

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de Master en : Génie des Procédés
Option : Génie de l'environnement

**L'effet de la concentration de Fe sur les caractérisations
d'un dépôt composite Zn-Fe**

Devant le jury composé de :

Président : Dr. LAIADI DJEMOUI

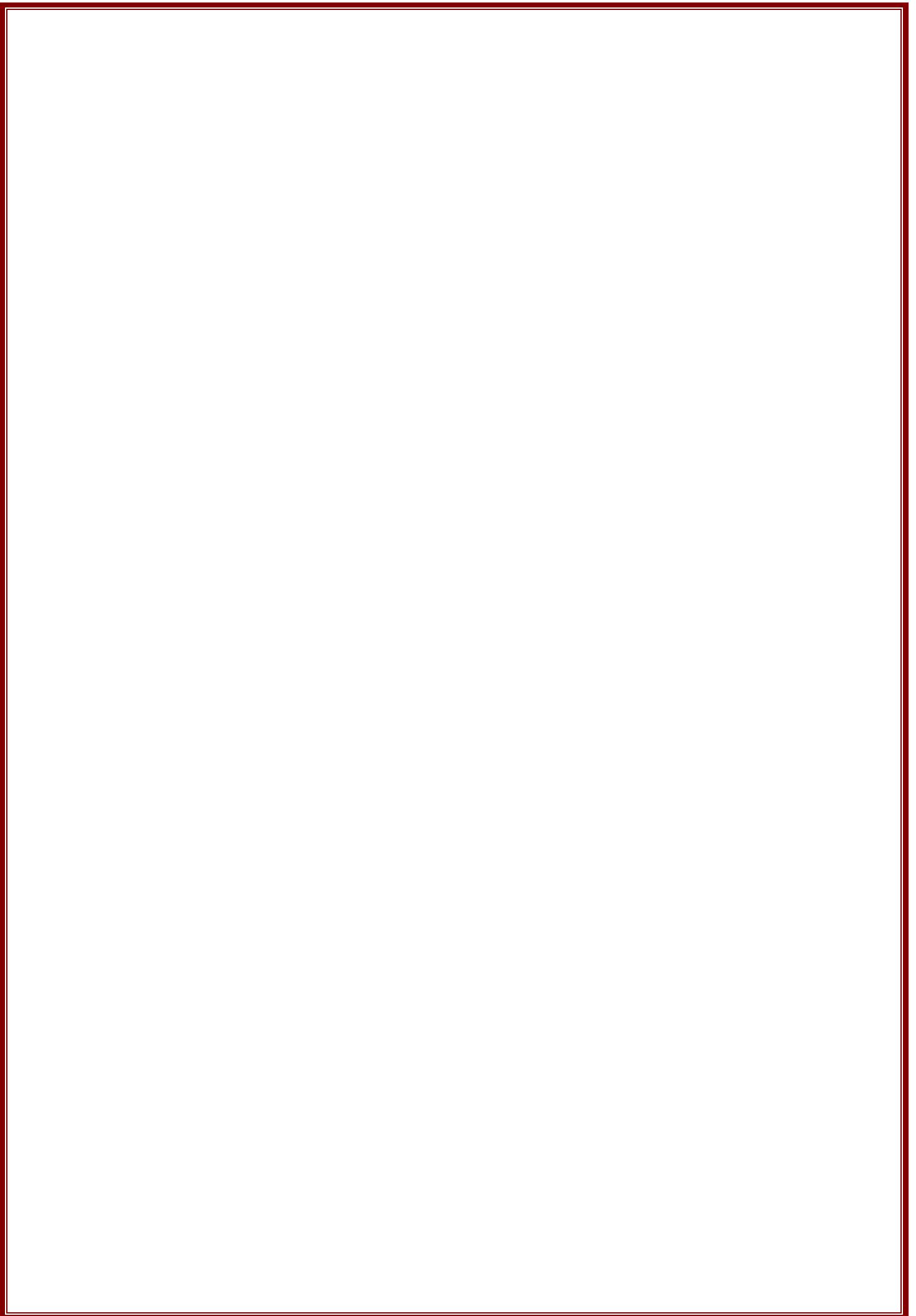
Encadreur : Dr. DIAIFI MALIKA

Examineur : Dr. GUATAF TAMAM ELHACHEMI

Présentée par :

Mehdi Djawhara

Promotion Juin 2017



Remerciement

*Louange à **ALLAH** Le Tout Puissant de m'avoir donné la force et la patience pour mener à bien ce modeste travail.*

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à tous ceux qui m'ont assisté dans la réalisation de cette thèse. Ma reconnaissance va plus particulièrement à :

*Mon encadreur Docteur **DAIAFI MALIKA** pour m'avoir fait l'honneur de diriger ce travail de recherche et pour m'avoir fait profiter de son savoir scientifique et son expérience pédagogique, qui ont été d'un apport considérable.*

*Aux **Membres du Jury** qui ont bien eu l'amabilité d'examiner et discuter mon travail.*

*J'exprime aussi ma gratitude à Monsieur **LAIADHI DJIMOU** chef du Département des Sciences et de la technologie pour ses conseils et orientations pédagogiques.*

*Je remercie également l'ensemble des **Enseignants** du département de Chimie Industrielle pour tous leurs efforts consentis dans ma formation.*

*J'adresse aussi un grand merci à mes chers collègues : **Achour Nadjwa**, pour l'ambiance et l'aide qu'elle m'a apportée. Je la souhaite une bonne continuation et beaucoup de succès*

*Je ne peux terminer sans avoir adressé toute ma reconnaissance à celui qui est pour beaucoup dans la réussite de mes études. Celui qui a été toujours présent à mes côtés : mon père **Mehdi bouguerra***

**Mehdi
Diawhara**

DEDICACES

***J**e dédie ce modeste travail :*

***A** toi ma **mère**, que je ne pourrais jamais te remercier pour ce que tu as fait pour moi.*

***A** toi mon **père** qui m'as tout appris et m'as donné le meilleur de toi-même.*

***A** vous mes grandes sœurs **Hanan et Zahia** qui m'ont toujours soutenu et encouragées.*

***A** vous mes chères frères **Trad, Salah, Kadeur, Sadek et Omar** pour ce qu'ils font pour moi.*

***A** toute la famille **Mehdi** dont je suis très fière.*

***A** toi mon marie **Bouharkat Messaoud** qui a été toujours présent à mes coté.*

***A** mes chères copines : **Amina, Najwa, Khaoula, Sara, Imen et Hanane**.*

Sommaire

Dédicaces	I
Remerciement	II
Sommaire	III
Liste des figures	IV
Liste des tableaux.....	V
Introduction générale.....	1
Chapitre I : la corrosion et les moyennes de protection	
1. Généralité sur la corrosion	6
1.1. Introduction :.....	6
1.2. Définition La corrosion:.....	6
1.3. Notion électrochimique de la corrosion.....	6
1.3.1. La corrosion électrochimique	6
1.3.2. Mécanisme de la réaction de corrosion électrochimique	6
1.4. Les type de corrosion.....	8
1.4.1. Corrosion Uniforme.....	8
1.4.2. Corrosion Galvanique	9
1.4.3. Corrosion Caverneuse	9
1.4.4. Corrosion Intergranulaire	10
1.5. Les types de protection par revêtements.....	11
1.5.1. Revêtements métalliques.....	11
1.5.2. Revêtement non métallique.....	13
1.5.2.1. Revêtements organiques.....	13
1.5.2.2. Revêtements inorganiques.....	13
1.6. Potentiel d'une électrode.....	14
1.6.1. Potentiel d'équilibre.....	14
1.6.2. Potentiel de Corrosion.....	16
1.7. La cinétique de corrosion.....	16
1.7.1. La vitesse de corrosion.....	16
1.7.2. Le transfert de charge.....	17
1.8. .Méthodes électrochimiques.....	18
1.8.1. Méthode des droites de Tafel.....	18

1.8.2. Méthode de la résistance de polarisation.....	20
2. Conclusion	21

Chapitre II : Généralité sur l'électrodéposition

1. Introduction.....	24
2. Principe de l'électrodéposition	24
3. L'électrodéposition des alliages métalliques.....	25
4. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition.....	25
4.1. Nature du métal à déposer	25
4.2. Nature du substrat	26
4.3. Composition d'électrolyte.....	26
4.4. pH de la solution.....	26
4.5. Température.....	26
4.6. Agitation.....	27
4.7. Densité de courant.....	27
5. Traitement de surface.....	27
5.1. Dégraissage.....	28
5.1.1. Dégraissage chimique.....	28
5.1.1. Dégraissage électrolytique.....	28
5.2. Décapage.....	28
6. Les applications pratiques d'électrodéposition	29

Chapitre III : Elaboration et caractérisation

1. Introduction	33
2. Elaboration des dépôts	33
2.1. Matériels utilisés	33
2.2. Les produits chimiques	35
2.3. Matériaux	37
2.5. Préparation de la surface	38
2.5.1. Dégraissage électrolytique	38
2.5.2. Décapage chimique	38
2.5.3. Rinçage	38
2.6. Bain électrolytique	38
2.6.1. Bain de zinc pur	39

2.6.2. Electrodeposition de zinc	39
2.6.3. Bain de Zinc-Fer	40
2.7. Techniques de caractérisation des revêtements	44
2.7.1. Diffraction de rayons X	44
2.7.2. Détermination de la taille des cristallites	45
2.7.3. Méthode voltamètre	46
Chapitre VI : Résultats et discussions	
3.1. L'analyse par diffraction des rayons	48
3.1.1. Détermination de la taille des cristallites	50
3.2. Méthode potentiodynamique	50
Conclusion générale	VII

Listes des figures

Chapitre I : la corrosion et les moyennes de protection

Figure I.1	Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide : (a) réaction Partielle cathodique, (b) réaction partielle anodique.	8
Figure I.2	Corrosion uniforme.	9
Figure I.3	Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.	9
Figure I.4	Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.	10
Figure I.5	Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.	10
Figure I.6	Revêtement cathodique (cas du nickel sur l'acier).	12
Figure I.7	Revêtement anodique (cas du zinc sur acier).	12
Figure I.8	Les moyens de protection contre la corrosion	14
Figure I.9	double couche est la zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis à vis du métal. C'est une zone préférentielle des ions et des molécules de solvant autour du métal.	16
Figure I.10	Courbe $\text{Log} I = f(E)$ et droites de Tafel	19

Chapitre II : Généralité sur l'électrodéposition

Figure II .1	Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse	23
Figure II .2	Equipements agricoles et Accessoires de jardinage	29
Figure II .3	Appareils ménagers, Chauffage, ventilation	30
Figure II .4	Pièces automobiles Panneaux de circuits	30
Figure II .5	Boucles d'attaches et les bijoux	31

Chapitre III : Elaboration et caractérisation

Figure III .1	Générateur de courant	33
Figure III .2	PH – Mètre	33
Figure III .3	Agitateur mécanique	34
Figure III .4	Balance électronique	34
Figure III .5	Thermometer	35
Figure III .6	Sulfate de zinc	35
Figure III .7	Sulfate de fer hydraté	36
Figure III .8	Citrate de sodium	36
Figure III .9	Acide borique	36
Figure III .10	Hydroxyde de sodium	37
Figure III .11	Sulfate de sodium	37
Figure III .12	bain de décapage chimique	38
Figure III .13	montage d'électrodéposition	40
Figure III .14	Les étapes d'obtention d'un revêtement de zinc	43
Figure III .15	diffractomètre de type D8 Advance- Brucker	44
Figure III .16	Schéma représentent le principe de la diffraction des rayons X par le plan réticulaires d'indice h, k et	45
Figure III .17	Le pic de Bragg.	46
Figure III .18	Montage de voltalab PGP201	46
Figure III .19	Exemple de courbe de polarisation avec les résultats de son traitement	47
Figure III .20	Spectres de diffraction des rayons différents des revêtements de Zn-Fe en différentes concentrations de Fe	48
Figure III .21	les courbes de polarisation des revêtements de Zn-Fe	51
Figure III .22	Variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction de la concentration de Fe	52
Figure III .23	Variation de la résistance de polarisation en fonction de la concentration de Fe	53

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III .20	Spectres de diffraction des rayons différents des revêtements de Zn-Fe en différentes concentrations de Fe	48
Figure III .21	les courbes de polarisation des revêtements de Zn-Fe	51
Figure III .22	Variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction de la concentration de Fe	52
Figure III .23	Variation de la résistance de polarisation en fonction de la concentration de Fe	53

Listes des tableaux

Chapitre I : la corrosion et les moyennes de protection

Tableau I .1	Potentiels électrochimiques standards	15
Tableau I .1	la vitesse de corrosion (Pour un acier $1 \text{ g.dm}^{-2}\text{.an}^{-1} = 12 \text{ Gm/an}$)	17

Chapitre III : Elaboration et caractérisation

Tableau III .1	composition de bai de zinc pur	39
Tableau III .2	composition de bain de $[\text{Zn} + \text{Fe} (0.05 \text{ mol/l})]$	41
Tableau III .3	composition de bain de $[\text{Zn} + \text{Fe} (0.1 \text{ mol/l})]$	41
Tableau III .4	composition de bain de $[\text{Zn} + \text{Fe} (0.15 \text{ mol/l})]$	42

Chapitre VI: Résultats et discussions

Tableau III .5	taille moyenne cristallites Zn -Fe	50
Tableau III .6	Les paramètres électrochimiques des courbes de polarisation	51



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La notion de traitement de surface par revêtement est une technique de plus en plus utilisée. Elle consiste à améliorer les propriétés à la surface par dépôt d'un film. Cette couche appelée revêtement, peut être utilisée afin d'augmenter la dureté, d'assurer la protection contre la corrosion ou d'améliorer les propriétés physiques particulières ou, en fin à usage. [1]

Le revêtement au zinc est largement utilisé pour protéger les métaux contre la corrosion. Mais sous mi atmosphérique sévère, le revêtement de zinc pur subit Corrosion rapide et souffre de la perte de propriétés fonctionnelles résultant dans un dépôt insatisfaisant. L'alliage de zinc avec des métaux du groupe fer (Fe, Ni et Co) améliore les propriétés protectrices et fonctionnelles de Revêtement de zinc par conversion. [2]

Parmi eux, l'électrodéposition en alliage Zn-Fe a reçu une attention considérable ces dernières années, en raison de son excellente résistance à la corrosion, sa bonne soudabilité, sa douceur et formabilité. De plus, l'alliage Zn-Fe avec une teneur en fer plus élevée sert de sous-revêtement efficace pour les peintures. [2]

La résistance du revêtement en alliage Zn-Fe est si significative que le temps requis Pour la formation de rouille blanche est 2 à 3 fois plus longue que la conventionnelle Revêtement de zinc. [2]

L'électrodéposition de l'alliage Zn-Fe est une codification anormale dans dont le moins de métal noble est déposé préférentiellement sous le placage conditions d'électrodéposition . Cette code anormale peut s'expliquer en considérant le mécanisme de suppression de l'hydroxyde de zinc, dans lequel le dépôt de fer (Plus noble métal) est fortement supprimé en présence d'inhibiteurs Zn (OH) 2 formé de manière préférentielle et adsorbé sur la cathode. Ainsi, le Fe présent dans le bain est à peine codé avec du zinc. Habituellement, les alliages de Zn-Fe sont généralement électrodéposés à partir de cyanure alcaline non cyanure et sulfate acide, chlorure et bains de chlorure de sulfate.[2]

L'objet de notre travail est la caractérisation des dépôts composites Zinc-Fer, sur un substrat en cuivre. Ces dépôts sont obtenus en utilisant un bain de sulfate, dans lequel ont été introduites en suspension les ($\text{Fe}^{+2}, \text{SO}_4^{-2} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) avec concentrations de 0.05, 0.1, 0.15. la

technique XRD a été utilisé pour l'analyse structurale, Études de polarisation potentiodynamique dans une solution de 33% NaCl. [3]

Le mémoire est structuré en trois chapitres, débutés par une introduction générale et clôturé par une conclusion générale

Dans le premier chapitre une étude bibliographique concernant généralité sur la corrosion et les moyennes protections.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'électrodéposition d'une façon générale et les domaines d'applications.

