

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

Université Ferhat ABBAS - Sétif 1  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés

**MEMOIRE**

Présenté par

**Mme. BOUAOUD Moufida**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MAGISTER**

**Option : Génie Electrochimique**

**THEME**

**Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de  
Zn Sn sur acier inoxydable**

Soutenu publiquement le **09/11/ 2014**

Devant la commission d'examen :

|                 |                       |               |            |
|-----------------|-----------------------|---------------|------------|
| Pr. F. NAAMOUNE | Professeur            | UFA - Sétif 1 | Président  |
| Pr. A. KAHOUL   | Professeur            | UFA - Sétif 1 | Rapporteur |
| Pr. T. DOUADI   | Professeur            | UFA - Sétif 1 | Examineur  |
| Dr. M. BENAICHA | Maitre de Conférences | UFA - Sétif 1 | Examineur  |

## Remerciements

*L'intégralité du travail s'est déroulé au sein du Laboratoire d'Énergétique et d'Électrochimie des Solides (LEES) de l'Université de Sétif 1 sous la direction de Monsieur le Professeur **Abelkrim KAHOUL**.*

*Tout d'abord, j'ai le devoir et le plaisir de remercier Monsieur le Professeur Farid NAAMOONE directeur du laboratoire LEES de l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son laboratoire pour préparer mon mémoire de Magister. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance et de mon profond respect.*

*Mes remerciements les plus sincères vont bien à Monsieur le Professeur **Abelkrim KAHOUL** qui a dirigé mes travaux. Tout au long de ces deux années, il a su être toujours à mon écoute et m'orienter dans la bonne direction. Il a toujours été disponible pour discuter avec moi de mes nombreuses interrogations. Pour tout cela, sa confiance, le grand sérieux qu'il m'a témoigné et son soutien enfin de mémoire, je le remercie vivement.*

*Je souhaite également remercier Monsieur le Professeur Farid NAAMOONE qui m'a fait l'honneur d'être le président du jury de ce Magister.*

*Je remercie tous particulièrement Monsieur Pr. T. DOUADI, ainsi que Monsieur Dr. M. BENAICHA, pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.*

*Que tous les enseignants chercheurs du laboratoire LEES du département de Génie des procédés veuillent recevoir mes sincères remerciements. J'adresse également mes salutations à tous les doctorants, les magistrants et les stagiaires du laboratoire.*

*Je voudrais également exprimer toutes mes sincères reconnaissances aux ingénieurs et techniciens de laboratoire, pour le rôle fondamental qu'ils ont joué dans le déroulement du mémoire. Leurs conseils et qualités humaines m'ont permis d'accomplir ma tâche dans les meilleures conditions.*

*Je remercie bien évidemment mes chères amies Lynda et sabrine pour leur travail de relecture. Leurs remarques et leurs conseils avisés m'ont été judicieux et constructifs.*

*Je remercie également très chaleureusement tous mes amis qui par leurs conseils, soutien et encouragements m'ont permis de bien concrétiser ce travail.*

*Je pense à mon époux Ahmed qui m'a aidé, motivé et encouragé tout au long de mon parcours universitaire de post-graduation, Je ne cesserai jamais de le remercier d'avoir su m'entourer au cours de ces années d'une inestimable affection.*

*Merci enfin à mes frères et sœurs pour leur confiance et leur soutien tout au long de mes études.*

# Sommaire

|   |    |
|---|----|
| <b>Introduction générale</b> .....  | 1  |
| <b>Chapitre I : Etat de l'art</b>   |    |
| I - Généralités sur l'électrodéposition .....   | 3  |
| I.1- Définitions et notions générales de l'électrochimie.....   | 3  |
| I.1.1- Potentiel de Nernst.....   | 4  |
| I.1.2- Electrolyse.....   | 4  |
| I.1.3- Cinétique électrochimique.....   | 4  |
| I.2- Nucléation et croissance en milieu liquide.....  | 6  |
| I.2.1- Mécanisme d'une réaction électrochimique.....  | 6  |
| I.2.2- Mécanismes de nucléation électrochimique.....  | 8  |
| I.2.2.1- Nucléation instantanée.....  | 8  |
| I.2.2.2- Nucléation progressive.....  | 8  |
| II - Notions sur la corrosion des métaux et la protection par revêtements métalliques.....                    | 10 |
| II.1- Aciers inoxydables .....  | 10 |
| II.1.1- Définition .....  | 10 |
| II.1.2- Choix du matériau .....   | 11 |
| II.2- Différents types de corrosion.....  | 11 |
| II.3- Facteurs de la corrosion.....   | 13 |
| II.4- Protection par revêtements métalliques.....   | 13 |
| II.4.1- Types de revêtements métalliques.....   | 13 |
| a- Revêtements anodiques.....   | 13 |
| b- Revêtements cathodiques.....   | 13 |
| II.4.2- Techniques de revêtement métallique .....   | 14 |
| II.4.3- Protection par anode sacrificielle.....   | 15 |
| II.5- Propriétés et diagrammes E-pH .....   | 15 |
| II.5.1- Diagramme E-pH du Zinc.....   | 15 |
| II.5.2- Diagramme E-pH de l'étain.....  | 16 |
| II.5.3- Electrodéposition et comportement à la corrosion des dépôts d'alliages Zn-Me (Me=Ni, Fe, Co, Cd)..... | 17 |
| II.5.4- Propriétés anticorrosives des dépôts d'alliages Zn-Sn.....  | 19 |
| Références bibliographiques.....  | 20 |

