eta = a_- + b_- \log(i) \text{ pour la partie anodique}$$

Avec $a_- = -2,3 B_- \log i_0$ et $b_- = 2,3 B_-$.

$\eta = a_+ - b_+ \log(i)$ pour la partie cathodique

Avec $a_+ = 2,3B_+ \log i_0$ et $b_+ = 2,3 B_+$. [11]

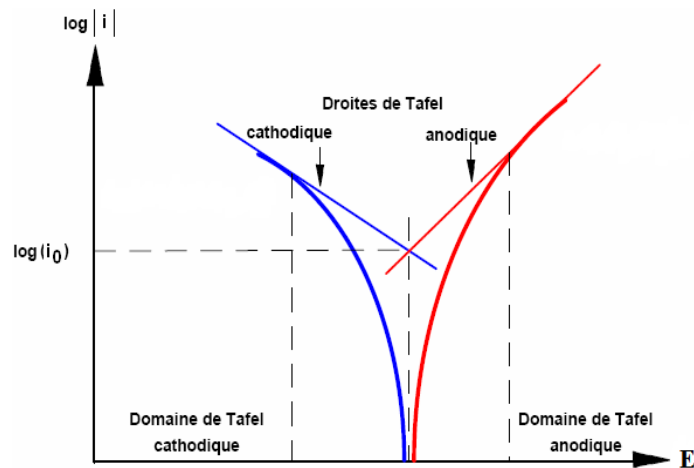


Figure I.6: Représentation graphique des droites de Tafel.

I.7 Propriétés des matériaux :

I.7.1 Propriétés de Zinc :

Le mot zinc vient de l'allemand « zinke » qui signifie pointe en français. Même s'il ne représente que 0,012% de la croûte terrestre, il est présent dans l'eau, le sol et l'air ; de plus il est une composante essentielle et indispensable du corps humain. Le zinc est, dans la nature, habituellement associé à d'autres métaux tels que le cuivre et le plomb. Des siècles avant d'être découvert sous sa forme "pure", le minerai de zinc était connu à l'état d'alliage avec le cuivre et l'étain. Parmi ces composés, citons : l'oxyde de zinc ZnO (blanc de zinc ou blanc de neige), le chlorure $ZnCl_2$, le sulfure ZnS (blende), le sulfate $ZnSO_4$.

Le Zinc est un solide dont la température normale d'ébullition est voisine de 907 °C, c'est -à-dire que c'est un corps assez volatil et son point de fusion est de 419 °C. C'est un métal usuel assez mou, à chaud le zinc réagit vivement avec l'oxygène, les halogènes et le soufre. Ce métal est de couleur blanche bleuâtre, et n'est pas toxique A l'état pur.

Le zinc est un constituant secondaire des nombreux alliages à savoir le laiton (Cu, Zn), (Ni, Zn) (Mn, Zn)...etc., et aussi un métal dont l'utilisation est largement répandue dans le domaine de traitement de surface. Les raisons principales de son utilisation en tant que revêtement sur l'acier. [7]

Diagramme de Pourbaix :

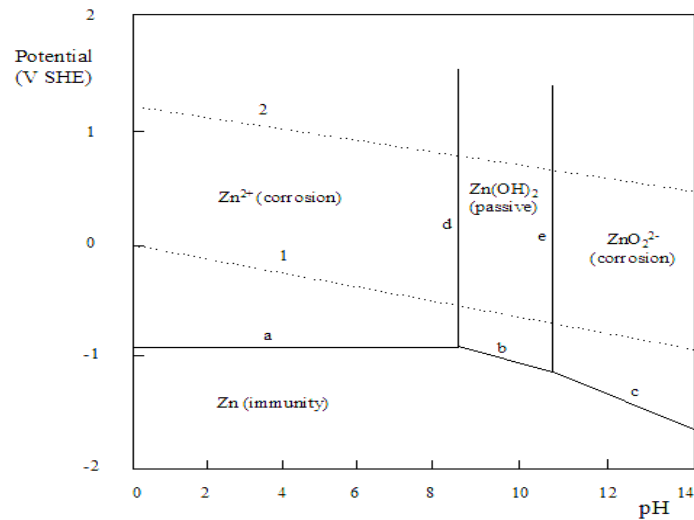


Figure I.7: diagramme d'équilibre E-pH du système zinc-eau, à 25°C.

I.7.2 Propriétés du Cuivre :

Le mot cuivre vient du mot latin "cuprum", qui signifie "minerai de Chypre". C'est pourquoi le symbole chimique du cuivre est Cu.

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.

Il est un excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il est peu oxydable à froid. Il est utilisé sous forme de dépôt, dans l'application électrique, comme une couche protectrice à cause de sa bonne tenue à la corrosion atmosphérique. Le cuivre a des degrés d'oxydation égaux à 1, 2 et 3. Le chlorure de cuivre(II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se présente sous forme de cristaux bleus solubles dans l'eau et l'éthanol. Les principaux alliages de cuivre sont le laiton (alliage de cuivre et de zinc) et le bronze (alliage de cuivre et d'étain). [9]

Diagramme de Pourbaix :

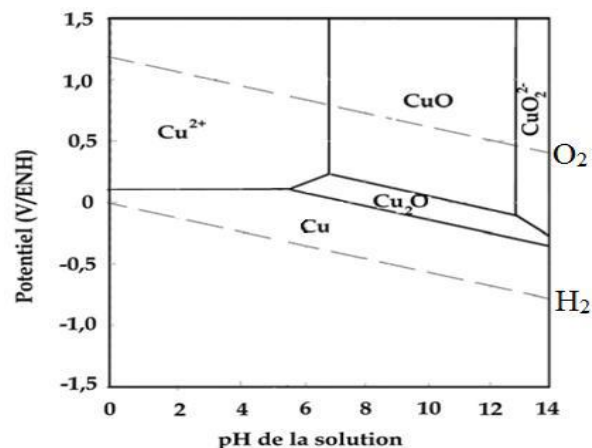


Figure I.8: Diagramme de Pourbaix du Cuivre à 25 °C.

I.7.3 Propriétés Les laitons

Les laitons sont les alliages de cuivre et de zinc contenant de 5 à 45% de zinc et éventuellement d'autres éléments : plomb, étain, manganèse, aluminium, fer, silicium, nickel, arsenic. Le laiton est l'alliage de cuivre le plus fabriqué. Il présente la plus grande facilité d'emploi. Il peut être utilisé sous toutes les formes de demi-produits, et sa mise en œuvre peut être opérée par tous les procédés : moulage, matriçage, décolletage, emboutissage, usinage, etc... Pour être de qualité commerciale, la concentration limite en zinc est de 42%. Au delà de cette limite, les alliages sont trop fragiles et n'ont d'intérêt notable. [9]

Tableau I.1 : propriétés physico-chimique des métaux utilisés.

	Cu	Zn
Numéro atomique	29	30
Masse atomique	63.55	65.37
Configuration électronique externe	$3d^9 4s^2$	$3d^{10} 4s^2$
Energie d'ionisation (kcal)	178	216
Rayon atomique (Å)	1.17	1.25
Point de fusion (K)	1356	693
Point d'ébullition (K)	2856	1181
Structure	Cubique à face centré	Hexagonal
Valences	+1, +2	+2
$E^\circ M_{n+}/M$ (V/ENH)	+0.34	-0.76

L'électrodéposition du zinc et de cuivre à partir de liquides ioniques a été principalement étudiée [14-17] mais aucune de ces études n'a rapporté l'utilisation d'additifs.