Le troisième chapitre représente une synthèse des couches sera élaborée les différents résultats obtenus.

Le dernier chapitre consiste les différents résultats obtenus et ses discussions

Références

- [1] MEKKAOUI. A; «Élaboration et caractérisation des revêtements de nickel déposés par voie électrochimique »; Université mohamed khider biskra ; Memoire de master; 2012-2013
- [2] K. O. Nayana, T. V. Venkatesha , K. G. Chandrappa ; Influence of additive on nanocrystalline, bright Zn–Fe alloy; Surface & Coatings Technology 235 (2013) 461–468 ; electrodeposition and its properties
- [3] LEHLALI. L. « L'effet de concentration de Ni Sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Ni-Zi » ; Université Mohamed Khider – Biskra. Mémoire de master ; 2015.



PARTIE THEORIQUE



Chapitre I :

Généralité sur La corrosion et

Les moyens de Protection

1. Généralité sur la corrosion**1.1. Introduction :**

L'importance économique de la corrosion n'est plus à démontrer. Elle affecte en effet de nombreuses structures, particulièrement les matériaux métalliques. Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres : (la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, le régime hydraulique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées.....) [1]

Les processus de corrosion électrochimique des métaux et alliages au contact de solutions aqueuses sont très fréquents. Ils sont dommageables pour les structures métalliques.

L'étude de la corrosion et des moyennes de protection contre la corrosion et en conséquence largement développée dans les laboratoires ainsi qu'en milieu industriel. [2]

1.2. Définition La corrosion :

C'est le phénomène d'interaction entre un métal ou alliage métallique et son environnement extérieur [3] (air, eau, humidité...) et qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés. [4]

Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux, elle est dite humide, lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides (électrochimiques). [5]

1.3. Notion électrochimique de la corrosion**1.3.1. La corrosion électrochimique :**

La corrosion électrochimique est le résultat de l'attaque d'un métal par un électrolyte. Elle a lieu dans des solutions aqueuses ou dans des sels fondus. Ces derniers sont susceptibles de conduire le courant par déplacement d'ions, les courants ioniques mis en jeu donnent au phénomène de la corrosion un aspect particulier. C'est ce qu'on appelle corrosion électrochimique.

Appelée aussi corrosion humide, elle se produit lorsqu'il y a hétérogénéité soit dans le métal ou l'alliage métallique soit dans le milieu. Il y a formation d'une pile avec passage d'un courant. [4]

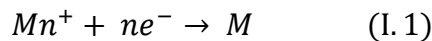
1.3.2. Mécanisme de la réaction de corrosion électrochimique :

Les réactions électrochimiques sont généralement associées au passage d'un courant dans une cellule d'électrolyse ou dans un générateur électrochimique en décharge. Il est également possible, dans des conditions expérimentales appropriées, d'observer des réactions électrochimiques à la surface d'une électrode qui n'est pas traversée par un courant. Il s'agit de réaction d'électrode spontanée au sens thermodynamique [2]

Les réactions de corrosion comportent au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique.

➤ **Réaction partielle cathodique :**

L'oxydant présent dans l'électrolyte diffuse vers la surface de l'électrode, ou il réagit en acceptant un ou plusieurs électrons (Fig.I.1) :



➤ **Réaction partielle anodique :**

La réaction partielle anodique implique un transfert de charge à l'interface: un atome métallique perd un électron et passe en solution [6].

Ces réactions d'oxydoréduction engendrent un courant anodique d'intensité I_a correspondant à l'oxydation du métal et un courant cathodique, d'intensité I_c correspondant à la réduction de l'espèce en solution. À l'équilibre, ces deux intensités de courant sont égales en valeur absolue ($I_a = I_c$), il s'agit de la corrosion naturelle [3].

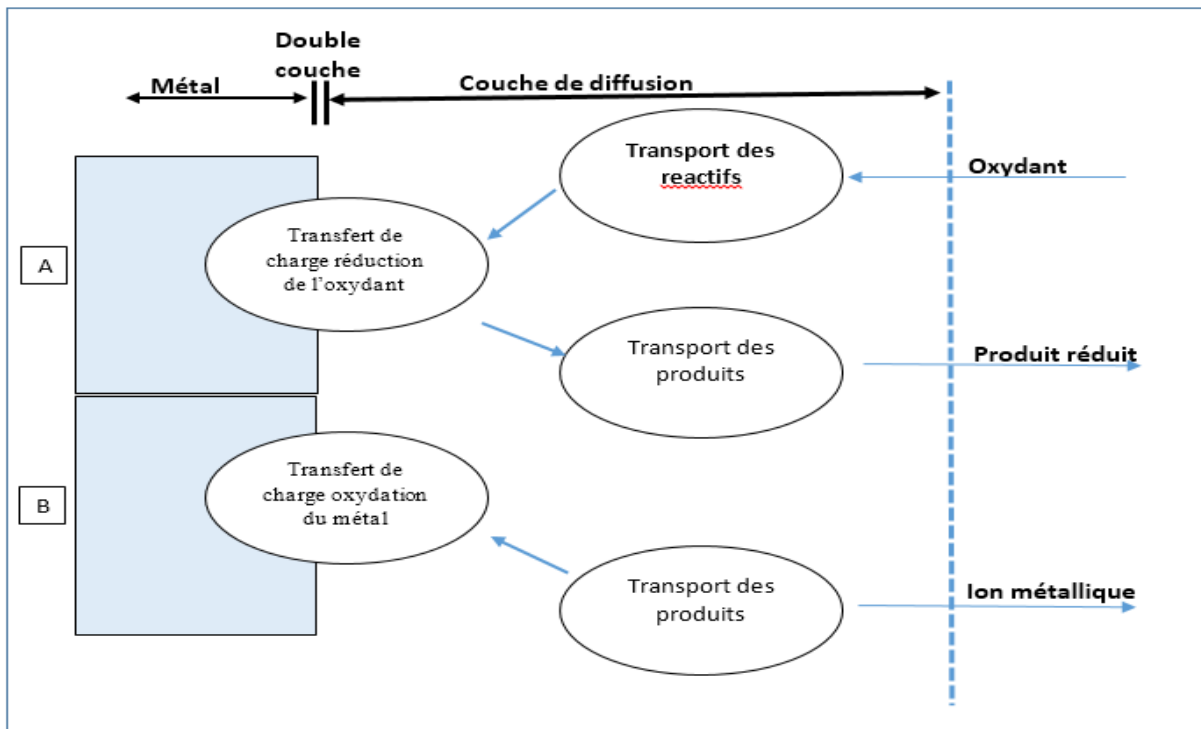


Fig.I.1. Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide : (a) réaction Partielle cathodique, (b) réaction partielle anodique.

1.4. Les types de corrosion

De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques. Différentes formes de corrosion dépendant de la nature du matériau et des caractéristiques de l'environnement ont ainsi pu être identifiées et répertoriées selon leurs principales manifestations visibles [1] :

1.4.1. Corrosion Uniforme :

La corrosion généralisée ou uniforme concerne la totalité de la surface de l'objet exposé à l'environnement agressif. Elle peut être uniforme (sans distinction de sites anodiques et cathodiques) ou bien lorsque les deux parties d'un même métal ne sont plus au même potentiel à cause d'une hétérogénéité ou d'un âge différent. Ce n'est pas la forme la plus dangereuse, car la durée de vie du matériau et son remplacement peuvent être programmés. C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Cette attaque est observée, par exemple, sur les métaux exposés aux milieux acides. [7]



Figure.I.2. Corrosion Uniforme

1.4.2. Corrosion Galvanique :

Elle est due à un contact entre des matériaux de nature différente exposés au même milieu conducteur appelé électrolytique. Cette situation est appelée "couplage galvanique", la corrosion galvanique fonctionne comme une pile qui constituée de deux électrodes plongent dans une solution électrolyte qui est en général une solution diluée d'acide.

Les deux électrodes sont reliées extérieurement par un circuit électrique qui assure la circulation des électrons.[4]

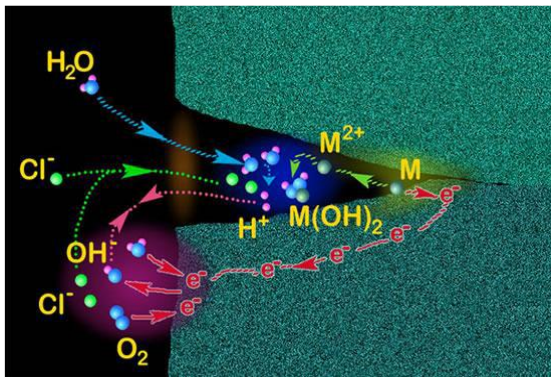


Figure.I.3. Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.

1.4.3. Corrosion Caverneuse :

Cette forme de corrosion est généralement associée à la présence de petits volumes de solution électrolytique stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. Le sable, la poussière, le

tartre, les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé.[7]

Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.[8]

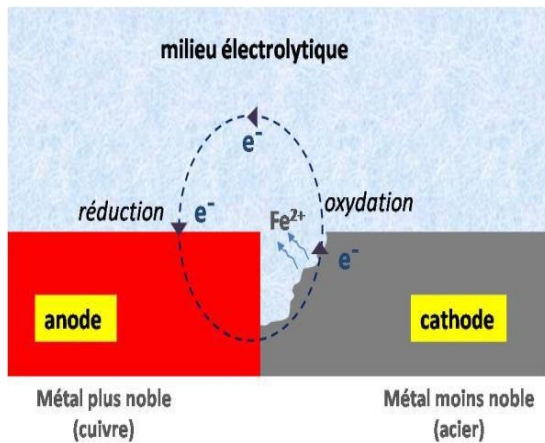


Figure. I.4. Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.

1.4.4. Corrosion Intergranulaire :

Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Ces derniers, en effet, constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide.[9]

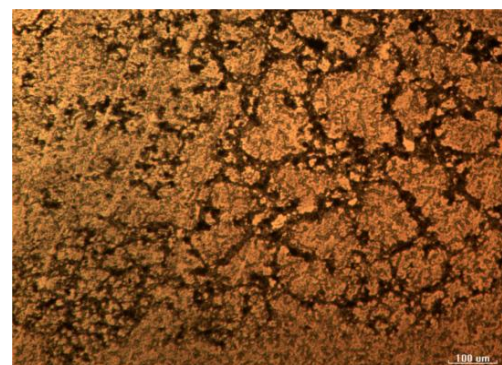
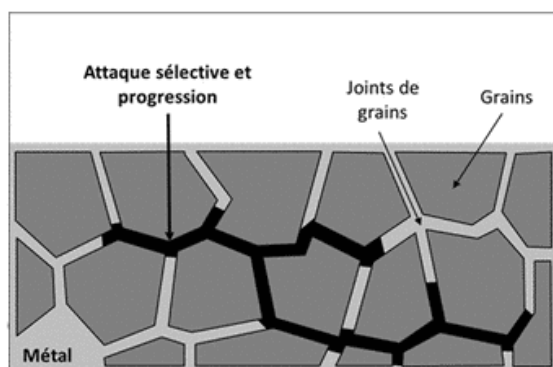


Figure.I.5. Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.

1.5. Les types de protection :

Les modes de protection portent essentiellement sur les matériaux et l'environnement chimique, ainsi pour la prévention de la corrosion il est possible d'agir sur le matériau, pour la protection contre la corrosion on a : protection par modification de l'état électrique de système, protection par revêtements (métalliques et non métalliques)

1.5.1 La protection par revêtements**1.5.1.1. Revêtements métalliques**

Il existe deux types de revêtements métalliques suivant les places relatives qu'occupent dans la classification électrochimique le métal qui constitue le revêtement et le métal à protéger.

Ainsi, dans le cas d'acier les revêtements de zinc, cadmium et aluminium sont anodiques ; les revêtements de plombs, étain, nickel cuivre argent, or, rhodium, platine sont cathodiques. On cherche à effectuer des revêtements aussi étanches que possible. Si une discontinuité apparaît dans le revêtement, le comportement du couple électrochimique formé dépend de la nature des métaux qui le constituent. Considérons le cas de la protection d'acier.