## Chapitre II : Dispositifs et techniques de caractérisation utilisées

|  |    |
|--|----|
| II.1- Dispositifs expérimentaux.....                                     | 23 |
| II.1.1- Cellule électrochimique.....                                     | 23 |
| II.1.2- Electrodes.....  | 23 |
| a- Electrode de travail (ET) .....                                       | 23 |
| b- Electrode de référence (ER) .....                                     | 23 |
| c- La contre électrode (CE) .....  | 24 |
| II.1.3- Solution d'Electrolyte .....                                     | 25 |
| II.2- Méthodes de caractérisations électrochimiques .....                | 25 |
| II.2.1- Voltampérométrie cyclique (VC) .....                             | 26 |
| a- Variation de $I_p = f(v^{1/2})$ et $I_p = f(\log v)$ .....            | 27 |
| b- Rendement en courant (RC) .....                                       | 29 |
| c- Potentiel de corrosion $E_{corr}$ .....                               | 30 |
| d- Courbes de polarisation : $i = f(E)$ .....                            | 30 |
| II.2.2- Chronoampérométrie.....  | 32 |
| II.2.3- Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) .....            | 33 |
| a- Principe.....   | 34 |
| b- Interprétation des diagrammes de Nyquist.....                         | 35 |
| II.3- Méthodes d'analyse de surface .....                                | 39 |
| II.3.1- Microscopie Electronique à balayage (MEB) .....                  | 39 |
| II.3.2- Analyseur par fluorescence X en dispersion d'énergie (EDS) ..... | 40 |
| II.3.3- Diffraction des Rayons (DRX) .....                               | 40 |
| Références bibliographiques.....   | 41 |

## Chapitre III : Etude de l'Electrodéposition des alliages de Zn-Sn

|   |    |
|---|----|
| III.1- Conditions d'élaboration des dépôts.....   | 43 |
| III.2- Etude Electrochimique.....   | 44 |
| III.2.1- Etude par Voltampérométrie cyclique.....                                       | 44 |
| a- Effet de la vitesse de balayage .....  | 47 |
| b- Effet de la concentration d'étain.....   | 49 |
| c- Effet de la borne cathodique .....   | 51 |
| d- Rendement des dépôts.....  | 52 |
| III.2.2- Chronoampérométrie.....  | 54 |
| a- Courbes courant-temps .....  | 54 |
| b- Etude de nucléation et croissance par l'utilisation des transitoires de courant..... | 56 |

|   |    |
|---|----|
| III.3- Caractérisation physico-chimique des codépôts..... | 58 |
| III.3.1- Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....  | 58 |
| III.3.2- Analyse «élémentaire par EDS.....                | 59 |
| Références bibliographiques.....                          | 61 |

#### **Chapitre IV : Tenue à la corrosion des alliages Zn-Sn**

|   |    |
|---|----|
| IV.1- Etude électrochimique.....                                      | 62 |
| IV.1.1- Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps..... | 62 |
| IV.1.2- Courbes de potentiodynamiques.....                            | 63 |
| IV.1.3- Courbes de polarisation de Tafel.....                         | 64 |
| IV.2- Spectroscopie d'Impédance Electrochimique(SIE) .....            | 67 |
| IV.3- Analyse de la surface des dépôts par (MEB) .....                | 68 |
| Références bibliographiques.....                                      | 70 |

|                                   |           |
|-----------------------------------|-----------|
| <b>Conclusions générales.....</b> | <b>71</b> |
|-----------------------------------|-----------|

### Introduction générale

La lutte contre la corrosion fait appel à des solutions s'élevant à des milliards de dollars. C'est un phénomène suivant lequel les métaux ont tendance sous l'influence de divers facteurs environnementaux, à retourner à leur état natif : oxydes, sulfures, carbonates, ..., plus stables thermodynamiquement par rapport au milieu considéré. Ils subissent ainsi une détérioration de leurs propriétés chimiques et physiques. Ce phénomène correspond à une augmentation de l'entropie (S) et prend naissance sans apport d'énergie, c'est donc un processus spontané. Le fer est un métal qui subit cette loi et dont la corrosion se manifeste par la formation, selon le milieu, d'une couche d'oxydes et/ou d'hydroxydes de fer appelée également « rouille ». Cette couche peut jouer, dans certains cas, le rôle d'une couche de passivation mais sera très souvent rapidement détruite sous l'influence des ions agressifs. Il existe diverses méthodes pour lutter contre la corrosion, parmi lesquelles, les revêtements protecteurs et particulièrement ceux obtenus par électrodéposition. Cette dernière est considérée comme une technique performante et pluridisciplinaire, faisant appel principalement à l'électrochimie des solutions, la physicochimie des surfaces et la métallurgie.

La déposition électrochimique des métaux et des alliages sur des substrats métalliques joue un rôle très important dans différents domaines de la technologie moderne. Elle est utilisée très largement dans divers applications potentielles telles que: la microélectronique, les dispositifs électro-optiques, la prévention des corrosions chimiques, les biotechnologies, les cellules solaires, l'isolation thermique, la décoration, etc. Ces dernières années, l'électrodéposition des métaux sur différents substrats a été largement étudiée [1,2]. Les dépôts obtenus sont moins coûteux, plus faciles à mettre en œuvre (température et pression ambiantes).

L'objectif de ce travail est donc d'obtenir par électrodéposition, des couches protectrices d'alliages zinc-étain à différentes teneurs en étain sur l'acier. L'étude consiste dans un premier temps à tester différents paramètres d'électrodéposition, à savoir l'effet de la concentration d'étain, du potentiel cathodique afin d'obtenir un meilleur rendement des dépôts et d'évaluer ensuite, par étude électrochimique, la résistance des dépôts en milieu chloruré vis-à-vis de la corrosion par piqûres.