Ce travail rapporte l'électrodéposition de zinc, de cuivre et de ces alliages à partir d'un mélange du $CuCl_2$, $ZnCl_2$ et de l'éthylène Glycole comme additive organique. La réduction électrochimique de Zn^{2+} et Cu^{2+} a été étudiée par voltammétrie cyclique et le processus de nucléation et de croissance a été étudié par chronoampérométrie. Les dépôts électrolytiques ont été la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Partie II : Conditions et méthodes 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 Zinc, Cuivre et l'alliage Cu-Zn, obtenus par voie électrochimique.

II.1 Conditions expérimentales

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

Lors de ce travail, nous avons utilisé un substrat d'acier X70, les échantillons qui présentent dans la figure II.1, ont des surfaces 0.785 cm^2 reliés par un fil conducteur couvert par une matière isolante.

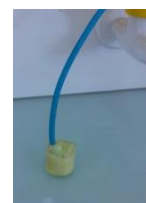


Figure II.1 : électrode de travail

II.1.1.1 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 attaque 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.

II.1.1.2 Préparation de la surface de substrat :

Pour obtenir une bonne expérience, il faut faire un polissage mécanique

Le polissage mécanique consiste à polir l'échantillon successivement sur des papiers 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 dite « poli miroir ».



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

Avant le commencer les manipulations, les surface sont dégraissés et nettoyées de leurs impuretés dans l'acétone, enfin les échantillons sont laver à l'eau distillée.

II.1.2 Electrolytes

II.1.2.1 Préparation des solutions:

Tableau II.1 : Compositions de bain électrodéposition

Les Compositions	Chlorure de Cuivre hydrate	Chlorure de Zinc
Les formules chimiques	$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Zn Cl_2
La masse molaire (g/mol)	170.48	136.3
Les concentrations [M]	0.05	0.05

II.1.2.2 Bain d'électrodéposition de Cuivre et Zinc :

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

- a) Bain d'électrodéposition de Cuivre :
 - Chlorure de Cuivre hydrate $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, prend 0.8524 g: (170.48 g/mol).
 - Éthylène glycol (Et-gel), ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) : 2.5 ml (62.0678 g/mol).
 - Eau distillée 100ml.
 - pH= 1.5.
- b) Bain d'électrodéposition de Zinc :
 - Chlorure de Zinc (ZnCl_2): prend 0.615g (136.3 g/mol).
 - Éthylène glycol (Et-gel), ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) : 2.5 ml (62.0678 g/mol).
 - Eau distillée 100ml.
 - pH= 1.5.
- c) Bain d'électrodéposition d'alliage Cuivre -Zinc (Cu-Zn) :

Tableau II.2 : Compositions des solutions (Zn : Cu).

Solution(1)	Solution (2)	Solution(3)
(Zn : Cu)	(Zn : Cu)	(Zn : Cu)
(1 : 4)	(2 : 2)	(4 : 1)

II.1.3 Montage et appareillage électrochimique :

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un Voltalab PGZ 402 piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel VoltaMaster 4 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 II.3 :

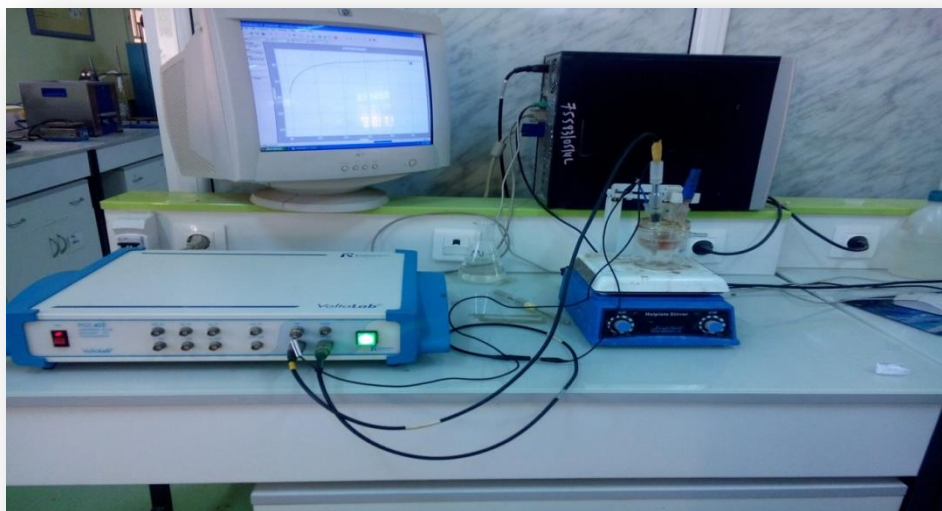


Figure II.3 : Dispositif expérimental (la cellule et le potentiostat).

II.1.4 Cellule électrochimique

Nous avons utilisé une cellule à trois électrodes (ER, CE, ET) immergées dans la solution à analyser est représentée sur la figure II.4 :

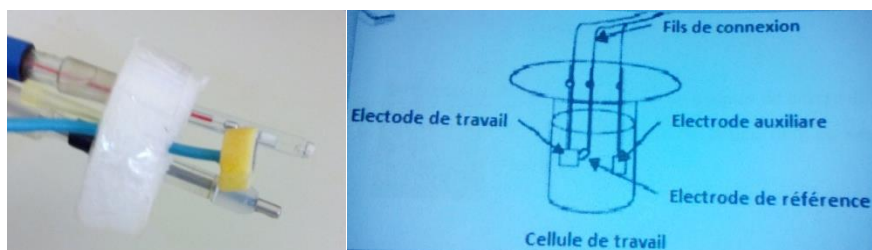


Figure II.4 : cellule électrochimique.

a) Electrode de référence(ER) :

C'est l'électrode qui nous permet de mesurer les potentiels appliqués à l'électrode de travail. L'électrode normale à hydrogène (ENH), en électrochimie choisie comme l'origine de potentiels thermodynamiques à toutes températures. Ce type d'électrode de référence n'est

pas aisé à utiliser, on lui préfère souvent les électrodes de référence dites secondaires, telles que :

- l'électrode au calomel saturé (ECS : $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$) à 25° (+0.244 V/ENH).
- l'électrode au sulfate mercurieux (ESM) (+0.651 V/ENH).
- L'électrode saturée en chlorure d'argent (Ag / AgCl) (+0.221).

Pour nos essais électrochimiques on a utilisé l'électrode (ECS), et il faut laver et saturer l'électrode avant chaque essai.



Figure II.5 : électrode de référence.

b) Electrode auxiliaire ou (contre électrode CE) :

C'est un fil platine ou en carbone, mais nous utilisons électrode de platine.

Ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est un fil de platine de d'une aire de 0.52 cm^2 . La file de platine est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. Le contact électrique est assuré par une pince métallique.



Figure II.6 : Electrode d'auxiliaire.

c) Electrode de travail :

C'est une électrode en plaque d'acier X 70 avec une surface active 0.785 cm^2 . Elle représente la surface d'étude où les dépôts dont on veut connaître les caractéristiques sont effectués.



Figure II.7 : Electrode de travail.

II.2 Techniques d'électrodépositions utilisées :

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

II.2.1 Voltammétrie cyclique :

a) Voltammétrie cyclique de Zinc:

Pour obtenir le dépôt de zinc sur un substrat de l'acier à partir du bain de solution (ZnCl_2 + Et-gel), par voltammétrie cyclique tracé avec une vitesse de balayage égale 50 mV/S dans un domaine de potentiel compris entre la plage ($E_{\text{libre}}(-500) \rightarrow -1500 \text{ mV} \rightarrow +200 \text{ mv}$).