- **Les nobles** : dits aussi cathodiques, comme leur nom l'indique, les revêtements nobles de Ni, Ag, Cu, Pb ou Cr sur l'acier sont nobles dans la classification des potentiels de dissolution par rapport au métal de base. Il est important que les revêtements nobles soient toujours préparés avec un nombre minimum de pores et que de tels pores s'ils doivent exister soient aussi petits que possible pour empêcher l'accès de l'eau jusqu'au métal de base. Ceci implique souvent une augmentation de l'épaisseur du revêtement fig. (I.6).

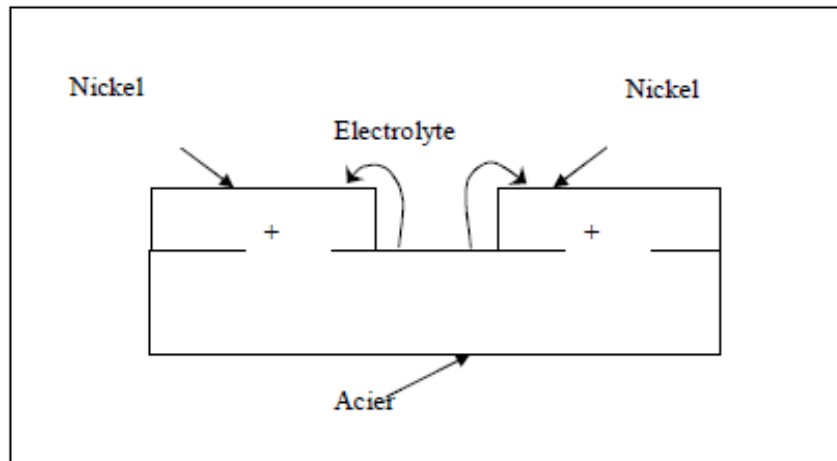


Figure .I.6. Revêtement cathodique (cas du nickel sur l'acier).

- **Les sacrificiels** : dits aussi anodiques ou consommables, tels que ceux de Zn ou de Cd, et également dans certains milieux ceux d'aluminium et d'étain sur l'acier. Le courant galvanique à travers l'électrolyte va du revêtement vers le métal de base, ce qui provoque une protection cathodique du métal. Tant qu'un courant suffisant s'écoule et que le revêtement reste en contact électrique, la corrosion du métal de base ne se produit pas. C'est pourquoi le degré de porosité des revêtements sacrificiels, contrairement à ce qui se passe pour les revêtements nobles, n'a pas une grande importance. Par conséquent, plus le revêtement est épais, plus la protection cathodique est de longue durée fig. (I.7) [4].

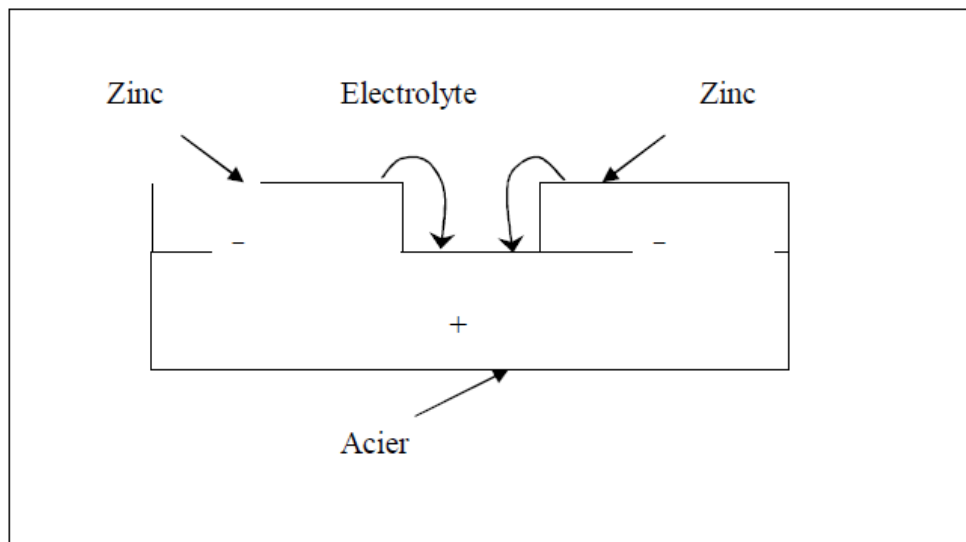


Figure.1.7. Revêtement anodique (cas du zinc sur acier).

1.5.2. Revêtement non métallique

Il s'agit principalement des peintures et des matières plastiques. Elles doivent posséder un certain nombre de qualités, imperméabilité à l'eau et aux gaz, grande adhérence, stabilité chimique.

1.5.2.1. Revêtements organiques**❖ Peinture :**

Il est nécessaire d'appliquer successivement deux types de peinture :

• Peintures primaires :

Elles sont le plus souvent à base de minium Pb_3O_4 , l'huile de lin servant de liant. Ce procédé est utilisé depuis très longtemps mais on connaît encore assez mal de mode d'action du minium. On emploie également les peintures Glycéro-Phtaliques au chromate de zinc. Elles assurent une très bonne protection d'une part à cause de leur adhérence et de leur imperméabilité, d'autre part grâce à l'action électrochimique du zinc qui exerce une protection cathodique.

• Peintures de finition :

La peinture de finition sert à protéger la peinture primaire, destinée plus particulièrement à éviter la corrosion, et à donner aux structures métalliques un aspect agréable.[4]

1.5.2.2. Revêtements inorganiques

Parmi les revêtements inorganiques; on distingue deux types:

- les couches de conversion,
- les couches étrangères au substrat.

Les couches de conversion sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi. Elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. Les couches étrangères au substrat sont, en revanche, fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas une réaction du substrat, tels les procédés PVD et CVD ou l'émaillage. La composition des couches est alors indépendante de celle de substrat [10].

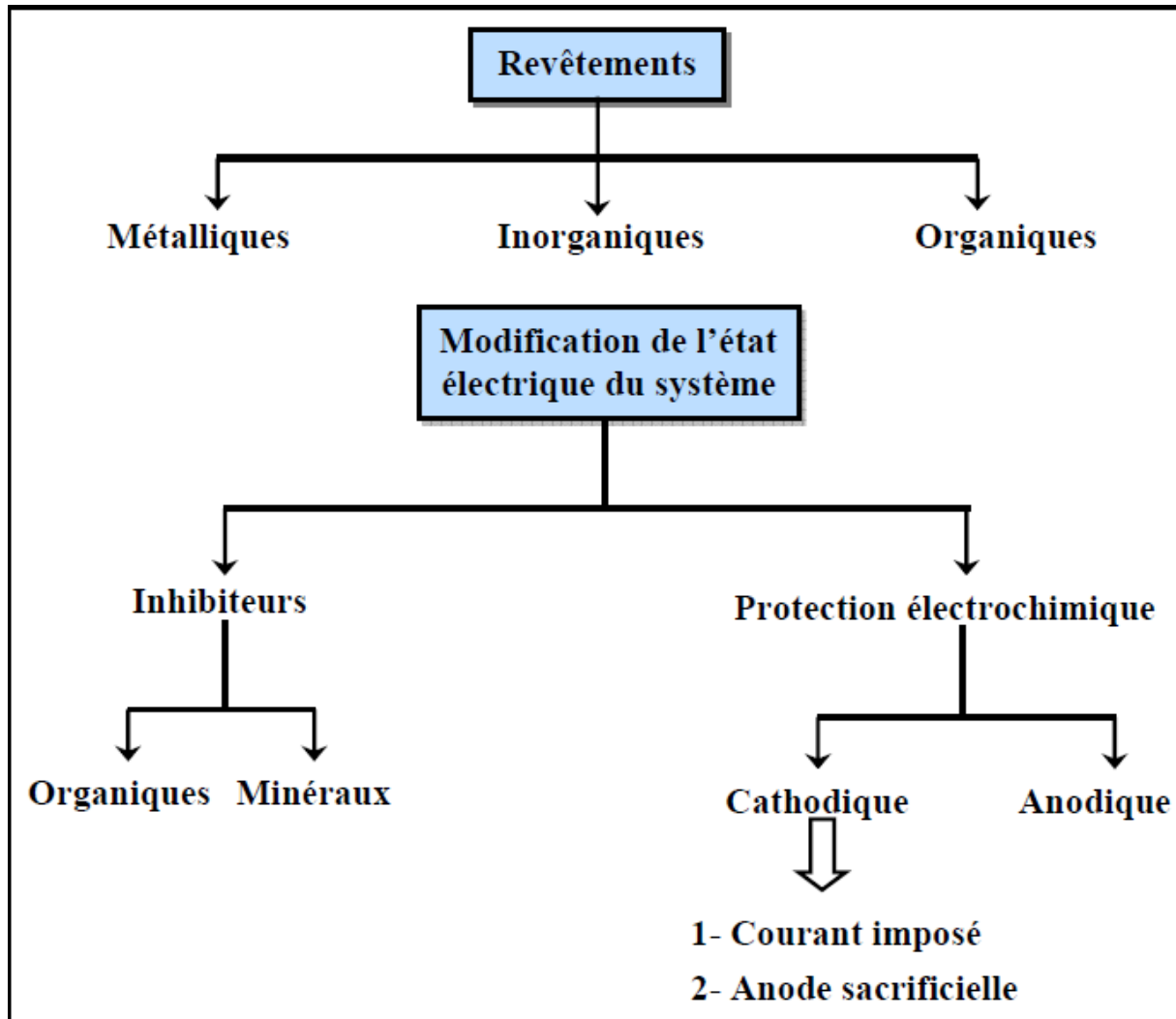


Figure.I.8. Les moyens de protection contre la corrosion

1.6. Potentiel d'une électrode

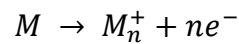
1.6.1. Potentiel d'équilibre

Le potentiel d'équilibre ou le potentiel réversible est le potentiel d'un métal plongé dans une solution non corrosive contenant ses ions métalliques (solution de l'un de ses sels). Ce potentiel est une grandeur thermodynamique et il est indépendant du temps. Sa valeur est obtenue en appliquant la loi de Nernst au système redox considéré [6].

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a_{\text{ox}}]}{[a_{\text{red}}]} \quad (\text{I. 2})$$

- E_0 : le potentiel standard du métal.
- R : la constante des gaz parfaits.
- T : la température.
- F : Constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹).
- n : nombre des électrons échangés.
- a_{ox} : activité de l'espèce oxydant.
- a_{red} : activité de l'espèce réactant.

Pour un métal qui s'oxyde selon la réaction :



Cette loi de Nernst s'écrit simplement:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \log[M^{n+}] \quad (I.3)$$

Tableau (I.1). Potentiels électrochimiques standards

Réaction	Potentiels standard (V°)
$Au^{3+} + 3e^- = Au$	1.42
$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	1.36
$O_2 + H^{4+} + 4e^- = 2H_2O$	1.229
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0.34
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0.23
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.44
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.763
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1.706
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2.375
$Na^+ + e^- = Na$	-2.712

1.6.2. Potentiel de Corrosion

C'est le potentiel mixte pris par un métal plongeant dans un électrolyte qui est le milieu corrosif. C'est une grandeur cinétique qui dépend de l'élément métallique, mais aussi des paramètres du milieu corrosif. On peut accéder à sa valeur par la loi de Butler–Volmer ou sous certaines conditions par la loi de Tafel appliquée au système métal – électrolytique [4].

1.7. La cinétique de corrosion

1.7.1. La vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion, soit la vitesse à laquelle un matériau se dissout par suite d'une action chimique, constitue un important paramètre à cet égard.

Les différents types d'étape qui peuvent intervenir au cours d'une réaction électrochimique sont rassemblés dans le schéma de la figure (I.9.) [4].

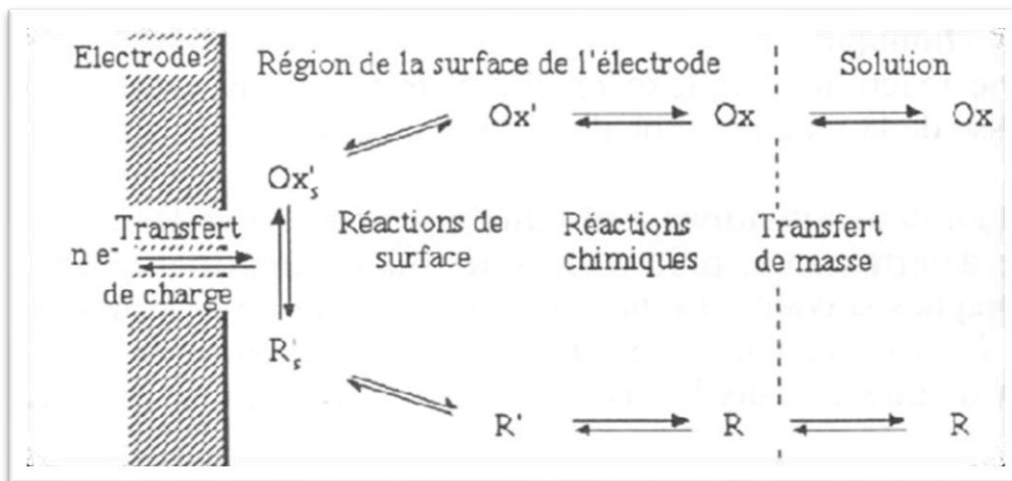


Figure (I.9) Représentation schématique des différentes étapes pouvant intervenir au cours d'une réaction électrochimique.

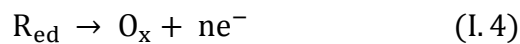
La vitesse de corrosion peut être déterminée de façon relativement simple (perte de poids, d'épaisseur, ...) et permet d'accéder directement à la durée de vie de la pièce concernée. La vitesse de corrosion est en général exprimée en termes de perte de masse par unité de surface et par unité de temps ou par l'épaisseur de métal corrodé en fonction du temps [9].