Le zinc est un métal de plus en plus utilisé étant donné sa faible densité et ses bonnes propriétés mécaniques. Il est l'élément le plus électropositif parmi les métaux industriels (magnésium, aluminium, cadmium, fer, plomb, étain, nickel, cuivre, argent or et platine). Lorsqu'il est utilisé comme revêtement, il se comporte comme une anode sacrificielle et protège le substrat contre la corrosion.

Ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres et se présente de la manière suivante :

Le premier chapitre est constitué d'une partie théorique donnant une présentation générale sur le processus de l'électrodéposition, aux aspects théoriques de la nucléation croissance et une partie de ce chapitre est consacrée à la corrosion et revêtements métalliques.

Le second chapitre est consacré à la description de la méthode d'électrodéposition utilisée pour l'élaboration des échantillons et aux différentes techniques de caractérisation électrochimiques, d'analyse élémentaire, structurale et morphologique qui seront utiles par la suite.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude électrochimique des métaux individuels (zinc et étain) et de l'alliage zinc-étain. Egalement, dans cette partie, le mécanisme de nucléation tridimensionnel des dépôts Zn-Sn est traité.

Le dernier chapitre porte sur l'étude en milieu chloruré de la tenue à la corrosion des dépôts élaborés.

Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus et les perspectives envisagés pour la poursuite de ce travail.

## Chapitre I : Etat de l'art

### I. Généralités sur l'électrodéposition

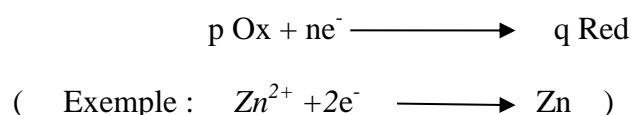
La déposition des films métalliques sur des substrats étrangers joue un rôle très important dans beaucoup de technologies modernes, telles que la microélectronique [3, 4], l'enregistrement magnétique à haute densité [5, 6], les microsystèmes pour la fabrication des sondes (MEMS) [7-11] et les dispositifs de conversion d'énergie [12, 13]. Afin de progresser dans le processus de la miniaturisation, l'élaboration des films minces avec une microstructure contrôlée et précise, une orientation cristalline, et des propriétés aux échelles très faibles sont exigées. Par exemple, l'épaisseur de film devrait être moins de 1 nanomètre dans les multicouches présentant un phénomène de magnétorésistance géant (GMR) pour la fabrication des sondes de champ magnétique.

L'électrodéposition des alliages a été développée pour la première fois dans les années 1840 presque au même temps que l'électrodéposition des métaux. En dépit de cette longue histoire, l'électrodéposition continue à attirer l'attention ; la majorité des articles reliés aux dépôts électrolytiques publiés par Electrochemical Society concernent les alliages. Cet intérêt est relié à la grande gamme de propriétés physiques qu'on peut obtenir par variation de la composition du dépôt et des conditions de déposition [14].

#### I.1 Définitions et notions générales électrochimiques

Le processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge à travers l'interface électrode/électrolyte. L'électrode est un conducteur électronique, l'électrolyte est un conducteur ionique. Ce type d'interface est désigné par l'interface électrochimique. Un tel transfert de charge a pour principe de produire une transformation chimique (réaction électrochimique).

En effet, l'électrolyte étant un milieu dans lequel il n'existe pas d'électrons libres, le transfert de charge ne se fait que par des réactions d'oxydoréduction, faisant intervenir un couple redox (Ox/red) et donnant lieu à un échange d'électrons [15]:





### I.1.1 Potentiel de Nernst [16, 17]

Nernst a établi une relation thermodynamique entre le potentiel pris par une électrode par rapport à une électrode de référence (ENH) et le rapport des concentrations entre deux espèces réversiblement transformées l'une en l'autre par transfert d'un ou plusieurs électrons. Ainsi le potentiel de Nernst (redox) est donné par l'équation suivant :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^p}{[Red]^q} \quad (I.1)$$

Où : F est la constante de Faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>), n le nombre d'électrons échangés, R la constante des gaz parfait, p et q sont les coefficients stœchiométriques.

Les potentiels standards des couples redox (E<sup>0</sup>) sont mesurés par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH).

### I.1.2 Electrolyse

L'électrolyse est la transformation chimique d'une substance par le passage d'un courant électrique. Au cours d'une électrolyse, il se produit une migration des espèces ioniques vers les électrodes en direction d'électrolyte et par la suite une réaction électrochimique se produit. L'électrolyse se manifeste par la circulation d'un courant électrique dont l'intensité peut être mesurée.

### I.1.3 Cinétique électrochimique

La cinétique d'une réaction électrochimique nécessite l'échange à l'électrode de n Faraday par mol d'espèces Ox ou Red (consommée ou produite). Le nombre de moles N<sub>Ai</sub> de substances électroactives A<sub>i</sub> transformées à une électrode est exprimé par la loi de Faraday :