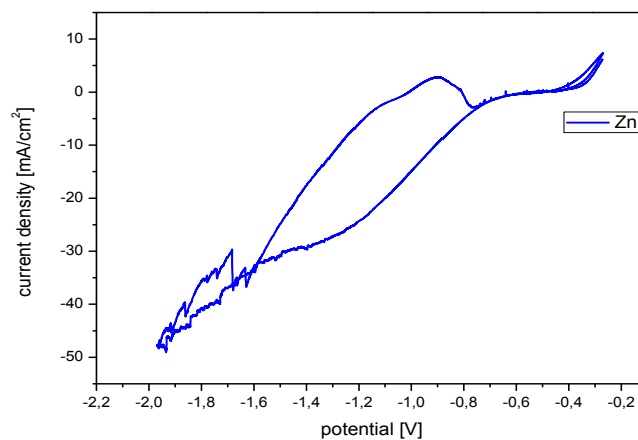


Figure II.8 : Voltampérogramme de l'acier X70 dans une solution de ZnCl_2 + Et-gel avec une vitesse de balayage 50 mV/S.

b) Voltammétrie cyclique de Cuivre :

Nous avons étudié initialement de dépôt de Cuivre sur un substrat de l'acier (X 70) à partir du bain de solution ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + Et-gel), par voltammétrie cyclique tracé avec un balayage de 50 [mV/S] dans un domaine de potentiel compris ($E_{\text{libre}} \rightarrow -1000 \text{ mV} \rightarrow +100 \text{ mV}$).

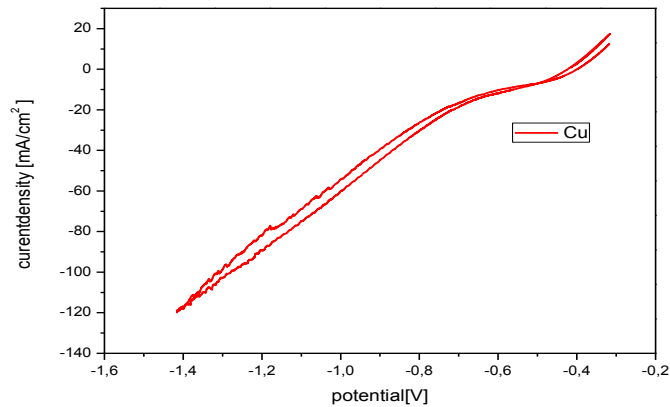


Figure II.9 : Voltampérogramme de l'acier X70 dans une solution de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + Et-gel avec une vitesse de balayage 50 mV/S.

II.2.2 Chronopotentiométrie

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

a) Chronopotentiométrie de zinc

Les chronopotentiogrammes de zinc (Zn), sont obtenus à partir des électrolytes de chlorure de zinc (ZnCl_2) + 2.5 ml Éthylène glycol de (Et-gel) ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), et le pH = 1.5 avec faible agitation, tracé la courbe à densité de courant égale -125 mA/cm^2 .

Le choix de courant constant de déposition est fixé après plusieurs essais à différentes valeurs de la densité de courant (-30 jus qu'à -125 mA/cm^2).

Et dans domaine de potentiel $[-1400 \rightarrow 1400 \text{ mV/ECS}]$ pendant trois minutes sur une électrode d'acier de surface 0.785 cm^2 .

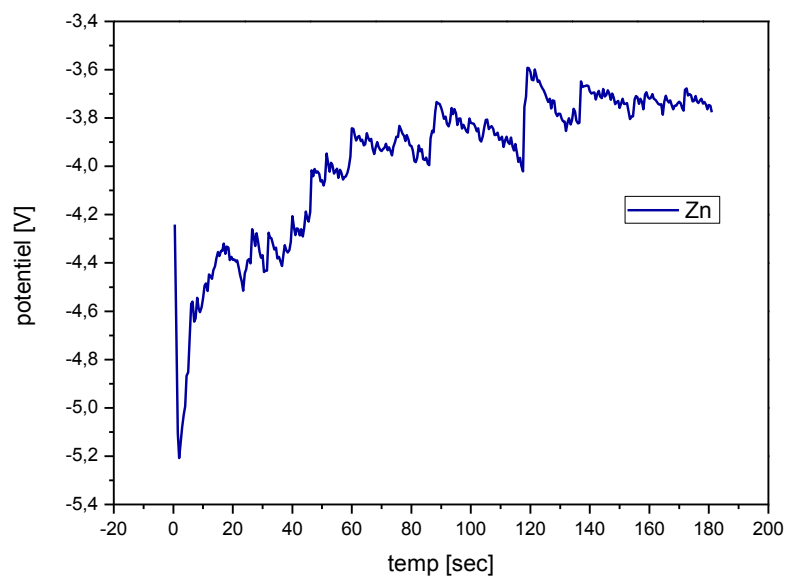


Figure II.10 : Suivi chronopotentiométrie d'une solution de zinc.

b) Chronopotentiométrie de cuivre

Le chronopotentiométrie de cuivre (Cu), sont obtenues à partir des électrolytes de chlorure de Cuivre hydrate $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 2.5 ml Éthylène glycol de (Et-gel) ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), et le $\text{pH} = 1.5$ avec petite agitation, tracé la courbe à densité de courant égale -125 mA/cm^2 .

Le choix de courant constante de déposition est fixé après plusieurs d'essais à différentes valeurs de la densité de courant (-30 jus qu'à -125 mA/cm^2).

Et dans domaine de potentiel $[-1400 \rightarrow 1400 \text{ mV/ECS}]$ pendant trois minute sur une électrode d'acier de surface 0.785 cm^2 .

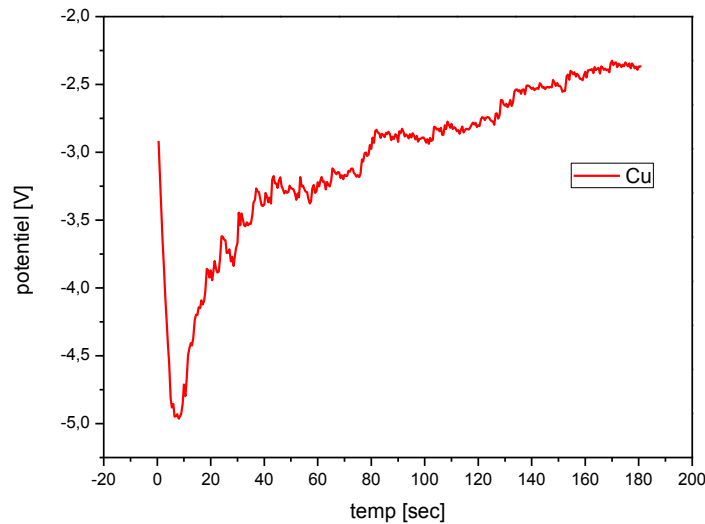


Figure II.11 : Suivi chronopotentiométrique d'une solution de cuivre.

II.2.3 Caractérisations électrochimiques

II.2.3.1 Technique Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

a) Solution :

Des électrolytes dans lesquels nous avons choisis de travailler est une solution de chlorure de sodium NaCl 3%, naturellement aérés, sans agitation, il s'agit d'une solution de chlorure de sodium Na Cl (30 g/l) (teneur moyenne en sel 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 la solution pour obtenir une solution homogène.

Pour augmenter le pH de solution à pH = 8, on ajoute quelques gouttes de KOH, et la température ambiante.

b) 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 :

- La température des essais est celle du milieu ambiant.
- pH= 8.
- 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 100 ml (introduit ce volume dans un bécher).

II.2.3.2 Droit de Tafel

a) Solution :

Electrolytes dans lesquels nous avons choisis de travailler sont une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 , 0.2 mol/l), avec agitation.