Tableau I.2. la vitesse de corrosion (Pour un acier 1 g.dm-2.an-1 = 12 Gm/an)

Vitesse de corrosion Mm/ans	Résistance à la corrosion
<0.05	Très résistant
<0.5	Résistant
0.5 à 1	Peu résistant
>1	Non résistant

1.7.2. Le transfert de charge :

C'est le transfert de **n** électrons par mole d'oxydant réduit (de réducteur oxydé), qui se produit à la surface de l'électrode. Par exemple



Les réactions de transfert de charge qui ont lieu à l'interface électrode-solution peuvent être décrites par l'équation de Butler-Volmer

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (I.5)$$

Où:

i₀ représente le courant d'échange (la valeur commune des courants d'oxydation et de réduction qui caractérise la vitesse du transfert du charges à l'équilibre

η: la surtension de polarisation $E - E_{rev}$

$$I_0 = i_{ox} = |i_{red}|$$

β_a et **β_c**: les coefficients de Tafel qui dépendent des mécanismes des réactions d'électrode. Il n'est cependant pas nécessaire de connaître ce mécanisme pour pouvoir utiliser l'équation de Butler-Volmer. En effet, l'équation (3) décrit la cinétique du transfert de charges de façon globale, indépendamment du mécanisme, faisant appel à trois quantités facilement mesurable: **i₀**, **β_a** et **β_c** [11].

A l'équilibre, $E = E_{rev}$ et le courant global est nul. $|I_a| = |I_c| = |I_0|$

I₀ est appelé courant d'échange du couple redox considéré. Avec $\eta = E - E_{rev}$

, surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{rev} , on a [9] :

$$i = i_0 \left(\exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right] \right) \quad (\text{I.6})$$

1.8. Méthodes électrochimiques

Il est également possible de définir le courant de corrosion par voie électrochimique. Les deux méthodes suivantes sont les plus utilisées :

1.8.1. Méthode des droites de Tafel :

Lorsque la différence entre le potentiel E et E_0 appelée surtension η est suffisamment élevée, la réaction anodique ou la réaction cathodique devient négligeable devant l'autre.

Pour une surtension anodique η_a , on a :

$$i = i_a = i^0 \exp \left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta_a \right) \quad (\text{I.7})$$

Pour une surtension cathodique η_c , on a :

$$i = i_c = i^0 \exp \left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta_c \right) \quad (\text{I.8})$$

Dans ces relations, on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (\text{I.9})$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{I.10})$$

Les coefficients β_a et β_c sont appelés les pentes de Tafel dans un diagramme $i(E)$ semi-logarithmique, respectivement positive et négative. Ils sont exprimés en V/décade

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \left(\frac{i_a}{i_0} \right) \quad (\text{I.11})$$

$$\eta_c = \beta_c \ln \left(\frac{i_c}{i_0} \right) \quad (\text{I.12})$$

Pour la branche anodique :

$$\text{Log}_{10}(i_a) = \frac{\eta_a}{(2.3\beta_a)} + \text{Log}_{10}(i_0) \quad (\text{I.13})$$

Pour la branche cathodique :

$$\text{Log}_{10}(i_c) = \frac{\eta_c}{(2.3\beta_c)} + \text{Log}_{10}(i_0) \quad (\text{I.14})$$

Ces relations sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer (5).

L'équation de Butler-Volmer (5) et l'équation de Tafel (6) permettent de tracer les droites de Tafel $\ln(i)=f(E)$ et d'en déduire le courant d'échange i_0 et le potentiel E_{eq} . L'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant d'échange ou courant de corrosion i_{corr} ($A.cm^{-2}$) à l'équilibre.

Les domaines de potentiels pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique (figure I.10).[9].

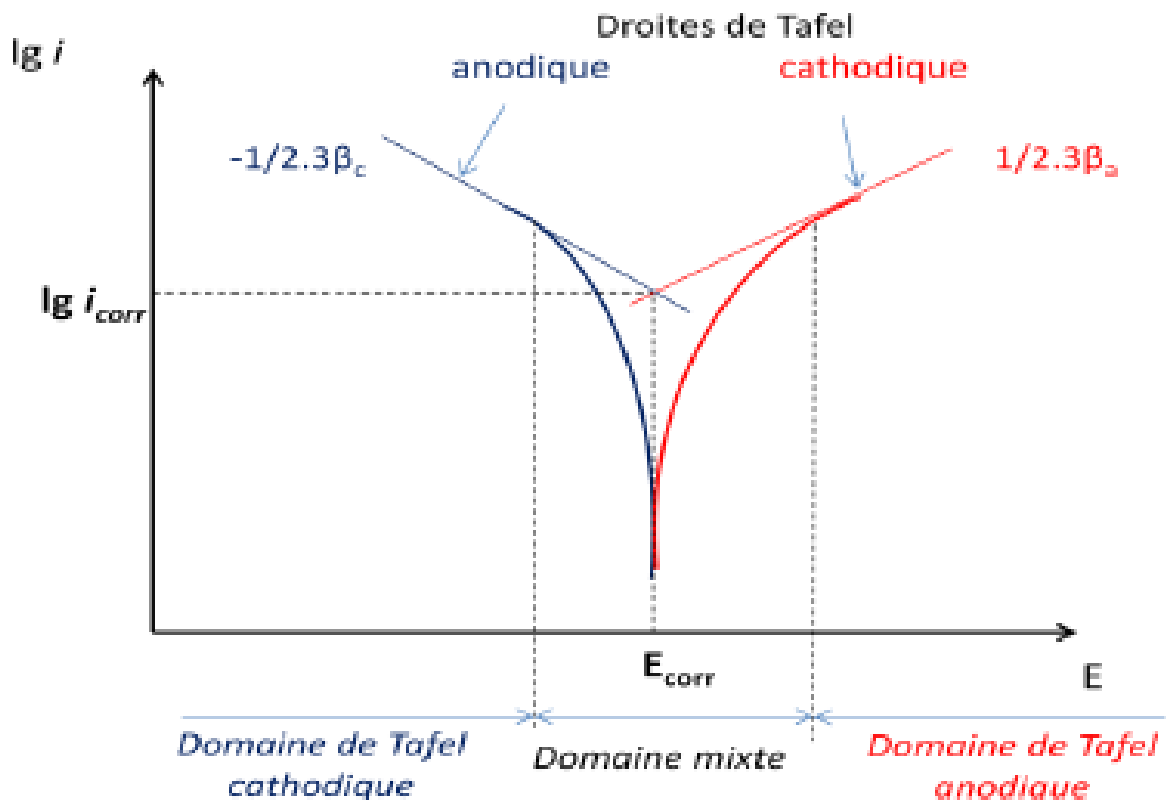


Figure.I.10 .Courbes de polarisation logarithmiques indiquant les domaines et les droites de Tafel anodique et cathodiques ($\text{Log}|I| = f(E)$)

1.7.2. Méthode de la résistance de polarisation :

Elle consiste à mesurer la résistance de polarisation R_p , qui est la pente (dE/dI) à $I = 0$, de la courbe stationnaire tracée au voisinage du potentiel de corrosion. La mesure expérimentale est rapide, en réalisant des cycles de polarisation pour des faibles surtensions

(de l'ordre de ± 20 mV) autour du potentiel de corrosion E_{corr} . La relation entre cette résistance et le courant de corrosion est établi à partir de l'équation de Butler-Volmer (éq.5) et elle nécessite donc les mêmes hypothèses que la méthode des droites de Tafel. Le courant de corrosion peut finalement être simplement exprimé [6] :

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad , \quad B = \frac{\beta_a * \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \quad (\text{I.15})$$

2. Conclusion

La corrosion est caractérisée par un mécanisme plus ou moins rapide, qui dépend majoritairement du milieu environnant, du métal lui-même (de sa composition chimique, de son, potentiel électrochimique) et de la conception des pièces (association de métaux, formes et revêtements choisis). Elle peut présenter diverses formes: piqûres, corrosion intergranulaire, sélective, uniforme... et peut être plus ou moins destructrice suivant la vitesse à laquelle elle se développe. Pour lutter efficacement contre ce phénomène, il existe diverses méthodes à adapter aux conditions d'exploitation du matériau : revêtements, protection cathodique, systèmes duplex...

Références

- [1] N. LE BOZEC, [Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion.], thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale, 2000, page 5.
- [2] G, Barral, B, Legorre, C, Montella, « Travaux pratiques d'introduction à l'étude des réactions électrochimiques », polytech Grenoble , 2003, page 7
- [3] Ch. BEN MOUHOU, Elaboration électrochimique de matériaux composites à base de films de Polypyrrole et de nanoparticules d'Oxyde de Cérium (PPy/CeO₂) Application à la protection du Fer contre la corrosion, Thèse De Doctorat, , Université M.mammeri de tizi-ouzou, 2015,
- [4] M. De Kesel P. Hautier B. Tinant. C. Vander Borgh, « La corrosion : pourquoi et comment l'éviter ? », Université catholique de louvain, 2004-2005
- [5] HENNI. A. «co-déposition des dépôts composites Ni / Mo en présence D'un additif organique», Mémoire de master. Université mohamed khider – Biskra. 2015
- [6] M, NEBBAR « Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion », thèse de Magistère, Université mohamed khider - Biskra 2010, page 7
- [7] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993
- [8] M. Sana, «Etude comparative entre deux métaux passifs en milieux neutre, alcalin et acide : un acier inoxydable 304L et un alliage de titane Ti6Al4V», thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, 2008, page 10
- [9] Nouicer. A, « Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface. », thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2009
- [10] DERBAL, S, «Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn », thèse de Magister, Université Ferhat ABBAS - Sétif 1, 2014.
- [11] D. Landolt., "Corrosion et chimie de surface des métaux", traité des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romande, (2003).



Chapitre II :

Généralités sur

Les électrodépositions

1. Introduction :

L'obtention d'un métal à partir d'un minerai comprend toujours une étape de réduction de l'élément chimique correspondant jusqu'au degré d'oxydation zéro, cette étape peut souvent être réalisée par électrolyse d'une solution aqueuse de sel métallique ou d'une solution de sel fondu. Les procédés électrochimiques de dépôt métalliques sont utilisés industriellement pour déposer des couches minces (métaux, alliages, composites) à la surface des différents matériaux (traitements de surface dans un but de protection contre la corrosion et/ou de décoration et/ou d'amélioration des propriétés de surface [1])

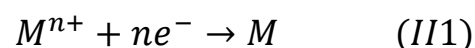
Dans ce chapitre on exposera premièrement des généralités sur l'électrodéposition (principe d'électrodéposition ; Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition ; Traitement de surface ;...). Enfin on donnera les domaines d'application.

2. Principe de l'électrodéposition :

L'électrodéposition consiste à déposer une couche sur un substrat conducteur [2] pour conférer à cette surface les propriétés désirées : esthétique, magnétique et/ou électrique. [3] 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. [2]

L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques

M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



La réduction de l'ion M^{n+} et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. [3]

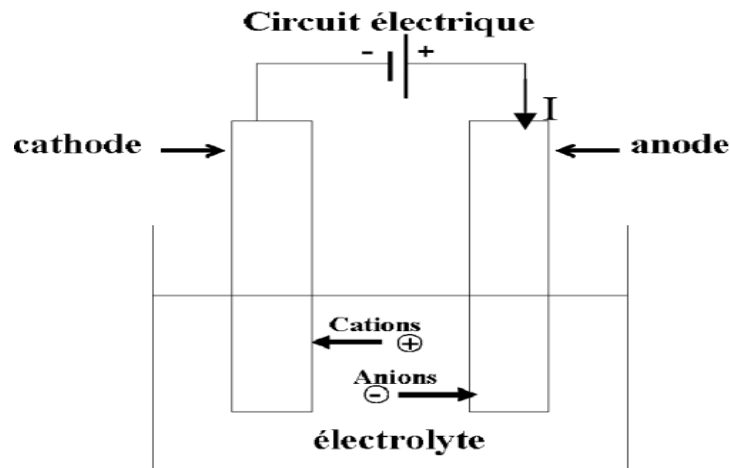


Figure (II.1) : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse

3. L'électrodéposition des alliages métalliques

La réaction de déposition électrolytique et la qualité de dépôt obtenu dépend de plusieurs paramètres tels que :

- Le potentiel ou la densité de courant imposé à la cathode,
- La température d'électrolyse,
- Les conditions hydrodynamiques (agitation),
- La nature du métal à déposer,
- La nature du substrat et son état de surface,
- La nature et la composition du bain,
- Les additifs organiques ou minéraux,
- La surtension de dégagement d'hydrogène à la cathode au cours de l'électrolyse.

L'effet de chaque paramètre peut être étudié, mais si deux ou plusieurs conditions varient simultanément, il est plus difficile d'estimer l'ampleur des changements qui pourraient se produire. [5]

4. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition

4.1. Nature du métal à déposer :

La structure d'un dépôt dépend du métal et des conditions d'électrolyse.

Andropov classe les métaux en trois groupes suivant La structure, leur attitude à donner des dépôts plus au moins fin. [6]

- Le premier groupe correspond aux métaux qui se déposent avec de très faible surtension et des densités de courant élevé donnent des dépôts grossiers, citons : Ag, Pb, Sn, Hg.

-Le second correspond aux métaux qui donnent des dépôts grossiers mais compacts : Cu, Zn, Cd.

-Le troisième est celui qui donne des dépôts très fin : Fe, Co, Ni.

-Les dépôts du troisième groupe s'accompagnent d'une surtension importante et il est indispensable de considérer la décharge simultanée de l'hydrogène et la théorie du blocage des centres actifs [7].

4.2. Nature du substrat :

Le métal de base conditionne en partie le choix du dépôt. Une fois choisi il faut que l'adhérence soit le meilleur possible, et pour cela, il est nécessaire d'éviter toute interposition de substance étrangère.

Dans la préparation de surface du métal à recouvrir, il est important de choisir judicieusement les gammes de traitement, la nature des bains et les conditions opératoires. [8]

4.3. Composition d'électrolyte

La structure d'un dépôt varie avec la concentration des espèces électroactives, l'existence de complexes la nature et la concentration des anions et des cations indifférents.

➤ Espèces électroactives

Ce sont les espèces qui participent à la réaction de transfert de charges à la Cathode, c'est-à-dire au niveau de la pièce. Elles sont déterminées par la nature du dépôt à obtenir. Pour avoir une structure fine, on est tenu de respecter deux situations apparemment contradictoires.