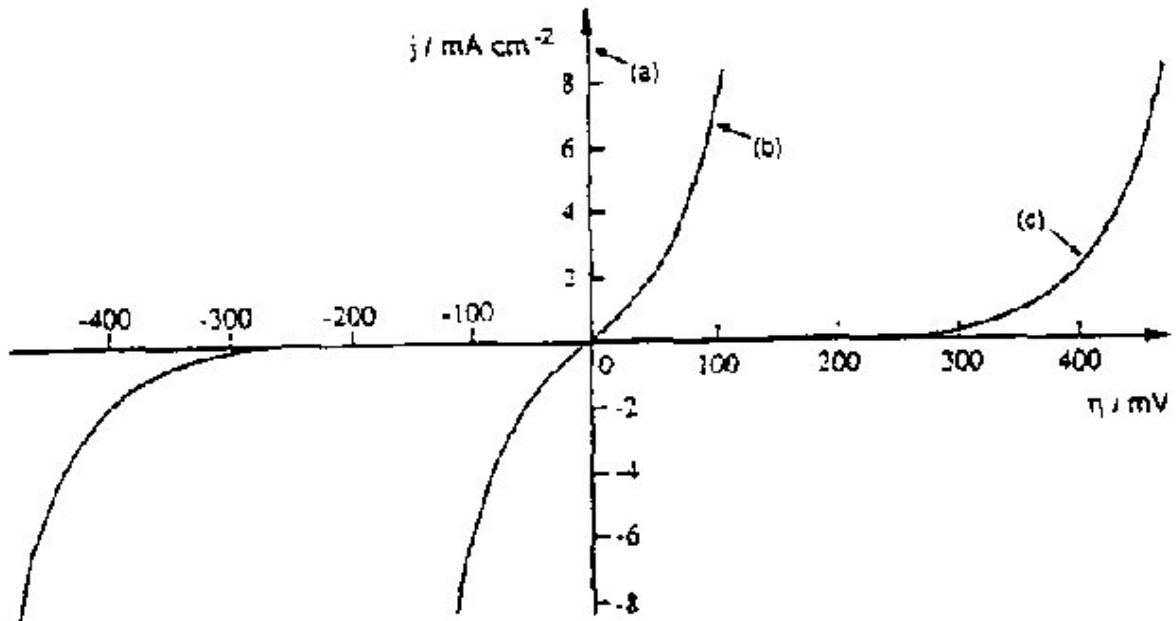
$$N_{A_i} = \frac{Q}{nF} \quad (I.2)$$

Avec : Q la charge électrique totale transférée pour cette transformation, n le nombre d'électrons par mole de produit formé.

Le courant électrique I qui traverse l'interface électrochimique traduit, à chacune des deux électrodes, la vitesse du processus électrochimique v. En effet, la dérivation de la loi de Faraday par rapport au temps t (équation I.2) nous donne :

$$v = \frac{dN_{Ox}}{dt} = -\frac{dN_{Red}}{dt} = \frac{I}{nF} \quad (I.3)$$

L'intensité du courant et la vitesse de la réaction rédox sont proportionnelles. Par convention, le signe de courant positif correspond à l'oxydation et le courant négatif correspond à la réduction. La caractéristique essentielle des processus électrochimiques réside dans la variation de la vitesse en fonction du potentiel  $E$  (ou surtension  $\eta$ ) de l'électrode, exprimée par la courbe courant-potentiel (Figure I.1).



**Figure I.1 :** Variation de la vitesse de réaction électrochimique (transfert simple) avec la surtension d'électrode : Cas d'un système (a) et (b) rapide réversible, (c) lent quasi-irréversible.

L'expression de la densité de courant  $i$  en fonction de la surtension  $\eta$  peut se mettre sous la forme suivante, appelée relation de *Butler-Volmer*, où  $i_{eq}$  est la densité de courant d'échange au potentiel d'équilibre ( $\eta=0$ ).

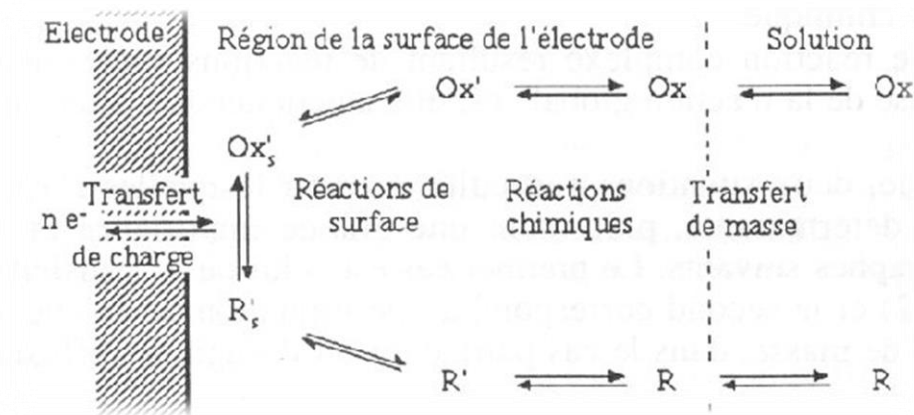
$$i = i_{eq} \left[ \frac{[Red]}{[Red]_0} \exp\left(\frac{\alpha_a nF}{RT} \eta\right) - \frac{[Ox]}{[Ox]_0} \exp\left(-\frac{\alpha_c nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (I.4)$$

Avec :  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$  sont les coefficients de transfert de charge à l'anode et à la cathode respectivement [15].

## I.2 Nucléation et croissance en milieu liquide

### I.2.1 Mécanismes d'une réaction électrochimique [18, 19]

Une réaction électrochimique est généralement constituée d'un ensemble d'étapes qui sont représentées schématiquement sur la figure ci-dessous.



**Figure I.2 :** Représentation schématique des différentes étapes pouvant intervenir au cours d'une réaction électrochimique [19].

Avec : Ox, Ox' et Ox'<sub>s</sub> sont les espèces oxydées,

R, R' et R'<sub>s</sub> sont les espèces réduites.

**a-** Le transfert de masse : transport de matière entre la solution et la surface de l'électrode. Il se fait sous l'action associée de trois effets:

- La migration : déplacement des espèces sous l'influence d'un champ électrique.
- La diffusion : déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de concentration.
- La convection : transport hydrodynamique ou par agitation mécanique.