Il s'agit d'une solution 5.64 ml d'acide sulfurique concentré dans un 500 ml 'eau distillée, puis en agité la solution pour obtenir solution homogène.

Le pH est égale 1.5 et la température des essais celle du milieu ambiant.

b) Conditions expérimentales:

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

- La température des essais est celle du milieu ambiant.
- pH= 1.5
- 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 100 ml (introduit ce volume dans un bécher).

Après l'introduction de l'échantillon dans la solution, est marche l'agitation.

c) Les Courbes de polarisation (intensité_ potentiel)

A l'aide d'un générateur extérieur « potentiostat » et d'une électrode auxiliaire de platine, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, sont état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur potentiel. Les courbes de polarisation est $i=f(E)$, le trace des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de la corrosion de qui compose différentes réactions élémentaires.

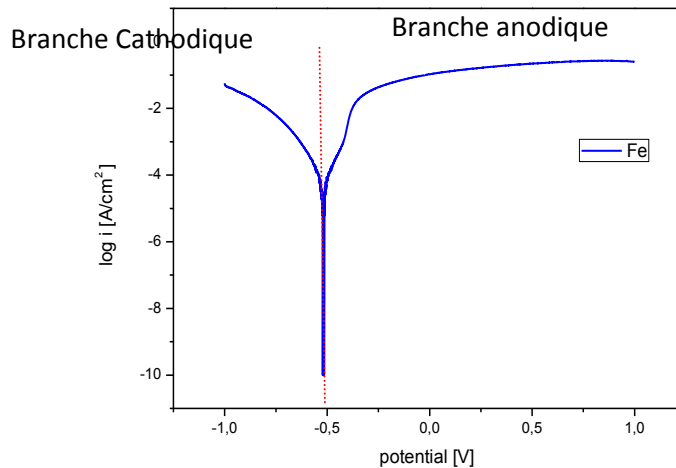
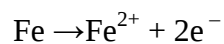


Figure II.12 : courbes de polarisation.

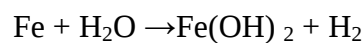
La courbe de polarisation **log j = f(E)** d'un métal dans une solution aqueuse est composée à trois branches :

1. Branche anodique, représenter les réactions oxydations :



Par convention, la densité de courant est positive dans le domaine anodique.

2. Branche cathodique, représenter les réactions réduction :



Par convention, la densité de courant est négative dans le domaine cathodique.

II.3 Résultats et les discussions

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

II.3.1 Electrodéposition du zinc

II.3.1.1 Voltammétrie cyclique de Zn :

Les courbes de voltammétrie cyclique de Zn, sont obtenues à partir des électrolytes de chlorure de zinc ($\text{ZnCl}_2 = 0.6815\text{g}$) + 2.5 ml de Éthylène glycol (Et-gel) et le pH =1.5 avec petite agitation, tracé la courbe avec une vitesse de balayage égale 50 mV/S dans le domaine

de potentiel ($E_{\text{free}}(-500) \rightarrow 200 \rightarrow -1500$ mV/ECS) sur une électrode d'acier de surface 0.785cm^2 .

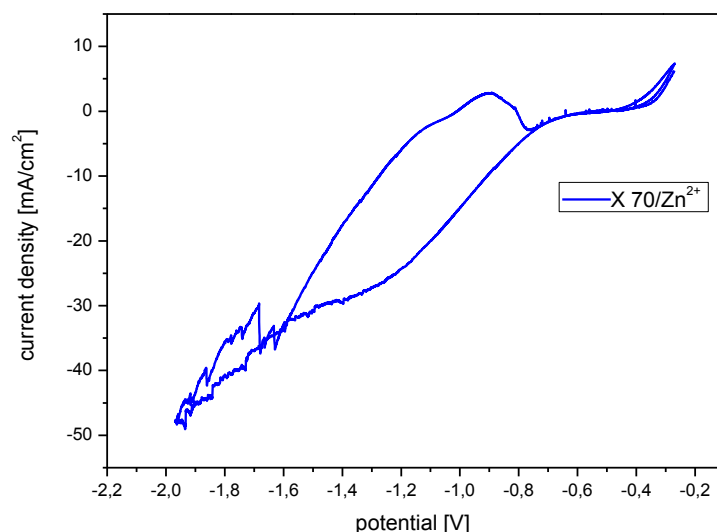
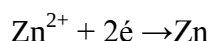


Figure II.13: Voltampérogramme de l'acier X70 dans le milieu de Zn.

On observe présence d'un épaulement sur le voltammétrie cyclique [-0.7 à -1.6 V/ECS]

Les réactions électrochimiques correspondant aux pics cathodiques sont suivantes :



II.3.1.2 Chronopotentiométrie de zinc :

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

La figure II.14 présente la chronopotentiométrie de Zn, obtenues à partir des électrolytes précédents $\{(\text{ZnCl}_2) + 2.5 \text{ ml de (Et-gel)}\}$ et le pH = 1.5 avec petite agitation, tracé la courbe à densité de courant égale -125 mA, après la préparation plusieurs d'essais à différentes valeurs de la densité de courant (-30 jus qu'à -125 mA/cm²).

Et dans domaine de potentiel [-1400 → 1400 mV] pendant trois minutes sur une électrode d'acier de surface 0.785cm^2 .

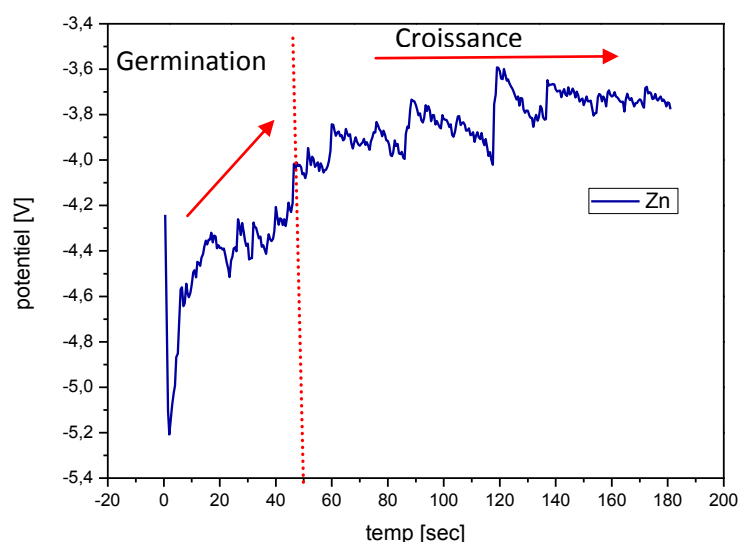


Figure II.14 : Suivi chronopotentiométrie d'une solution de Zn.

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 subdivisée en deux parties. La première partie montre que la vitesse du dépôt est rapide, après la formation de l'interface Zn, la courbe augmente jusqu'à [-3.7 V/ECS] est stabilisée qui indique l'état d'équilibre de dépôts.

II.3.2 Electrodeposition du cuivre

II.3.2.1 Voltamètre cyclique de Cuivre :

La figure II.15 présente le Voltammétrie cyclique de Cu, obtenues à partir des électrolytes de chlorure de cuivre hydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0.8524\text{g}$) + 2.5 ml de (Et-gel) et le pH =1.5 avec petite agitation, tracé la courbe avec une vitesse de balayage égale 50 mV/S dans le domaine de potentiel ($E_{\text{free}} \rightarrow 100 \rightarrow -1000 \text{ mV/ECS}$) sur une électrode d'acier de surface 0.785cm^2 .