➤ Espèces non électroactives

On distingue les anions ((associés)) aux cations électro-réductibles, qui définissent le type de bain, et les anions que nous appellerons ((étrangers)) qui sont incorporés avec les sels conducteurs, tampons, etc. [8]

4.4. pH de la solution

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition de substances tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [9].

4.5. Température

L'intérêt d'une élévation de température est donc d'accroître le maximum admissible de densités de courant. En effet, elle augmente aussi bien les vitesses de réactions électrochimiques que celle de diffusion. Ce qui permet l'élaboration de solutions plus concentrées. Dans le cas où le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, le rendement faradique pourrait être modifié. L'élévation de la température à ses limites dont la principale est bien, entendue, l'ébullition de la solution.

Certains bains peuvent, à une température pas trop élevée, se décomposer. Certains autres, qui contiennent des agents organiques, ne supportent pas les températures supérieures à 35°C [8].

4.6. Agitation

Ce facteur favorise les échanges entre le catholyte et le sein de la solution; elle permet, au niveau des électrodes, l'influence de la diffusion et aussi, dans la plupart des cas, d'accroître les densités de courant; son action est donc de ce point de vue similaire à celle de la température. Entre autre, elle provoque le décollement des bulles d'hydrogène qui se forme, éventuellement, en cours d'électrolyse et qui sont la cause des piqûres.

On distingue deux modes d'agitation :

- Agitation des pièces: la barre cathodique possède un mouvement de va et vient.
- Agitation de l'électrolyte [8]

4.7. Densité de courant

Lors de l'électrodéposition, la densité de courant influe sur la structure des dépôts. Aux basses valeurs, les variations de concentration près de l'électrode n'ont aucune incidence sur le processus d'électrodéposition, la croissance de germes cristallins à lieu plus facilement. Et les dépôts sont obtenus sous formes de gros cristaux. Aux grandes valeurs, les variations près de la cathode deviennent tellement sensibles que la concentration des ions métalliques s'annule à la surface de l'électrode créant de nouveau centre de cristallisation.

Lors d'électrodéposition, la densité de courant maximale doit être limitée à une valeur optimale dépendant des conditions d'électrolyse (concentration du sel d'un métal électrodéposés et d'autres sels, pH, température, agitation, etc....) [8].

5. Traitement de surface :

La préparation des surfaces des pièces à revêtir est une étape importante qui d'amélioré la qualité du revêtement (adhérence, recouvrement et uniformité).

Dans cette partie en présentera les étapes de préparation du surface (dégraissage ; décapage ;...). Étapes nécessaires avant tout dépôt. Puis en passera à l'élaboration des dépôts composites Zn/Fe.

5.1. Dégraissage

Ce que l'on cherche à éliminer dans cette opération clef, ce sont des graisses animales, végétales ou minérales ainsi que leurs produits de dégradation et toutes les souillures qu'elles retiennent et de rendre la surface physiquement propre afin d'assurer le bon déroulement des opérations ultérieures et par là même, de garantir la qualité du produit fini.

Le dégraissage peut être soit chimique, soit électrolytique.

5.1.1. Dégraissage chimique

Il est très souvent utilisé, mais pour qu'il s'avère efficace, il doit être parfaitement adapté au matériau à dégraisser, car son rôle n'est pas uniquement de nettoyer la surface, mais aussi de la conditionner au traitement ultérieur.

5.1.1. Dégraissage électrolytique

La différence principale avec le dégraissage chimique réside dans le fait que la solution aqueuse de dégraissage est utilisée comme électrolyte dans une cellule où les pièces à dégraisser sont placées soit en position d'anode, soit en position de cathode. Au niveau de ces électrodes, il se produit un dégagement gazeux, oxygène à l'anode et l'hydrogène à la cathode.

5.2. Décapage

Le décapage est une préparation soit :

- de la pièce oxydée avant revêtement en éliminant les produits solides adhérents à la surface sans altération du métal de base :
 - couches d'oxydes superficielles ;
 - sable de la fonderie ;
 - produits de corrosion.
- de rénover les matériaux revêtus qu'ils soient organiques (décapage des peintures) ou métalliques (dé métallisation sélective).

La diversité infinie des matériaux métalliques et de leurs oxydes, ainsi que la multiplicité des procédés mécaniques ou chimiques pouvant être mis en oeuvre, montre qu'il n'existe pas un décapage mais des décapages à savoir :

- le décapage mécanique ;
- le décapage chimique ;
- le décapage thermo-chimique ;
- le décapage ionique. [10]

6. Les applications pratiques d'électrodéposition :

- Equipements agricoles et Accessoires de jardinage



Figure.II.2. Equipements agricoles et Accessoires de jardinage

- Appareils ménagers, Chauffage, ventilation



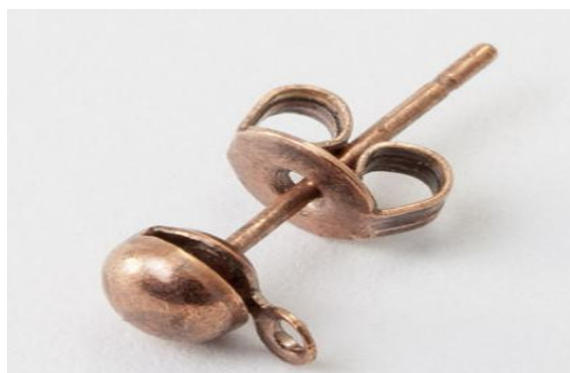
Figure.II.3. Appareils ménagers, Chauffage, ventilation

- Pièces automobiles Panneaux de circuits :



Figure.II.4 .Pièces automobiles Panneaux de circuits

- Boucles d'attaches et les bijoux



- **Figure.II.5.** Boucles d'attaches et les bijoux

Références

- [1] G, BARRAL, B, LEGORRE, C, MONTELLA, « Travaux pratiques d'introduction à l'étude des réactions électrochimiques », polytch Grenoble, 2003, page 32
- [2] BOUAOUD. M, « Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable », thèse de Magister, Université Ferhat ABBAS - Sétif 1, 2014.
- [3] DERBAL, S, « Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn », thèse de Magister, Université Ferhat ABBAS - Sétif 1, 2014.
- [4] J. AMBLARD, « Electrocrystallisation - Aspects fondamentaux », Techniques de l'Ingénieur, D906 (1976)
- [5] C.ROCHAIX, « Electrochimie, thermodynamique-cinétique ». Edition Nathan (1996).
- [6] F.ALLOW ENHEIM, Modern electroplating, JHON WILY (London) (1963).
- [7] F. HAFADIA, « Electrodeposition D'alliages Zn-Ni En Milieu Alcalin Et Leur Propriete Electro-Catalytique », Mémoire de Magister, Université badji mokhtar –annaba, 2010, page 16.
- [8] D. LANDOLT « corrosion et chimie de surface des métaux traité de matériaux », Ed Press Polytechnique et universitaire Romandes, Paris, 1993 p 488-499.
- [9] MISSAOUI, M, « Effet du ph sur la résistance à la corrosion des couches de nickel électrodépôts », Mémoire de Master, Université de biskra, 2013



PARTIE EXPERIMENTALE



Chapitre III :

Elaboration et Caractérisation

1. Introduction :

Dans ce chapitre on va décrire d'une part le dispositif expérimental d'électrodéposition, la procédure expérimentale (préparation des surfaces, composition des bains utilisés, conditions opératoires, etc.) ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les différents revêtements réalisés

Et on va présenter les résultats obtenus en menant notre étude expérimentale. Pour caractériser les revêtements réalisés par électrodéposition en utilisant plusieurs techniques (rayons Métallurgie.) et ce en fonction des différentes concentrations des sulfate de fer

2. Elaboration des dépôts :

2.1. Matériels utilisés :

- ❖ Générateur de courant (model GPS-1850D)

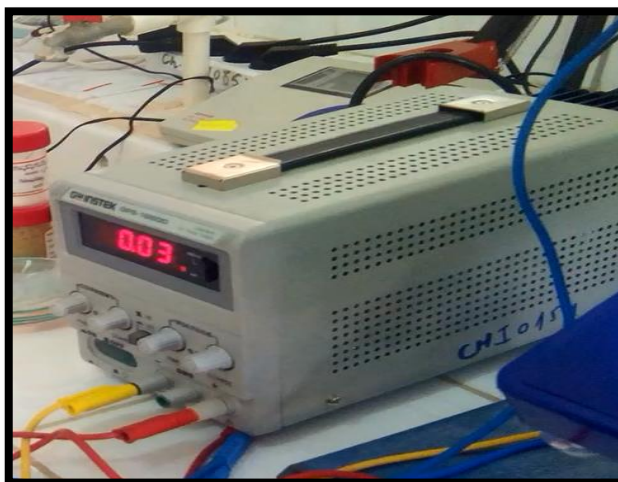


Figure.III.1. Générateur de courant

- ❖ PH – Mètre (Model HANNA.HI2210)



FigureIII.2. pH – Mètre

- ❖ Agitateur mécanique avec leur barreau magnétique



Figure.III.3. Agitateur mécanique

- ❖ Balance électronique



Figure.III.4. Balance électronique

- ❖ Thermomètre

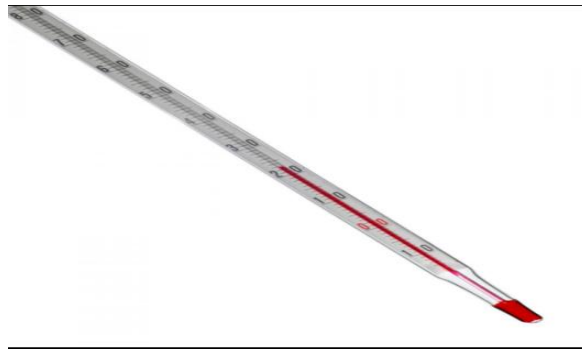


Figure.III.5. Thermomètre

2.2. Les produits chimiques :

- ❖ Sulfate de Zinc ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$).

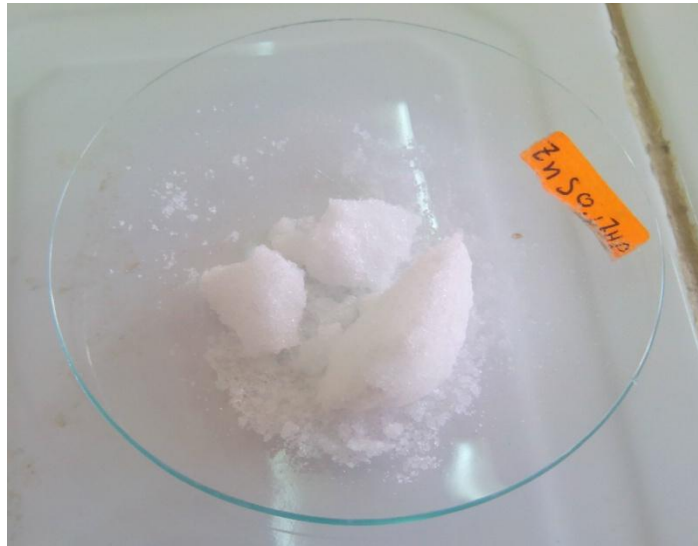


Figure.III.6. Sulfate de zinc

- ❖ Sulfate de fer hydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)



Figure.III.7. Sulfate de fer hydraté

- ❖ Citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)



Figure.III.8. Citrate de sodium

- ❖ Acide borique (H_3BO_3)



Figure.III.9. Acide borique

- ❖ Hydroxyde de sodium (NaOH)



Figure.III.10.Hydroxyde de sodium

- ❖ Sulfate de sodium (Na_2SO_4).



Figure.III.11. Sulfate de sodium

2.3. Matériaux :

2.3.1. La cathode :

Nous avons utilisés des skeets de cuivre à une forme cylindrique comme substrat.

2.3.2. L'anode :

Nous avons utilisés deux plaques de zinc rectangulaires de même dimension pour l'enrichissement le bien par les ions de Zn^+ .

2.4. Procédé expérimentale :

Avant le début du processus de dépôt, les substrats ont subi un traitement de surface, la solution sera soumise a agitation pendant une période de 24H pour assurer une bonne décomposition des particules dans cette solution.

2.5. Préparation de la surface :

Avant de commencer le processus de traitement de surface, nous définissons l'espace sur le substrat à travailler par 2 cm.

2.5.1. Dégraissage électrolytique :

Dans un bain contenant une solution d'un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de carbonate de sodium (Na_2CO_3), notre substrat de cuivre est pris comme cathode et les deux plaques de zinc comme anode dans l'électrolyte :

Cette opération est réalisée à une température de 30 °C, une densité de courant de l'ordre 0.03A/dm² et toute cela pendant 3 min.

2.5.2. Décapage chimique :

Le décapage chimique se fait dans l'acide chlorhydrique (HCl) bouillant en 10% en volume, les substrats de cuivre sont immergés dans la solution acide pendant 2 min.

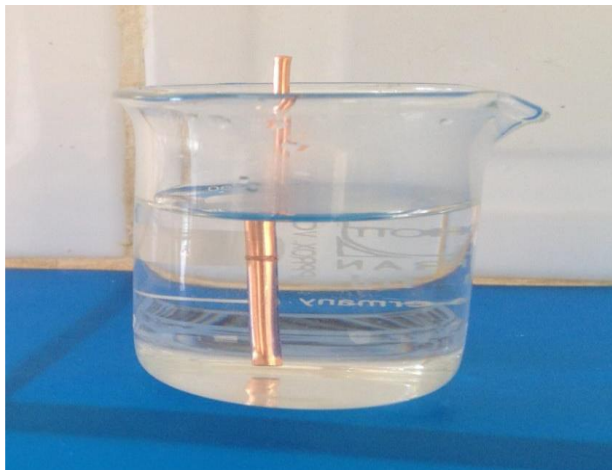


Figure.III.12. bain de décapage chimique

2.5.3. Rinçage :

Après le décapage, les substrats ont été rincés immédiatement avec l'eau distillée et l'acétone.