**b-** Le transfert de charge : adsorption de l'ion solvaté sur l'électrode et désolvatation de cet ion.

**c-** La cristallisation : incorporation de l'ion adsorbé dans le réseau métallique.

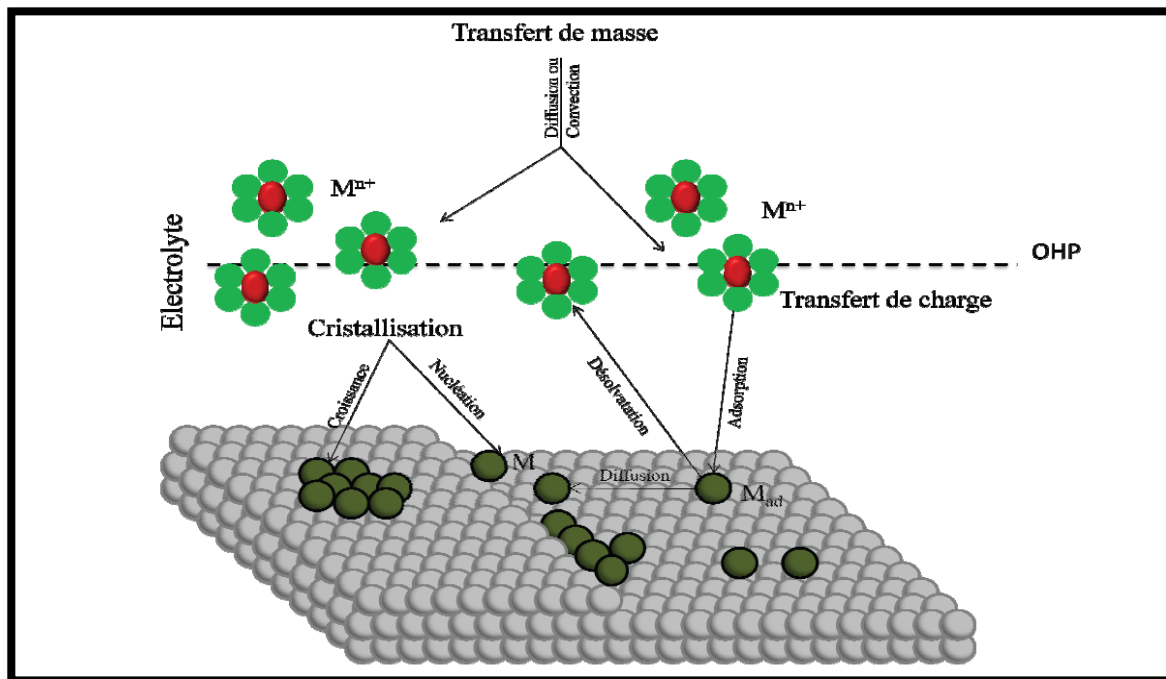
Le transfert de charge peut se décomposer en plusieurs étapes :

- Adsorption de l'ion solvaté sur le substrat,
- Désolvatation de l'ion, c'est-à-dire perte de la gaine de solvation,
- Diffusion et fixation de l'ion adsorbé (adion) sur un centre actif de la cathode et agrégation de ces atomes pour constituer un germe de cristallisation (centre de nucléation).

Enfin, la formation cristalline d'un dépôt est le résultat de deux processus combinés :

1. La formation des germes (nucléation)
2. Le grossissement cristallin de ces germes (croissance).

L'allure morphologique des dépôts va dépendre directement de la combinaison des deux derniers phénomènes. Dans la partie suivante nous intéressons plus particulièrement aux mécanismes de nucléation et croissance électrochimique rencontrés lors de l'électrodéposition de nos dépôts.



**Figure I.3 :** *Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrode étrangère*

Lors de l'électrodéposition d'un métal A sur un substrat métallique B, deux grandes étapes se manifestent. Dans un premier temps, les espèces de la phase liquide A sont adsorbées sur la surface B avant leur réduction partielle. Sur la surface métallique B, les espèces adsorbées, appelées adions, peuvent diffuser sur la surface avant de trouver un site d'insertion (croissance) ou créer un nouveau germe (nucléation).

La détermination du type de dépôt dépend essentiellement d'importants paramètres qui sont : les énergies de liaison métal-substrat  $\Psi_{(A-B)}$  et métal-métal  $\Psi_{(A-A)}$  ainsi que le désaccord de maille  $\Delta a$  entre les deux réseaux cristallins du substrat et du dépôt [20]. Le désaccord de maille est défini par la relation suivante :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (I.5)$$

Où  $a_f$  est le paramètre de maille du film déposé à l'état massif et  $a_s$  est le paramètre de maille du substrat. Ces critères pour une croissance de  $A/B$  peuvent être énoncés comme suit :

- a-** Lorsque  $\Psi_{(A-B)} < \Psi_{(A-A)}$  : seul un dépôt en surtension OPD (Over Potential Deposition) est possible. La croissance est du type *Volmer-Weber* et induit la germination d'îlots tridimensionnels (3D).
- b-** Lorsque  $\Psi_{(A-B)} > \Psi_{(A-A)}$  : un dépôt en sous tension UPD (Under Potential Deposition) est possible conduisant à la formation d'une monocouche.

Deux cas de figures se présentent selon l'importance du désaccord de maille  $\Delta a$ :

- Si  $\Delta a$  est petit, la croissance conduit uniquement à la formation d'une monocouche d'adsorbat.
- Si  $\Delta a$  est grand, la croissance conduit à la formation d'une première monocouche complète.