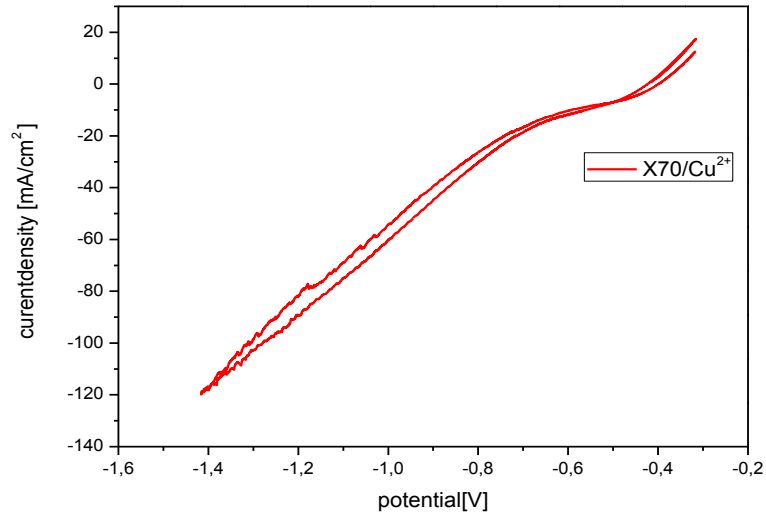
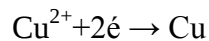


Figure II.15 : Voltampérogramme de l'acier X70 dans le milieu de Cu.

On observe présence d'un épaulement sur le voltamètre cyclique à l'intervalle [-0.5 _ -0.8 V/ECS].

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



II.3.2.2 Chronopotentiometrique de cuivre :

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

La figure II.16 présenté le chronopotoinmetrie de Cu, sont obtenues à partir des électrolytes précédent de {(CuCl₂) + 2.5 ml de (Et-gel)}, et le pH =1.5 avec faible agitation, tracé la courbe à densité de courant égale -125 mA/cm².

Le choix de courant constante de déposition est fixé après plusieurs d'essais à différentes valeurs de la densité de courant (-30 jus qu'à -125 mA/cm²).

Et dans domaine de potentiel [-1400 → 1400 mV] pendent trois minute sur une électrode d'acier de surface 0.785cm².

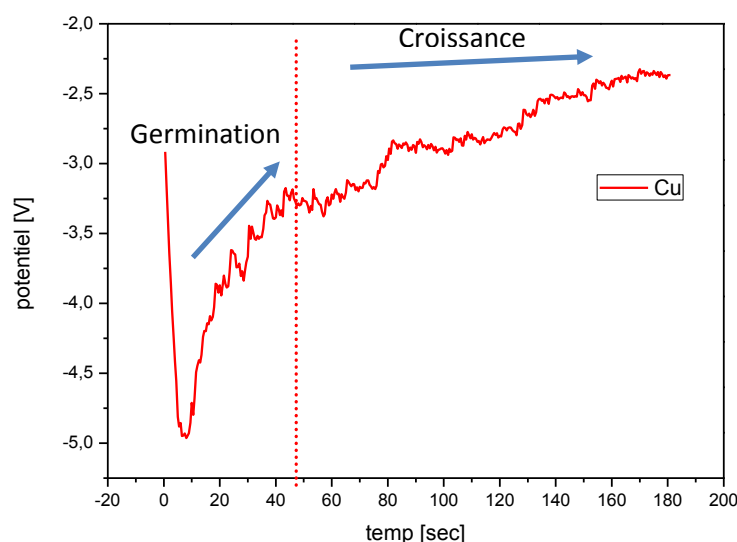


Figure II.16 : Suivi chronopotentiométrie d'une solution de Cu.

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 subdivisée en deux parties. La première partie montre que la vitesse du dépôt est rapide, après la formation de l'interface Cu, la courbe augmente jusqu'à [-2.6 V/ECS] est stabilisée qui indique l'état d'équilibre de dépôts.

II.3.3 Caractérisation électrochimique

Le diagramme d'impédance de l'électrode d'acier obtenu à partir des électrolytes du chlorure de sodium NaCl 3% (30 g/l), et le pH est égale 8.

II.3.3.1 Potentiel libre (E_{libre}) :

La figure II.17 présentée le potentiel libre de Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) de Cu, Zn, et Fe.

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

- Le potentiel du Cu égale -0.360 V/ECS, après la diminution à -0.567 V est stabilisée pendant la durée.
- Et le potentiel du Fe égale -0.453 V/ECS à -0.577 V/ECS.
- Le potentiel du Zn égale -1.760 V/ECS à -1.099 V/ECS.

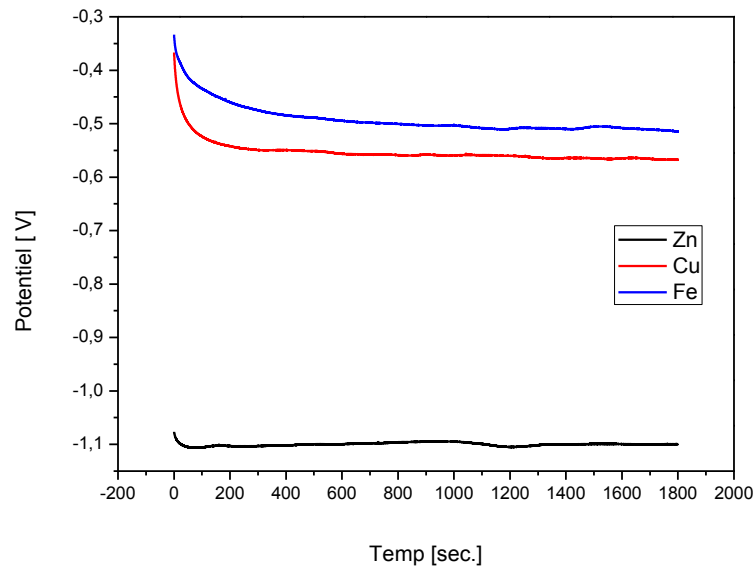


Figure II.17 : Potentiels libres des systèmes Acie X70 ; Cu/Acier X70 et Zn/Acier X70 dans un milieu de 3% NaCl à pH=8.

L'allure de la courbe de potentiel libre de cuivre et les valeurs observées montre bien que la surface du substrat n'est pas totalement recouverte par le cuivre c'est-à-dire ces valeurs du potentiels sont proches à les valeurs de l'acier malgré une couleur jaune a été observée donc on peut dire que le revêtement formé est poreux.

On note que le potentiel de zinc est plus négatif que celui du substrat, ce qui indique, qu'en plus de barrières protectrices, ces dépôts offrent une protection cathodique de l'acier par anode sacrificielle.

II.3.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures d'impédance présentées dans cette partie sont réalisées, pour une électrolyse de chlorure de sodium 3% (30g/l), avec pH= 8. On remarque une seule boucle capacitive caractéristique d'un processus de transfert de charge dans chaque cas.

Les diagrammes d'impédances ont été tracés au potentiel libre dans le plan complexe $-Im(Z)$ en fonction de $Re(Z)$ d'une gamme de fréquence allant de 100KHz jusqu'à 10mHz à une amplitude de 10mV.

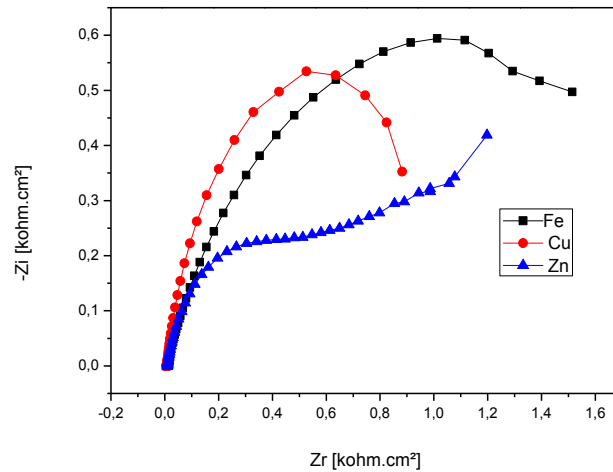


Figure II.18 : Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist d'une électrode d'acier en milieu NaCl 3%.