2.6. Bain électrolytique :

Le bain électrolytique est un mélange complexe d'espèces solubles du métal à déposer, d'électrolyte et de différents additifs permettant d'obtenir les propriétés et les caractéristiques désirées.

2.6.1. Bain de zinc pur :

Le tableau suivant récapitule la composition et les concentrations utilisées pour les différents dépôts électrolytiques :

Tableau(III.1) : composition de bain de zinc pur

compositions	Concentrations (g/l)	Concentrations (mol/l)
ZnSO₄.6H₂O	57.5	0.2
Na₃C₆H₅O₇.2H₂O	56.8	0.2
H₃BO₃	9.3	0.15
Na₂SO₄	56.8	0.4

1. La source principale d'ions Zn^{+2} est constituée par le sulfate de zinc qui favorise la dissolution anodique par réduction de la polarisation anodique. Elle accroît aussi la conductivité, le pouvoir de répartition et influence l'interface cathodique. Ces effets s'accroissent avec la teneur en Sulfate de fer
2. Acide Borique (H_3BO_3) faiblement ionisé : H_3BO_3 (BO_3^{3-} , $3 H^+$).
 - ✓ Il agit comme tampon dans les électrolytes de zinc.
 - ✓ Il agit en régulant le pH dans le film cathodique
 - ✓ Il évite la précipitation d'hydroxyde de Zinc [$Zn(OH)_2$]. Son effet est maximal autour de pH 4 ± 1 .
 - ✓ Il minimise le dégagement d'hydrogène dans le voisinage immédiat de la cathode et permet ainsi de fixer le pH de la solution.
3. On ajoute un sel neutre comme le sulfate de magnésium, le sulfate de sodium ou chlorure de sodium pour améliorer la conductivité du bain [1].
4. Citrate de sodium évite la précipitation d'hydroxyde de Zinc.

2.6.2. Electrodeposition de zinc :

Un montage électrochimique a été réalisé pour toutes les opérations de déposition électrolytique, fig. (III.12). Le substrat de cuivre est pris comme cathode, alors que comme anodes nous avons utilisé deux plaques de zinc de géométrie rectangulaire.

Ces électrodes sont plongées dans un bain d'électrolyse avec un thermomètre et une électrode de verre à un pH-mètre. Le bain est soumis à une agitation magnétique pendant toutes les opérations d'électrodeposition.

L'électrodéposition s'effectue à une densité de courant de l'ordre de $0.03\text{A}/\text{dm}^2$, un pH qui égale environ 3.5 et une température d'environ de $30\text{ }^\circ\text{C}$.

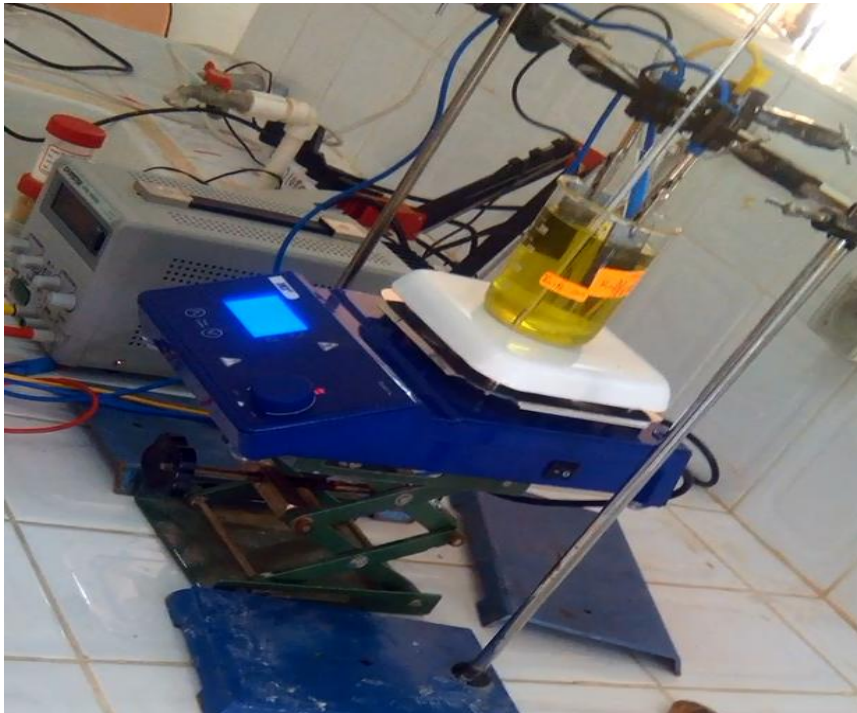


Figure.III.13. montage d'électrodéposition

2.6.3. Bain de Zinc-Fer :

Dans les trois bains précédents, nous avons ajouté 0.05 , 0.1 , 0.15 mol/l de sulfate de fer ($\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) respectivement, les bains obtenus sont soumis à l'agitation pendant une durée de 24 heures.

Tableau(III.2) : composition de bain de [Zn + Fe (0.05 mol/l)]

Compositions	Concentrations (g/l)	Concentrations (mol/l)
ZnSO ₄ .6H ₂ O	57.5	0.2
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	56.8	0.2
H ₃ BO ₃	9.3	0.15
Na ₂ SO ₄	56.8	0.4
FeSO ₄ .7H ₂ O	13.9	0.05

Tableau(III.3) : composition de bain de [Zn + Fe (0.1 mol/l)]

Compositions	Concentrations (g/l)	Concentrations (mol/l)
ZnSO ₄ .6H ₂ O	57.5	0.2
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	56.8	0.2
H ₃ BO ₃	9.3	0.15
Na ₂ SO ₄	56.8	0.4
FeSO ₄ .7H ₂ O	27.8	0.1

Tableau(III.4) : composition de bain de [Zn + Fe (0.15 mol/l)]

Compositions	Concentrations (g/l)	Concentrations (mol/l)
ZnSO ₄ .6H ₂ O	57.5	0.2
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	56.8	0.2
H ₃ BO ₃	9.3	0.15
Na ₂ SO ₄	56.8	0.4
FeSO ₄ .7H ₂ O	41.7	0.15

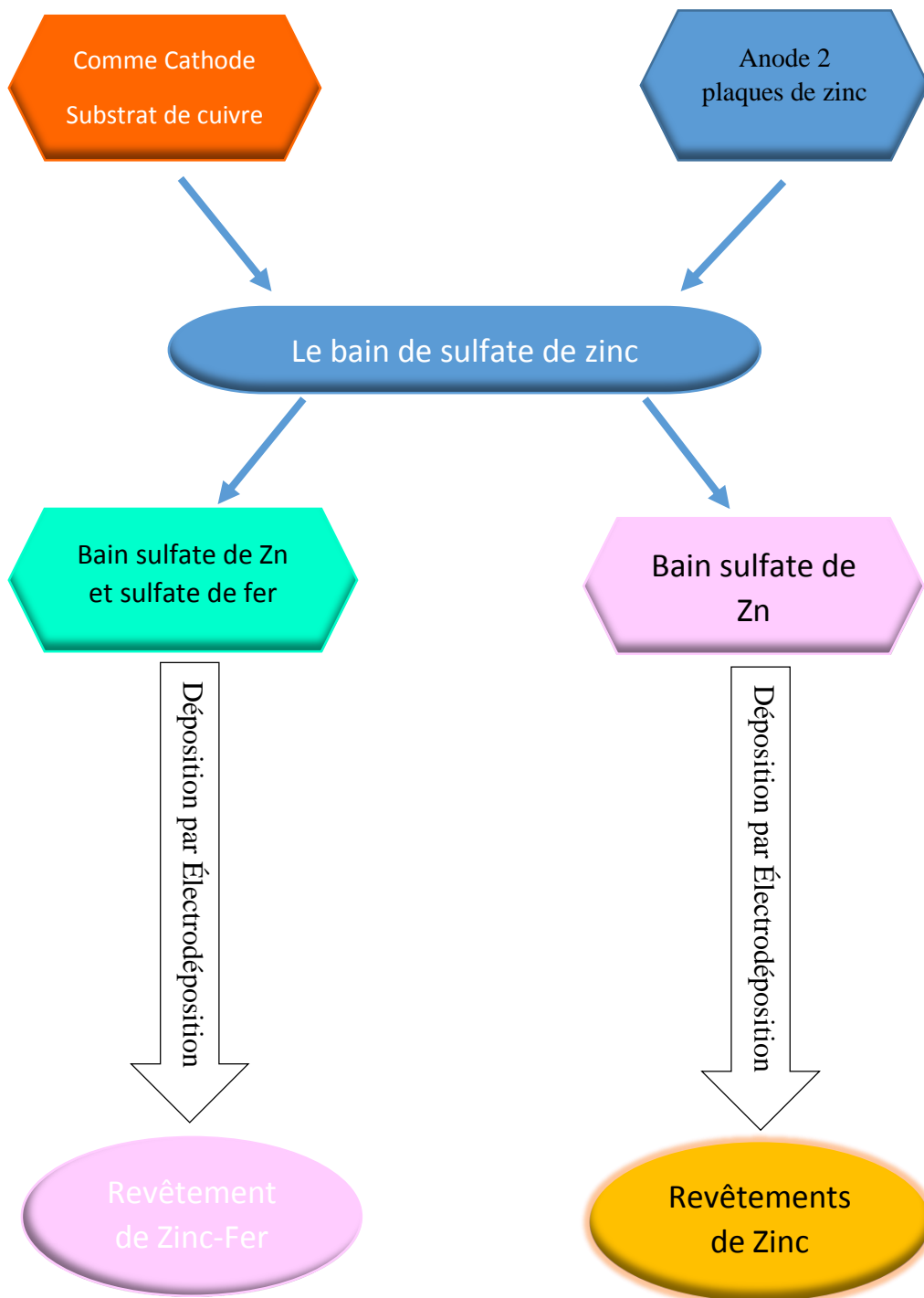


Figure.III.14. Les étapes d'obtention d'un revêtement de zinc

2.7. Techniques de caractérisation des revêtements :

2.7.1. Diffraction de rayons X

La technique de diffraction des rayons X permet de connaître l'état de cristallisation d'un échantillon et d'identifier les phases cristallines présentes dans un échantillon.



Figure.III.15. diffractomètre de type D8 Advance- Brucker

Cette technique consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistrer l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premiers plans de l'échantillon (Figure III.15). Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractogramme enregistré (Figure III.16). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [2].

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (III.1)$$

- ✓ λ : Longueur d'onde des rayons X
- ✓ $d_{(hkl)}$: Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).
- ✓ θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.
- ✓ n : Nombre entier positif

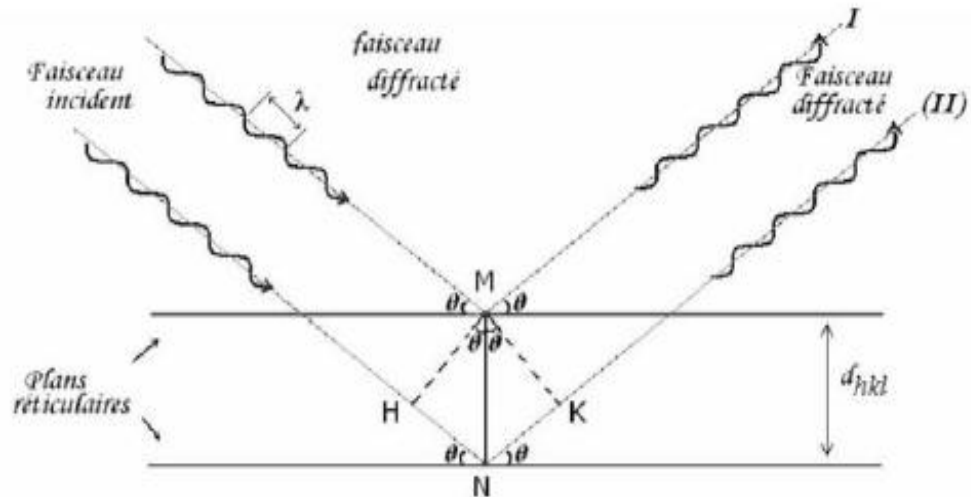


Figure.III.16. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par le plan réticulaires d'indice h, k et l.

2.7.2. Détermination de la taille des cristallites

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer [3] donnée par la relation :

$$D = \frac{(0,9 \cdot \lambda)}{\beta \cos \theta} \quad (III.2)$$

Où : D : Taille moyenne des cristallites (nm),

β : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré

θ : Position angulaire (angle de Bragg).

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å).

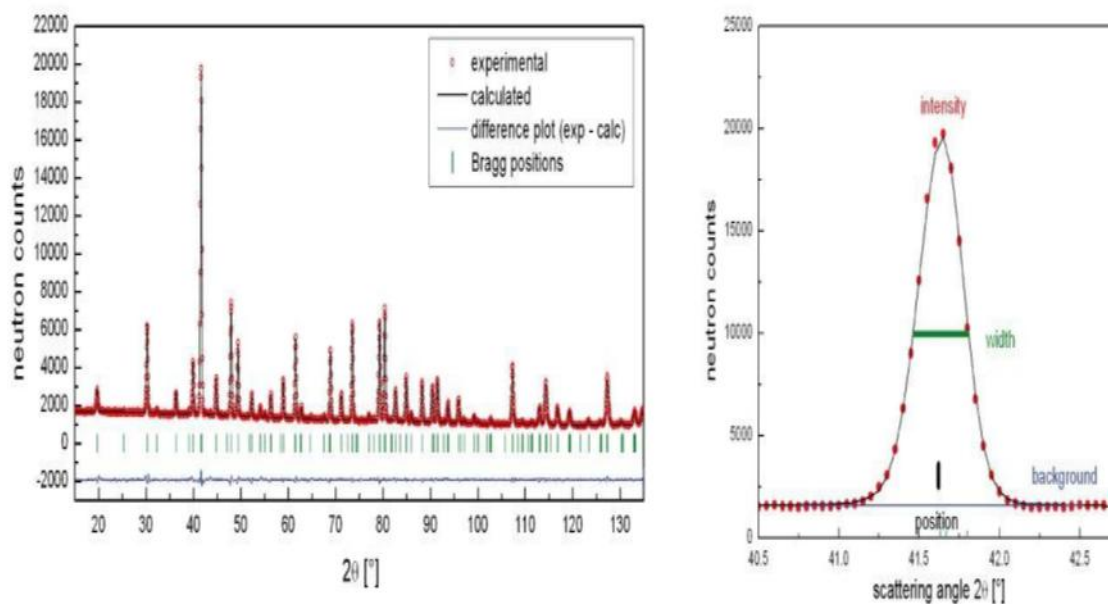


Figure.III.17. Le pic de Bragg.