La croissance peut se poursuivre en régime OPD par la formation de plusieurs monocouches complètes où incomplètes avant la nucléation d'îlots du type *Stranski-krastanov*.

## I.2.2 Mécanismes de nucléation électrochimique

La loi de vitesse de la croissance tridimensionnelle (3D) durant la déposition électrochimique dépend du mécanisme de nucléation et de croissance. Les modèles pour la déposition électrochimique sur un substrat admettent que la nucléation se produit à la surface dans certains sites spécifiques [21] et le mécanisme de nucléation est généralement décrit par deux types:

### I.2.2.1 Nucléation instantanée

Lorsque la vitesse de nucléation est grande, tous les sites actifs de nucléation de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt : on parle alors de nucléation instantanée.

### I.2.2.2 Nucléation progressive

Lorsque la vitesse de nucléation est faible, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps; la nucléation est dite progressive. L'analyse électrochimique de la nucléation des métaux peut être déterminée expérimentalement par chronoampérométrie (analyse des densités des courants) [22].

Pour une nucléation progressive (Figure I.4) :

$$\frac{i}{i_{\max}^2} = 1.2254 \left( \frac{t_{\max}}{t} \right) \left[ 1 - \exp \left( -2.3367 \frac{t^2}{t_{\max}^2} \right) \right]^2 \quad (\text{I.6})$$

Pour une nucléation instantanée (Figure I.4) :

$$\frac{i}{i_{\max}^2} = 1.9542 \left( \frac{t_{\max}}{t} \right) \left[ 1 - \exp \left( -1.2564 \frac{t}{t_{\max}} \right) \right]^2 \quad (\text{I.7})$$

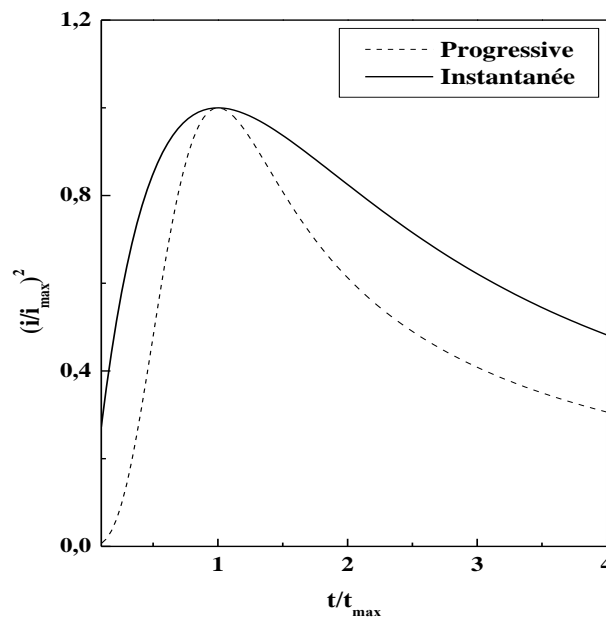
Cependant, le coefficient de diffusion d'ion métallique,  $D$ , peut être obtenu par le produit

$i_{\max}^2 t_{\max}$  [23,24]. Pour une nucléation progressive :

$$D = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.2598(zFc)^2} \quad (\text{I.8})$$

Pour une nucléation instantanée :

$$D = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.1629(zFc)^2} \quad (\text{I.9})$$



**Figure I.4 :** Courbes sans dimensions  $\frac{i}{i_{\max}^2}$  en fonction de  $\frac{t}{t_{\max}}$  obtenues pour une nucléation instantanée (trait plein), et dans le cas d'une nucléation progressive (trait pointillé).

## II. Notions sur la corrosion et la protection par revêtements métalliques

La corrosion, du latin “corrodere”, signifie ronger, attaquer. C'est une destruction non voulue des métaux sous l'action de milieux corrosifs (agents atmosphériques ou réactifs chimiques). Après attaque, les métaux ont tendance à retourner à leur état primitif d'oxyde, sulfure, carbonate etc., plus stable par rapport au milieu considéré et ainsi subir une détérioration de leurs propriétés.

En service, les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux, donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux.

### II.1 Aciers inoxydables

#### II.1.1 Définition

Le terme « *acier inoxydable* » est impropre pour 2 raisons : ce type d'acier contient des éléments d'alliage (chrome, nickel) qui s'oxyde (c'est cette couche d'oxyde qui protège l'acier), et d'autre part, il n'est protégé que pour certains types d'environnement et sera corrodé dans d'autres environnements.

Les aciers inoxydables sont des alliages fer-chrome contenant au moins 12% de chrome dont la structure dépend des éléments d'addition : ainsi, le nickel (élément gammagène) stabilise la structure austénitique, alors que le chrome et le molybdène favorisent la structure ferritique (éléments alphagènes). Il en existe de nombreuses nuances et leur domaine d'utilisation est étroitement lié à leur composition et à leur structure. Le Tableau I.1 regroupe quelques nuances classiques d'aciers inoxydables avec leur composition en éléments majeurs.

**Tableau I.1 : Nuances d'aciers inoxydables couramment employées**

| Nuance            | Dénomination AFNOR / AISI | Composition                  |
|-------------------|---------------------------|------------------------------|
| Austénitique      | Z 2 CN 18.10* / 304 L     | Cr 18%, Ni 10%, Fe           |
|                   | Z 2 CN 17.12 / 316 L      | Cr 17%, Ni 12%, Mo 1,5%, Fe  |
|                   | Z 2 CNNb 25.20            | Cr 25%, Ni 20%, Nb 0,25%, Fe |
| Ferritique        | Z 6 C 13                  | Cr 13%, Fe                   |
|                   | Z 8 CD 17.01              | Cr 17%, Mo 1%, Fe            |
|                   | Z 1 CD 26.01              | Cr 26%, Mo 1%, Fe            |
| Austénoferritique | Z 5 CNDU 21.08            | Cr 21%, Ni 8%, Mo 2,5%, Fe   |

\* : Signification de la norme AFNOR :

Z : aciers spéciaux, 2 : teneur en carbone ( $10^{-2}$  %), C : chrome, N : nickel, D : molybdène, U : cuivre.