Tableau II.3 : Valeurs de R1, R2 et C (capacité) du diagramme d'impédance.

Les compositions	R_s (ohm.cm ²)	R_p (kohm.cm ²)	C (capacité) μF/cm ²
Fe	6.323	1.998	1258
Cu	6.957	1.340	4748
Zn	9.571	0.6408	198.6

Le diagramme nous permet d'estimer les valeurs des différentes résistances de notre système électrochimique. On peut estimer la valeur de la résistance de transfert de charge R_{tc} par l'extrapolation de l'arc du cercle jusqu'à l'axe des réels aux faibles fréquences.

Dans chaque cas, on observe la présence d'une seule boucle, de ces boucles capacitives qui représentent la résistance de transfert de charge.

On n'observe que la résistance de polarisation :

- L'acier est 1.998 KΩ.cm².
- R_p de cuivre est égale 1.340 KΩ.cm².
- R_p de zinc est égale 0.6408 KΩ.cm².

La résistance la plus élevée a été observé pour le l'acier.

II.3.4 Courbes de polarisation:

La corrosion en milieu acide (chlorure) des dépôts {de cuivre, zinc, et l'acier) été évaluée également en traçant les droites de Tafel dans un 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.19 représentée les courbes de polarisation potentiodynamique qui décrit l'effet de corrosion du l'acier dans le milieu acide (H_2SO_4) pour formation les dépôts (de Zn, Cu) et l'acier, avec la vitesse de balayage 60 mV/S.

Les courbes de potentiel libre

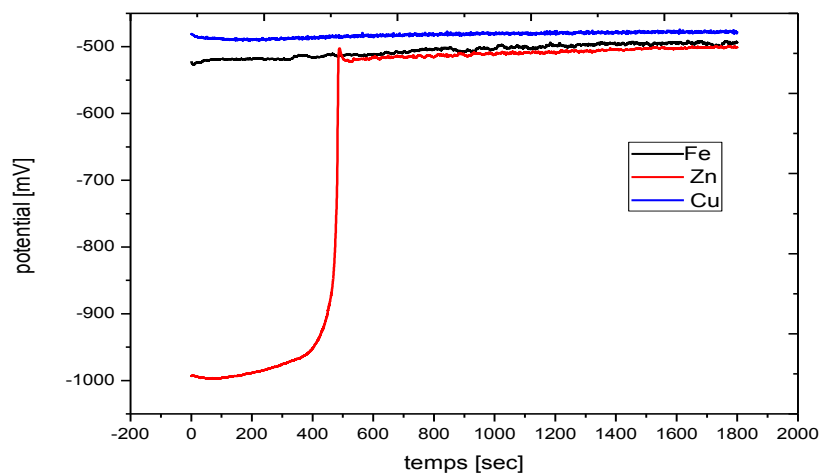


Figure II.19 : Potentiels libres des systèmes Acie X70 ; Cu/Acier X70 et Zn/Acier X70 dans un milieu de H_2SO_4 0.2 M.

Le Potentiel de zinc d'une valeur de -1V/ECS stable jusqu'à 500 [sec], -5V/ECS est juste après cette durée le potentiel augmente d'une manière rapide et prend les valeurs de potentiel de l'acier qui montre la corrosion de dépôt de zinc dans cette milieu.

Pour le potentiel de cuivre est égale -4.55 V diminue rapidement a potentiel d'acier, cette diminution est due au milieu corrosif.

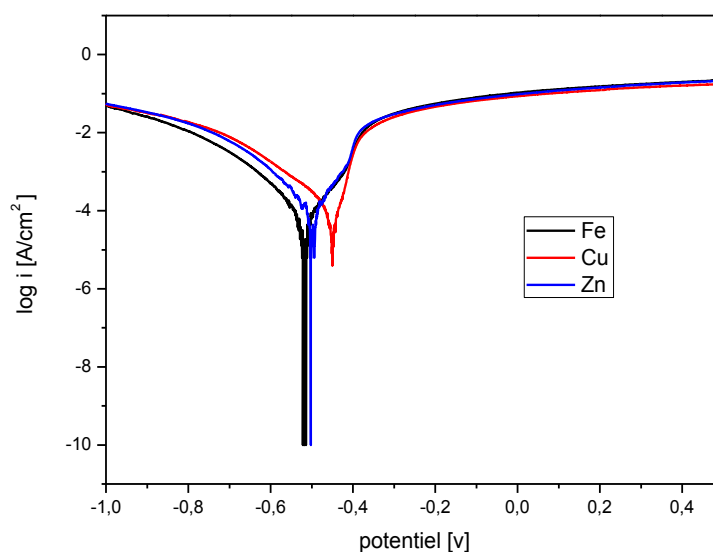


Figure II.20 : Courbe de polarisation et tracé de la droite de Tafel dans le plan semi-logarithmique.

Les valeurs de E_{corr} , I_{corr} et I_a , I_c

Tableau II.4 : paramètres de corrosion : E_{corr} , I_{corr} , β_a , β_b , R_p dans le milieu $\text{H}_2\text{SO}_4(0.2 \text{ M})$.

Les Dépôts	$E_{\text{corr}}(\text{mV})$	$I_{\text{corr}}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$\beta_a(\text{mV})$	$\beta_c(\text{mV})$	$R_p(\text{ohm}/\text{cm}^2)$
L'acier	-518	224.1	85	-158.6	160.01
Zinc	-494	241.3	68	-144.6	302.05
cuivre	-451	170.5	41.1	-145.1	153.91

L'extrapolation des droites de Tafel montre bien que le dépôt du cuivre est le plus résistant par rapport à le dépôt du zinc mais d'après les valeurs de potentiels de corrosion on peut constater qu'avant la polarisation le dépôt de zinc n'existe plus et le revêtement de cuivre est poreux.

II.3.5 Electrodeposition d'alliage Zn_Cu

II.3.5.1 Voltammétrie cyclique d'alliages

La figure II.21 le voltammétrie cyclique de Cu-Zn, des trois alliages, le premier alliage de 25 ml de zinc (ZnCl_2) + 75 ml de cuivre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), le deuxième de 50 ml de zinc + 50 ml de cuivre, et le troisième 75 ml de zinc + 25 ml de cuivre. + 2.5 ml de Éthylène

glycol (Et-gel) dans chaque essai et le pH =1.5, avec petite agitation, tracé la courbe avec une vitesse de balayage égale 50 mV/S dans le domaine de potentiel

($E_{\text{free}} \rightarrow 200 \rightarrow -1500$ mV/ECS) sur une électrode d'acier de surface 0.785cm^2 .