2.7.3. Méthode voltamètre :

Les expériences électrochimiques sont réalisées sur un appareil Voltalab piloté par un ordinateur qui enregistre les données expérimentales. La cellule et les électrodes sont reliées directement au Voltalab PGP201. La cellule est en verre PYREX d'une capacité de 50 ml à trois électrodes (Figure III.18).



Figure.18. Montage de voltalab PGP201

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

- a) **Electrode de travail** : fil de platine, pour l'étude cinétique un disque de platine. Electrode à disque tournante est constituée d'un disque métallique horizontal

immergé dans l'électrolyte est animé d'un mouvement de rotation autour de son axe vertical

b) **Electrode auxiliaire (contre électrode)** : est un fil de platine.

c) **Electrode de référence** : L'électrode de référence (ER) est au calomel saturé (ECS : Hg /Hg₂Cl₂ /KCl). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température 25C° est égal à 0.244 V/ENH.

Le potentiostat est équipé par un micro-ordinateur et les données sont traitées par logiciel VoltaMaser4. Les pentes de Tafel cathodiques (β_c) et anodiques (β_a) et les densités de courant et potentiel de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion figure (III.19) et les résultats de la résistance de polarisation (R_p) calculée à partir de la relation (I.15), en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charge.

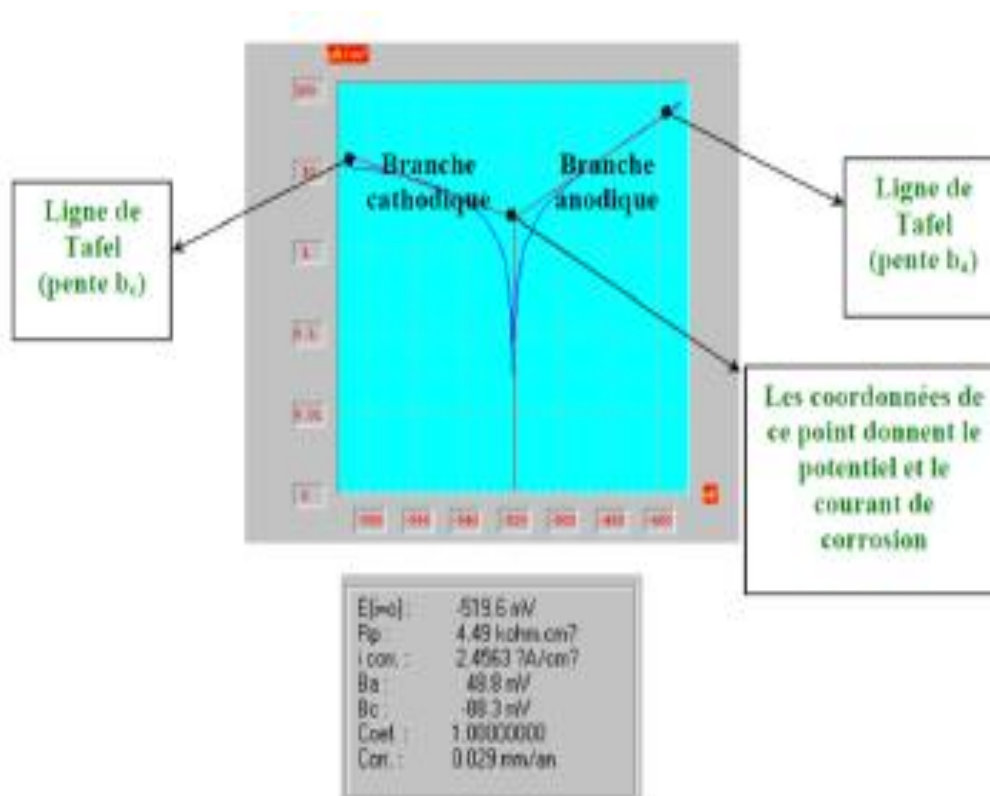


Fig.III.19. Exemple de courbe de polarisation avec les résultats de son traitement.



Chapitre IV :

Résultat et discussion

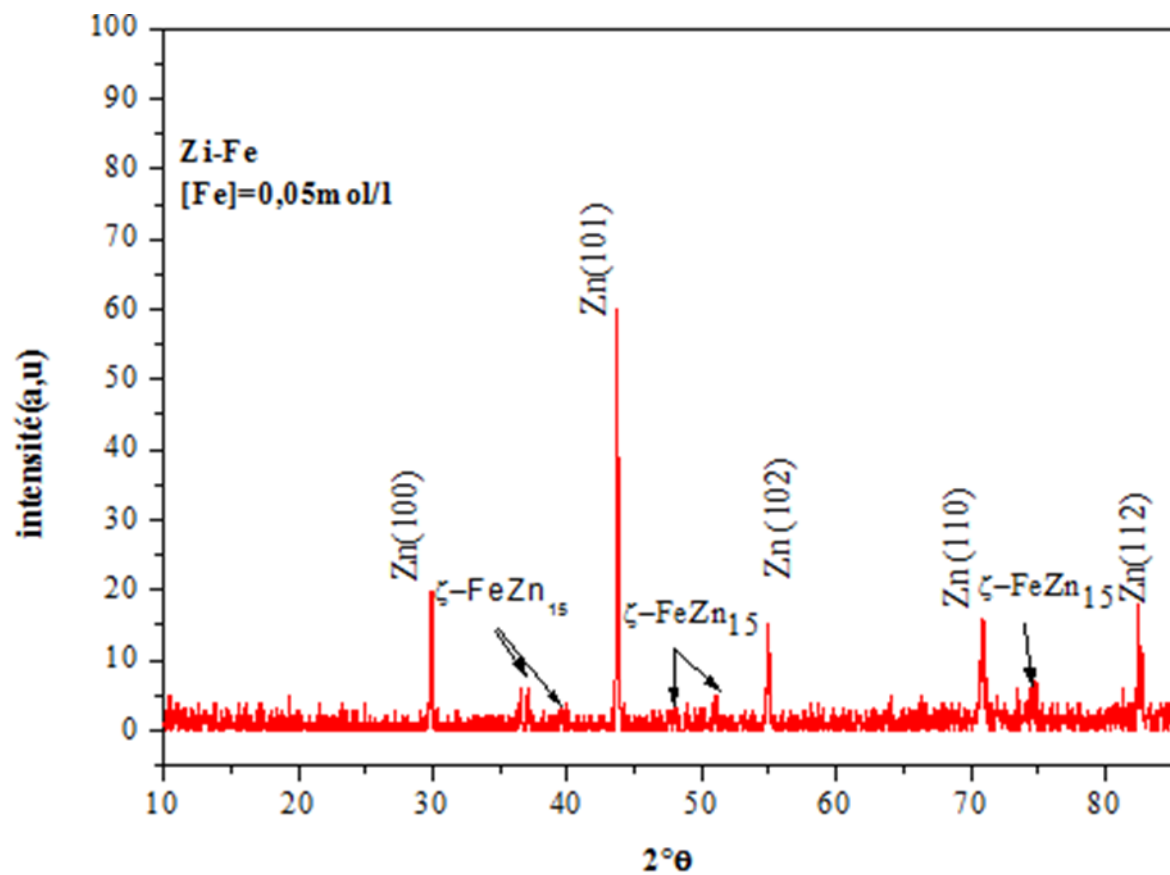
3. Résultats et discussions

Tous les dépôts sont effectués aux conditions opératoires suivantes :

- ✓ T = 30°C
- ✓ pH = 3.5
- ✓ t = 30 min
- ✓ J = 0.03A/dm².
- ✓ Mode d'agitation : magnétique

3.1. L'analyse par diffraction des rayons X :

D'après l'analyse par diffraction des rayons x des différents dépôts on a les résultats suivants :



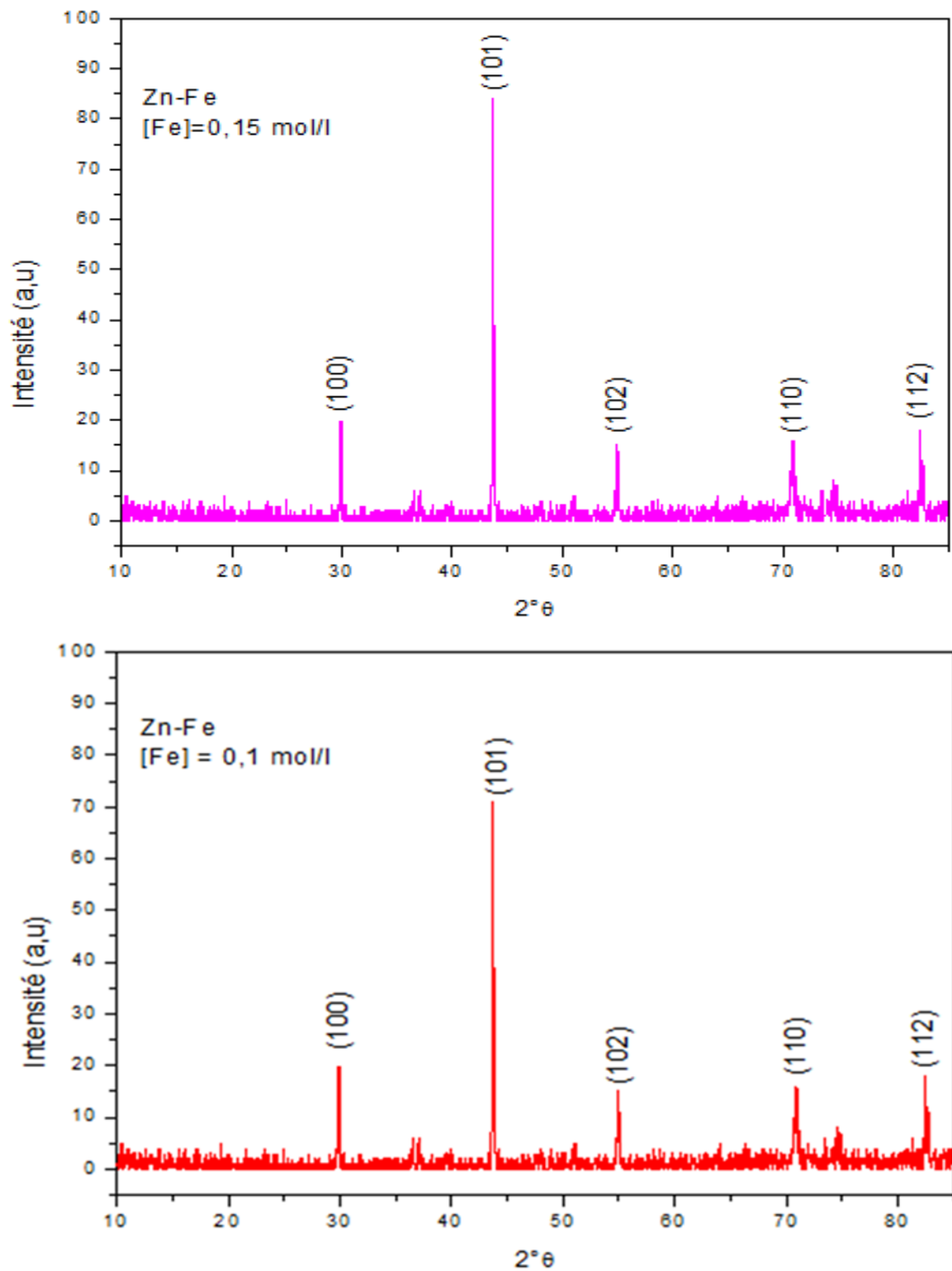


Figure.III.20. Spectres de diffraction des rayons différents des revêtements de Zn-Fe en différentes concentrations de Fe

L'électrodeposition des alliages Zn-Fe peuvent contenir on deux phases : phase intermétallique ζ -FeZn₁₅ et η -phase (Zn pure)

La figure (III.20) montre que les pics à 2θ : [30]°, [43-45]°, [55]° et [70-75]°, [80-85]°, représentent la phase cristalline du zinc pur et correspondent aux plans ci-après (100); (101), (102), (110), (112) respectivement.

Intensité de pic (101) de η -phase (Zn pure) augmente avec l'augmentation de concentration de Fe [4 ,5 ,6].

3.1.1. Détermination de la taille des cristallites :

Le tableau (III.5) montre l'évolution de la position de la raie la plus intense, de la largeur à mi- hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer.

Tableau(III.5). Taille moyenne cristallites Zn -Fe

	$2\theta^\circ$	β (rad)	D (nm)
Zn -Fe (Fe = 0.05 mol/l)	43.50	0.00226	74.07
Zn -Fe (Fe = 0.1 mol/l)	43.52	0.00314	68.30
Zn -Fe (Fe = 0.15 mol/l)	43.56	0.00331	58.29

La comparaison des diagrammes de diffraction de rayon X montre que l'augmentation de la concentration de Fe conduit à l'augmentation de la largeur mi-hauteur des raies des diffraction ce qui traduit a une diminution de la taille moyenne des cristallites, elle passe de 74.07 nm pour Zn-Fe (0.05mol/l) a 58.29 nm pour Zn-Fe (0.15mol/l).