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est essentiellement due à la formation en surface d'une couche passive qui apparaît naturellement à l'air et qui est constituée d'un oxyde riche en chrome, de faible épaisseur (environ 10 nm), et résistant. Ces matériaux doivent donc être employés dans des conditions où ils conservent cette passivité car des destructions locales de cette couche protectrice conduisent inévitablement à des phénomènes de corrosion localisée.

Sous réserve d'avoir une structure homogène, les aciers inoxydables sont d'un emploi courant dans les milieux aérés ou dans des conditions oxydantes telles que l'acide nitrique, les acides organiques (sauf formique et oxalique), et les solutions aqueuses diverses à toutes températures. Par contre, leur utilisation est à proscrire en présence d'hydracides (HCl, HBr, HF) mêmes dilués, de chlorures oxydants (FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>), d'eau de mer (sauf l'eau de mer courante et froide), et de thiosulfates ou chlorures plus oxygène en présence d'une contrainte.

### II.1.2 Choix du matériau

La première idée est de choisir un matériau qui ne se corrode pas ou du moins qui se corrode moins vite dans l'environnement considéré. On peut utiliser des aciers dits inoxydables, des aluminiums, des céramiques, des polymères (plastiques), mais le choix du matériau doit aussi prendre en compte les contraintes de l'application (résistance mécanique, esthétique, etc.). Dans l'absolu, il n'existe pas de matériau réellement inoxydable.

### II.2 Différents types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion [24, 25]. Le plus souvent, la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre visuel : on constate le phénomène par sa localisation ou par la modification de l'aspect extérieur de l'objet qu'il affecte. Aussi, les diverses formes de corrosion que l'on rencontre portent souvent un nom évocateur de la manière dont elles se manifestent. C'est le cas de la **corrosion générale**, de la **corrosion par piqûres**, ou encore de la **corrosion intergranulaire**. D'autres formes de corrosion portent un nom associé au mécanisme mis en œuvre. C'est le cas de la **corrosion sous contrainte**, de la **corrosion par effet de crevasse** ou de la **corrosion-érosion**. En réalité, il n'y a pas systématiquement de relation biunivoque entre le type de corrosion et la morphologie du dommage. Cette dernière permet tout au plus de privilégier certaines formes de corrosion possibles.



### ✓ Corrosion par piqûres

La formation de piqûres est un phénomène de corrosion qui survient lorsqu'une pièce est protégée contre la corrosion généralisée par un film passif, souvent un oxyde protecteur (par exemple, acier inoxydable ou aluminium). Il s'agit d'une corrosion localisée. En surface, on ne voit qu'un petit point, mais en dessous, il y a une cavité bien plus importante. Ceci entraîne à terme la perforation de la pièce et sa fragilisation.

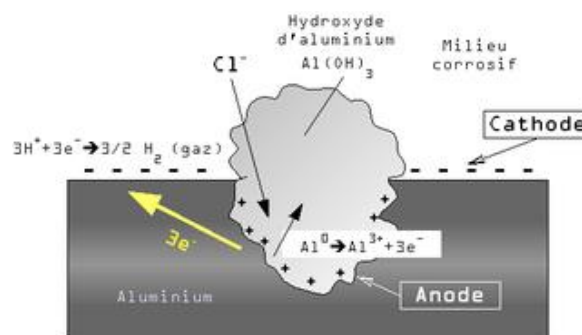
La piqûre commence toujours par une rupture locale du film passif (l'oxyde protecteur formé sur le métal) souvent au droit d'hétérogénéités du métal près desquelles le film est moins stable - par exemple inclusions de type sulfure pour les aciers inoxydables. Ensuite, la propagation est entretenue par deux phénomènes :

- l'intérieur de la piqûre est dépassivé et contient un milieu désaéré, alors que l'extérieur est passivé et en milieu aéré. Il se crée donc un effet de pile entre l'intérieur et l'extérieur, il s'agit donc d'une corrosion galvanique localisée.

- La réduction de l'oxygène à l'extérieur de la piqûre, sur le métal passif, alimente l'oxydation du métal à l'intérieur, ce qui produit des cations métalliques. Lorsque la concentration en cations augmente se produit une réaction d'hydrolyse, par exemple pour les aciers inoxydables :

$$\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$$

On voit que cette réaction d'hydrolyse libère de l'acidité. La production de cations  $\text{H}^+$  va entraîner la migration d'anions à l'intérieur de la piqûre afin de rétablir la neutralité électrique, généralement des chlorures, agressifs pour le métal. L'addition de ces deux phénomènes entraîne donc la formation d'un milieu acide et concentré en chlorures, qui à son tour accélère la propagation de la piqûre. Cependant, au bout d'un certain temps, la corrosion ne s'accélère plus car la cinétique devient contrôlée par la diffusion-migration des anions provenant de l'extérieur, alors que le chemin à parcourir s'allonge en raison de la croissance de la piqûre.