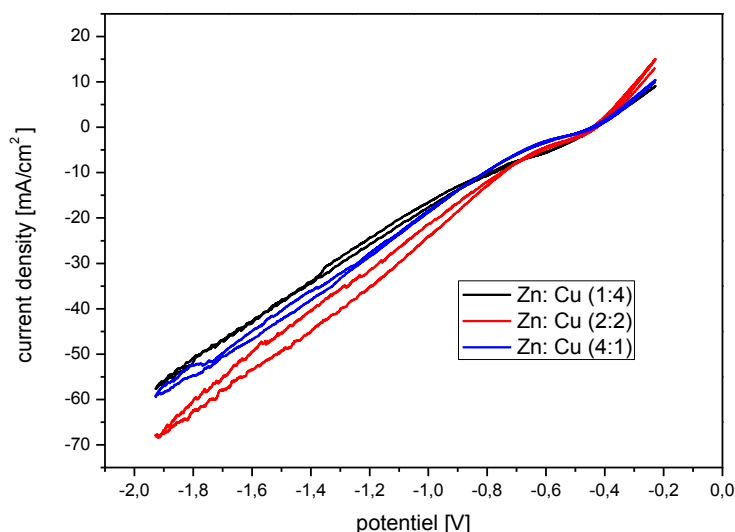


Figure II.21: voltammogramme d'alliages (Cu_Zn).

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 pur, ce qui indique que l'effet de cuivre est prédominant dans ces l'alliage.

II.3.5.2 Chronopotentiométrie d'alliages

Selon les résultats de voltammetrie précédent (la figure II.21), nous avons choisir les meilleurs paramètres électrochimiques (la densité de courant) qui nous permettent la formation des films d'alliages (Cu_Zn) sur l'électrode d'acier.

Nous avons appliquée la densité de courant est égal -125 mA pendent trois minute, qui tracée les courbes de chronopotentiométrie d'alliage en fonction de temps (la figure II.22)

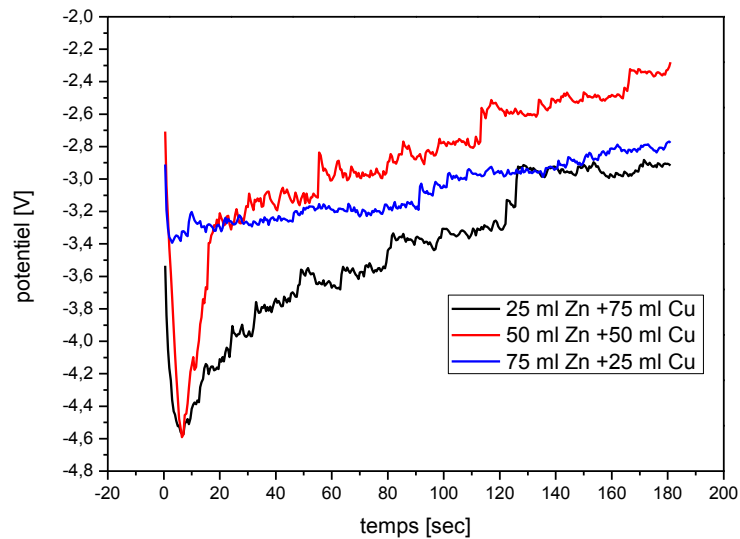


Figure II.22 : Suivi chronopotentiométrique des alliages (Cu_Zn).

Le chronopotentiométrie montre l'évolution du courant en fonction du temps de déposition à partir d'un mélange de deux solutions de zinc et de cuivre.

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

II.3.5.3 Caractérisations électrochimiques

a) Potentiel libre de (SIE) :

La figure II.23 présentée le potentiel libre de Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) d'alliage (Cu-Zn).

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

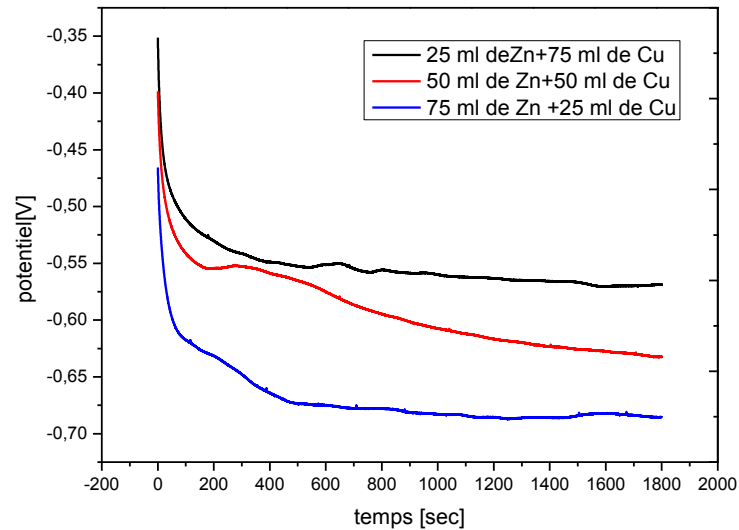


Figure II.23 : Potentiels libres de revêtements obtenus par différents systèmes Zn-Cu.

Pour les trois systèmes le potentiel libre diminue et se stabilise à partir de 700s à des valeurs inversement proportionnelles avec le volume de la solution de Zn.

b) 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= 8. On remarque une seule boucle capacitive caractéristique d'un processus de transfert de charge dans chaque cas.

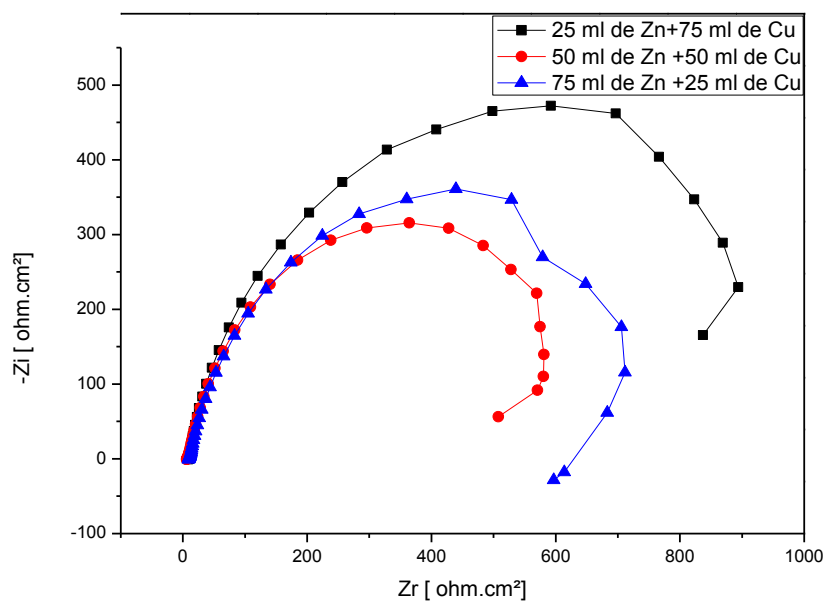


Figure II.24 : Diagramme d'impédance sur le plan de Nyquist pour les trois systèmes en milieu de NaCl 3%.

Les Valeurs de R_1 , R_2 et C (capacités) du diagramme d'impédance dans le tableau suivant :

Tableau II.5 : Paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique du cuivre dans NaCl 3%.

Les compositions	R_s (ohm.cm ²)	R_p (kohm.cm ²)	C (capacité) μF/cm ²
25 ml de Zn+75 ml de Cu	9.373	1.150	3457
50 ml de Zn+50 ml de Cu	7.735	0.7393	2712
75 ml de Zn+25 ml de Cu	10.29	0.8824	2849

L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) des dépôts électrochimiques à été menée dans un système électrochimique à trois électrodes dans une solution de chlorure de sodium à pH=8.

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

Dans les trois cas, le dépôt est immergé dans une solution de NaCl (3%), les spectres d'impédance sont représentés sur la figure II.24, qui montre la présence d'une 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 la résistance de polarisation est varié selon le système ; la résistance la plus élevée a été observé pour le système (Zn : Cu) (1 : 4) ce dépôt est le plus résistant.