3.2. Méthode potentiodynamique :

Les courbes de polarisation potentiodynamique pour les revêtements de zinc dans un milieu agressif (NaCl 35%, eau de mer), à température ambiante, à l'aide d'un potentiostat de type Voltalab PGP 201 sont présent dans le figure suivante :

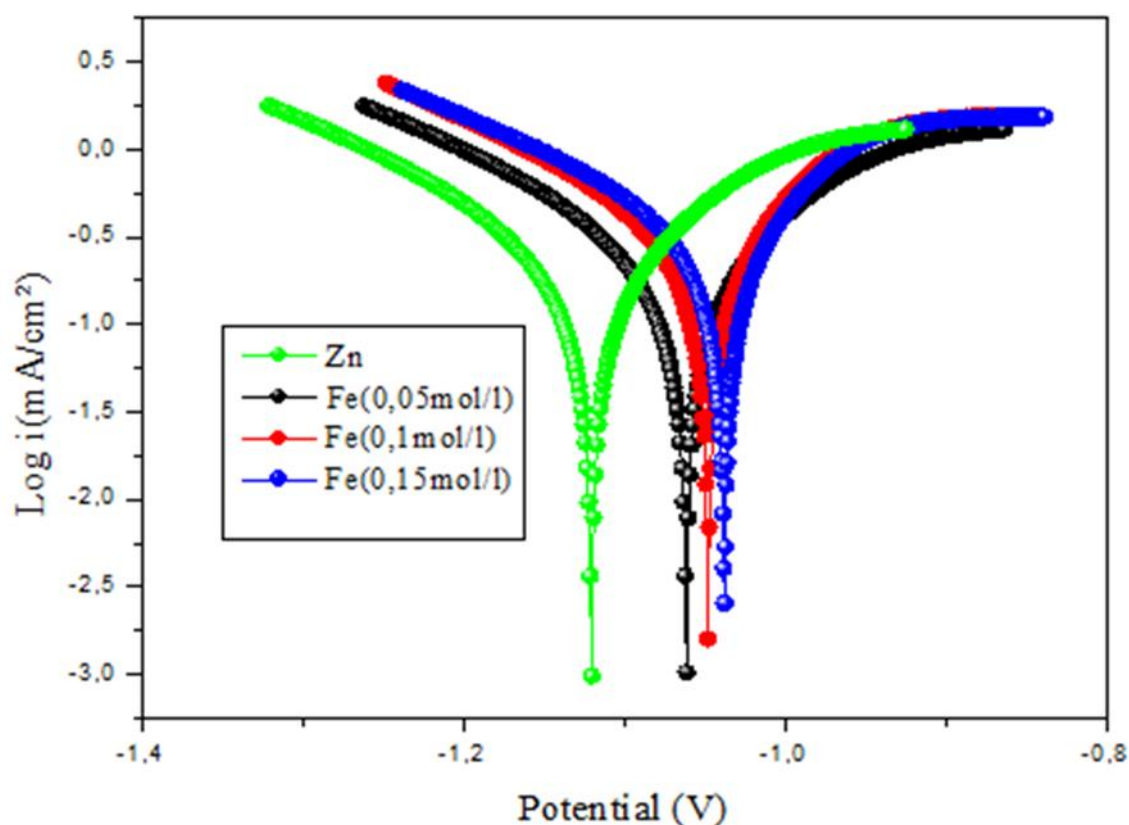


Figure.III.21. les courbes de polarisation potentiodynamique des revêtements de Zn-Fe

Les paramètres électrochimiques obtenus de ces courbes (figIII.21) sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III.6 : Les paramètres électrochimiques des courbes de polarisation

Coating	E_{corr} (mV)	I_{Corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p (Ω cm ²)
Zn	-1120	0,497	301,9	-271,00	0.82
Zn-Fe (0,05 M)	-1061	0.255	246,2	-259,4	0.965
Zn-Fe (0,1 M)	-1047	0.159	180,9	-256,8	1.137
Zn-Fe (0,15 M)	-1037	0.102	157,5	-215,0	1.544

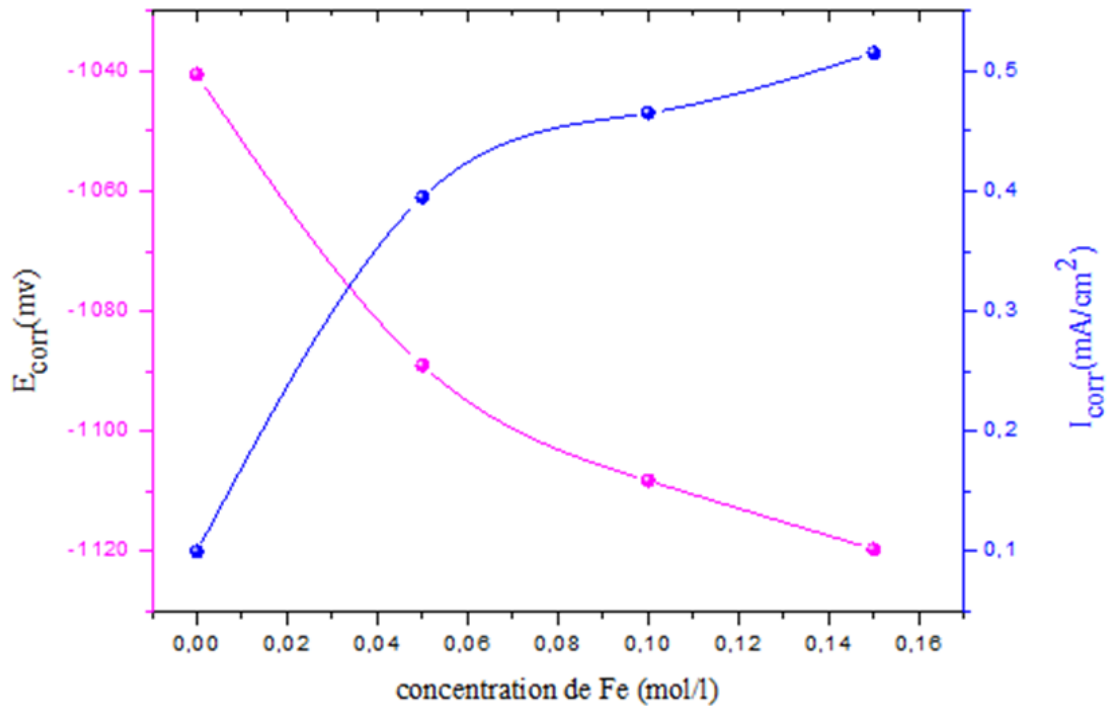


Figure.III.22. Variation de la densité de courant et du potentiel de corrosion en fonction de la concentration de Fe

D'après les figures. (III.21 et III.22) Nous remarquons :

- Une augmentation très nette de la densité de courant avec l'augmentation de la concentration de Fe, donc la résistance de la corrosion augmente et la vitesse de corrosion est diminuée [5].
- Selon la courbe de potentiel de corrosion les valeurs sont moins négatives, il y a une forte diminution remarquable de E_{corr} avec l'augmentation de concentration de Fe, cette diminution due à l'incorporation de Fe dans les pores de la couche de Zinc qui va réduire le phénomène de corrosion. [5]

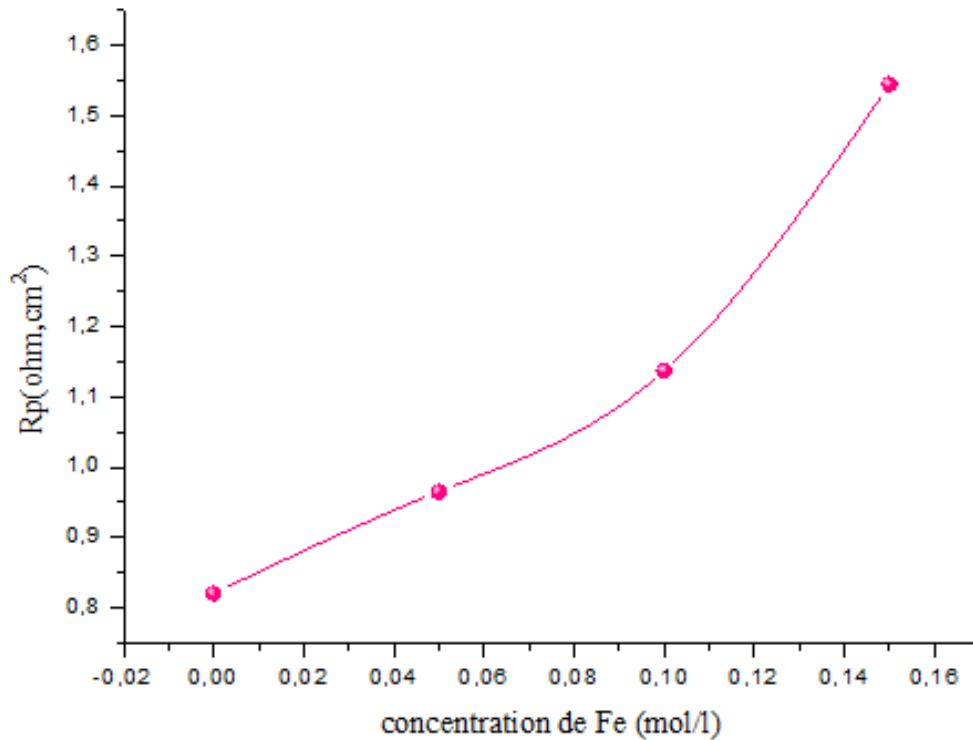


Figure.III.23. Variation de la résistance de polarisation en fonction de la concentration de Fe

Selo la figure(III.23) on observe :

- Une augmentation de la résistance de polarisation avec l'augmentation de concentration de Fe, ça conduit à une grande épaisseur de la couche de Zn-Fe [5]
- En conclusion, ces résultats nous indiquent une résistance à la corrosion grande dans le cas des dépôts composites Zn-Fe par rapport au dépôt de Zn pur, étant confirmée l'effet bénéfique de l'incorporation du Fe dans la matrice de Zn. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une concentration de 0.15 (mol/l de) Fe.

Références

- [1] LEHLALI. L. « L'effet de concentration de Ni Sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Ni-Zi » ; Université Mohamed Khider – Biskra. Mémoire de master ; 2015.
- [2] DERBAL.S « Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn » ; Université ferhat abbas- Setif 1 ; 2014.
- [3] MEKKAOUI. A; «Élaboration et caractérisation des revêtements de nickel déposés par voie électrochimique »; Université mohamed khider biskra ; Memoire de master; 2012-2013
- [4] A.P. Ordine , S.L. D'iaz , I.C.P. Margarit , O.R. Mattos : Zn–Ni and Zn–Fe alloy deposits modified by P incorporation: anticorrosion properties *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2815–2823
- [5] K. O. Nayana, T. V. Venkatesha , K. G. Chandrappa ; Influence of additive on nanocrystalline, bright Zn–Fe alloy; *Surface & Coatings Technology* 235 (2013) 461–468 ; electrodeposition and its properties
- [6] R. Ramanauskas , R. Juskenas ,A. Kalinichenko L. F. Garfias Mesias ; Microstructure and corrosion resistance of electrodeposited zinc alloy coatings; *J Solid State Electrochem* (2004) 8: 416–421



CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'électrodéposition d'un dépôt composite dépend d'un grand nombre de paramètres tels que le pH du bain, la densité de courant, la température, le temps d'électrolyse, ... etc.

Notre travail basé sur les différents concentrations de Fer

Les revêtements de (Zinc-Fer) sont obtenus par voie électrolytique sur des substrats de cuivre doux préalablement traités à des conditions d'une densité de courant de l'ordre de $j = 0.03 \text{ A/dm}^2$, une durée de 30 minutes, un pH 3.5 et une température environ de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, ces revêtements ont été étudiés par plusieurs méthodes de caractérisation, telles la diffraction par rayons X, la Méthode potentiodynamique.

Grace à cette étude, on a obtenu les résultats suivants :

- ✓ La diffraction de rayons X montre que, L'électrodéposition des alliages Zn-Fe peuvent contenir deux phases : phase intermétallique $\zeta\text{-FeZn}_{15}$ et η -phase (Zn pure), avec une augmentation de l'intensité de pic (101) de η -phase (Zn pure) dû à l'augmentation de la concentration de Fe.
- ✓ l'augmentation de la concentration de Fe conduit à l'augmentation de la largeur mi-hauteur des raies de la diffraction ce qui traduit à une diminution de la taille moyenne des cristallites,
- ✓ l'étude potentiodynamique à partir des courbes de polarisation a montré que les valeurs de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et la résistance de polarisation (R_p) augmentent tandis que le potentiel de corrosion diminue avec l'augmentation de concentration de Fe

Ces résultats indiquent une résistance à la corrosion considérable dans le cas des dépôts composites par rapport au dépôt de Zn pur. Le meilleur revêtement étant observé dans le cas des dépôts composites Zn-Fe, pour la concentration de 0.15 mol/l Fe .

Résumé

Dans ce travail on a mené une étude expérimentale sur les revêtements composites Zn-Fe, ces dépôts ont été réalisées par l'électrodéposition à partir de bain de sulfate sur des substrats en cuivre préalablement traités les différents couche d'électrodéposées soit caractérisées par deux techniques d'analyse à savoir : La diffraction par rayon X et la méthode potentiodynamique.

Grace à cette étude, plusieurs résultats ont été obtenus, entre autre, nous avons constaté que l'augmentation de l'intensité de pic (101) est liée significativement a l'augmentation de la concentration de Fe dans les bains, les revêtements préparés ont une structure η -phase (Zn pure) et phase intermétallique ζ -FeZn₁₅, on remarque aussi une diminution de la taille des grains de Zn-Fe, une augmentation de (I_{corr}) et une diminution de E_{corr} tous ce qui avec l'augmentation de la concentration de Fe.

Mots clés : DRX, Electrodeposition, Zn-Fe, Potentiodynamique

Abstract

In this work an experimental study was carried out on Zn-Fe composite coatings. These deposits were carried out by electrodeposition from sulphate bath on precoated copper substrates. The electrodeposited layers were characterized by two d Analysis: X-ray diffraction and the potentiodynamic method. In this study, several results were obtained, among others. We found that the increase in peak intensity (101) is significantly related to the increase in the Fe concentration in the baths. η -phase structure (pure Zn) and ζ -FeZn₁₅ intermetallic phase, there is also a decrease in Zn-Fe grain size, an increase in (I_{corr}) and a decrease in E_{corr} all with increasing Concentration of Fe.

Key words: DRX, Electrodeposition, Zn-Fe, Potentiodynamique