Conclusion générale

Le travail effectué dans le cadre de ce mémoire de master, consiste à étudier les conditions expérimentales permettant électrodépositions du cuivre, le zinc et ces alliages en l'acier X 70, l'ajoute éthylène glycol un agent complexant, parmi les dépôts élaborés le dépôt du cuivre est le plus résistant.

Les techniques utilisé dans dans notre travail sont : voltammétrie cyclique, chrono-potentiométrie, impédance électrochimique et droites de Tafel.

En premier lieu nous avons optés les conditions expérimentales pour l'électrodéposition de cuivre, de zinc et des alliages ont des compositions suivante : **(Zn : Cu)** (1 :4), **(Zn : Cu)** (2 :2), et **(Zn : Cu)** (4 : 1).

Pour la caractérisation des testes de corrosion ont été effectué : les comportements dans un milieu de 3% NaCl. Nous avons proposés d'utiliser le complexant éthylène glycol

Le processus d'électrodéposition de l'alliage Zn-Cu est étudié par les techniques électrochimiques : voltammétrie cyclique, chrono-potentiométrie, impédance électrochimique. Les mesures électrochimiques permis de proposer un électrolyte acide stable pour obtenir des dépôts de Zn-Cu de meilleure qualité.

L'alliage Zn-Cu destiné essentiellement à la lutte contre la corrosion les résultats obtenus par la polarisation et la SIE montrent que ce type d'alliage a un pouvoir protecteur de l'acier du à sa résistance contre la corrosion électrolytique.

En perspectives, nous comptons compléter ce travail par l'étude de la morphologie des dépôts élaborés par la microscopie électronique et l'étude de l'effet de certains paramétré tel que la température, le temps, le pH.....

Références bibliographie

- [1] : M. Khenadeki Amine : Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique, Mémoire de Magister en chimie, Université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen, 2013.
- [2] : Bouzekri Omayma : Contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier C38 en milieu acide chlorhydrique molaire par deux composés organiques dérivés de pyrazoles-Thiazoles, Mémoire de fin d'études, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, maroc (2016).
- [3] : M. Fragnet, M. C. Binet, M. AL. Millan, M. D. André, et M. G. Maire : Equipements latéraux des ponts protection contre la corrosion, collection du Guide technique GC novembre 1996.
- [4] : Ilanith Azoulay : Corrosion des aciers à long terme : Propriétés physicochimiques des hydroxysels ferreux, Thèse de Docteur de l'Université de La Rochelle, (2013).
- [5] : Morgan Allemand : Synthèse et caractérisation de films minces électrodéposés de cuivre – palladium, Mémoire présenté pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M. Sc.), Université du Québec Inrs-Energie, Matériaux Télécommunication, 2011.
- [6] : Niussha Shakibi Nia : Relations état métallurgique / propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructurés, Thèse de Docteur de l'Université de La Rochelle, (2014).
- [7] : DJOUDER Wahib & BOUFASSA Khaled : Electrodéposition de l'alliage Zn-Mn en milieu citrate Application dans le béton armé, Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira – Bejaia, 2015.
- [8] : JONATHAN Szymczak : Contribution à l'électrodéposition en milieu liquide ionique de tellure de bismuth en vue de son dopage, Thèse de DOCTEUR de l'université de LORRAINE, 2013.
- [9] : DERBAL Sabrine : Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn, Mémoire de Magister, Université Ferhat ABBAS- Setif1, (2014).
- [10] : ASSELI Rabah : Synthèse par voie électrolytique et caractérisation d'alliages NiW. Comportement électrochimique en milieu alcalin concentré, Mémoire de Magister, Université Ferhat ABBAS- Setif1, (2014).
- [11] : Sara CHAKRI : Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2015).

- [12] : CHAIB Wassila et MESSAOUDI Abdeldjabbar, Etude de l'effet inhibiteur de quelques composés azotiques contre la corrosion d'aluminium dans un milieu HCl 1M, Mémoire de Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2017.
- [13] : Sameh ATHMANI : Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion, Mémoire de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, Alger 2013.
- [14]: HacıbrahimogluMY, BedirMandYavuzA 2016 Structural and corrosion study of uncoated and Zn–Cu coatedmagnesium-based Alloy Metals6 322
- [15] : HacıbrahimogluMY, Yavuz A, Oztas.M and Bedir.M 2016 Electrochemical and structural study of zinc-rich brass deposited from Pyrophosphate electrolyte onto the carbon steel Dig. J. Nanomater. Biostruct. 11 251–62 http://www.chalcogen.ro/251_HacıbrahimogluY.pdf
- [16] : Jie H, Xu Q, Wei L and Min Y 2016 Etching and heating treatment combined approach for superhydrophobic surface on brass substrates and the conséquent corrosion résistance Corros. Sci. 102 251–8
- [17] : Ebrahimzadeh. M, Gholami. M, Momeni. M, Kosari .A, Moayed .M Hand.Davoodi A 2015 Theoretical and experimental investigations on corrosion control of 65 Cu–35 Zn brass in nitric acid by two thiophenolderivatives Appl. Surf. Sci. 332 384–92

ملخص

من أجل رفع من خصائص مقاومة التآكل للفولاذ ، قمنا بترسب كهروكيميائي للنحاس، و الزنك، وسبائكهما باستخدام محلول شاردي يحتوي على كلوريد النحاس، وكلوريد الزنك بالإضافة إلى غلايكول إيثيلين كمضاف عضوي ،وقد تم استخدام الفولتامتري الحلقي لدراسة آلية الطلاء الكهربائي.

تم استخدام الاستقطاب عند جهد معين ومطيافية المقاومة الكهروكيميائية لتحديد خصائص الطلاء . مقاومة التآكل لبعض الطلاءات المتقنة عالية إلى حد كبير مثل طلاء النحاس ، وخاصة السبائك المتحصل عليها من خلط (75 مل من النحاس و25 مل من الزنك) في محلول كلوريد الصوديوم 3 % ذو درجة حموضة تساوي 8.

الكلمات المفتاحية: المقاومة، الترسب الكهروكيميائي، جهد الاستقطاب، مطيافية المقاومة الكهروكيميائية.

Résumé :

Afin d'augmenter la résistance de l'acier dans un milieu corrosif, des revêtements de zinc et cuivre et de ces alliages ont été préparés par électrodeposition potentiostatique à partir d'une solution aqueuse contenant du CuCl_2 , du ZnCl_2 et l'éthylène Glycole comme additive organique. Des tests de voltammétrie cyclique (CV) ont été utilisés pour étudier le mécanisme d'électrodeposition.

La potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisées pour caractériser les revêtements élaborés. La résistance contre la corrosion de quelques revêtements élaborés sont considérablement élevée tels que les revêtements de cuivre et surtout l'alliage obtenu par le mélange (25 ml de Zn + 75 ml de Cu) qu'a une résistance de polarisation plus basse dans un milieu de 3% de NaCl à un pH=8.

Mots clés : résistance, revêtement, électrodeposition, potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique.

Abstract:

In order to increase the corrosion resistance of the steel in a corrosive medium, zinc coatings of Copper and these alloy were prepared by potentiostatic electrodeposition from an aqueous solution containing CuCl_2 , ZnCl_2 and ethylene glycol as organic additive. Cyclic voltammetric (CV) devices were used to study the mechanism of electrodeposition. Potentiodynamics and electrochemical impedance spectroscopy were used to characterize elaborate coatings. The corrosion resistance of some elaborate coatings is considerably high such as copper coatings and especially the alloy obtained by the mixture (75ml the Cu +25 ml the Zn) that has a resistance polarization in a medium of 3 % NaCl at pH = 8.

Key words: resistance, coating, electrodeposition, Potentiodynamics, electrochemical impedance spectroscopy.