**Figure I.5 :** Schéma simplifié de la corrosion par piqûre d'un alliage d'aluminium

### II.3 Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que les :

- ✓ facteurs définissant les modes d'attaque : tels que la concentration du réactif, la teneur en oxygène, le pH du milieu, les additions d'inhibiteurs, la température et la pression.
- ✓ facteurs métallurgiques : la composition de l'alliage, le procédé d'élaboration, les impuretés, les traitements thermiques, les traitements mécaniques et les additions protectrices.
- ✓ facteurs définissant les conditions d'emploi : l'état de surface, les formes des pièces, les sollicitations mécaniques, l'emploi d'inhibiteurs et les procédés d'assemblage.
- ✓ facteurs dépendant du temps : le vieillissement, la tension mécaniques, la température et la modification des revêtements protecteurs.

### II.4 Protection par revêtements métalliques

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets.

#### II.4.1 Types de revêtements métalliques

D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques :

##### a- Revêtements anodiques

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

##### b- 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.

#### II.4.2 Techniques de revêtement métallique

Suivant le type de matériau à protéger et le matériau de revêtement envisagé, différentes techniques de mise en place peuvent être utilisées. Dans ce paragraphe, nous citerons les méthodes les plus couramment employées et nous décrirons brièvement la méthode des dépôts électrolytiques mise en œuvre dans ce travail.

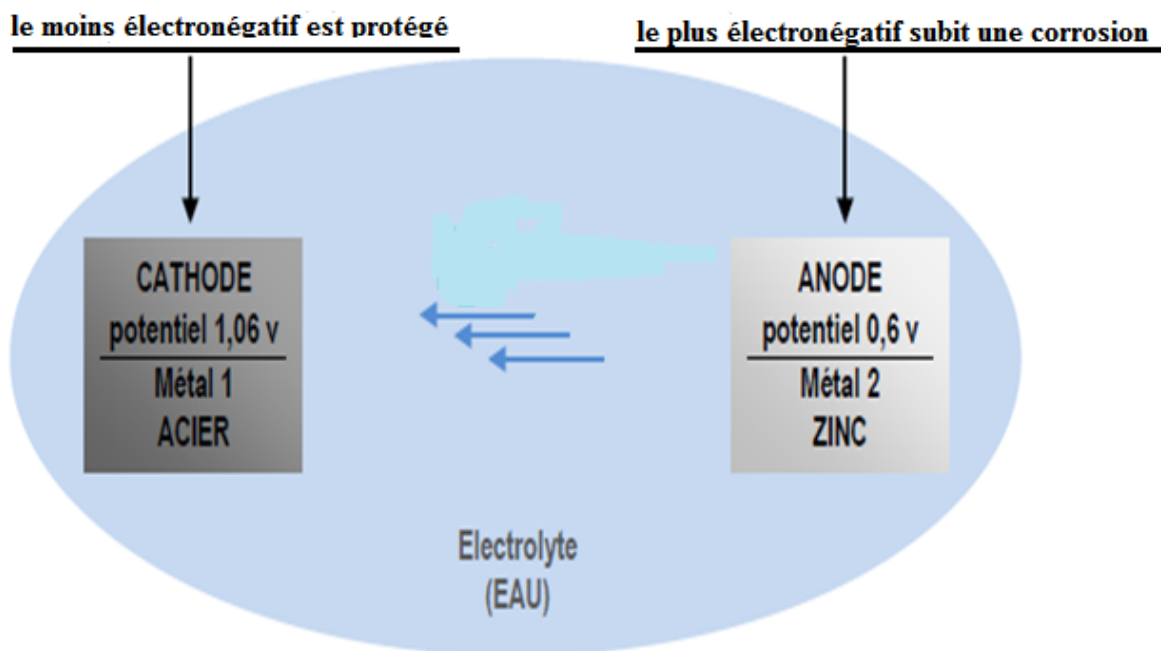
- Les dépôts électrolytiques,
- Les dépôts chimiques (ou autocatalytiques),
- Les dépôts en phase vapeur,
- Les dépôts par immersion,
- Les dépôts par projection à chaud (shoopage),
- L'anodisation,
- La phosphatation,
- La chromatation.

Les dépôts métalliques sont réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer et parfois des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution. C'est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...). De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles. Par exemple, lors de la galvanisation de l'acier, on atteint des vitesses de dépôt de l'ordre de  $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  sur des tôles se déplaçant dans l'électrolyte à une vitesse supérieure à  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les inconvénients majeurs de cette méthode sont l'importance de l'état de surface des pièces à revêtir et la nécessité d'avoir parfois recours à des sous couches [26].

### II.4.3 Protection par anode sacrificielle

Elle consiste à perturber la réaction d'oxydo-réduction (principe de l'**anode sacrificielle**). Cette nouvelle pièce (souvent en zinc) va se corroder à la place de la pièce à protéger, puisque la réaction chimique entre l'environnement et la pièce sacrifiée empêche la réaction entre l'environnement et la pièce utile.

- En milieu aqueux il suffit de visser une anode sacrificielle sur la pièce à protéger.
- À l'air, il faut entièrement recouvrir la pièce, c'est le principe de la **galvanisation**.



Dans notre cas, l'alliage Zn-Sn est une anode sacrificielle qui se corrode pour protéger l'acier et en même temps c'est un revêtement physique (qui empêche le contact avec la solution).

## II.5 Propriétés et diagrammes E-pH

### II.5.1 Diagramme E-pH du zinc

D'après le diagramme de Pourbaix de zinc à 25 °C représenté sur la figure I.6, le domaine de stabilité du zinc métallique ne comporte aucune zone commune avec celui de l'eau. Ce métal est ainsi non noble. Le zinc peut être oxydé avec formation d'oxyde de zinc  $Zn(OH)_2$ .

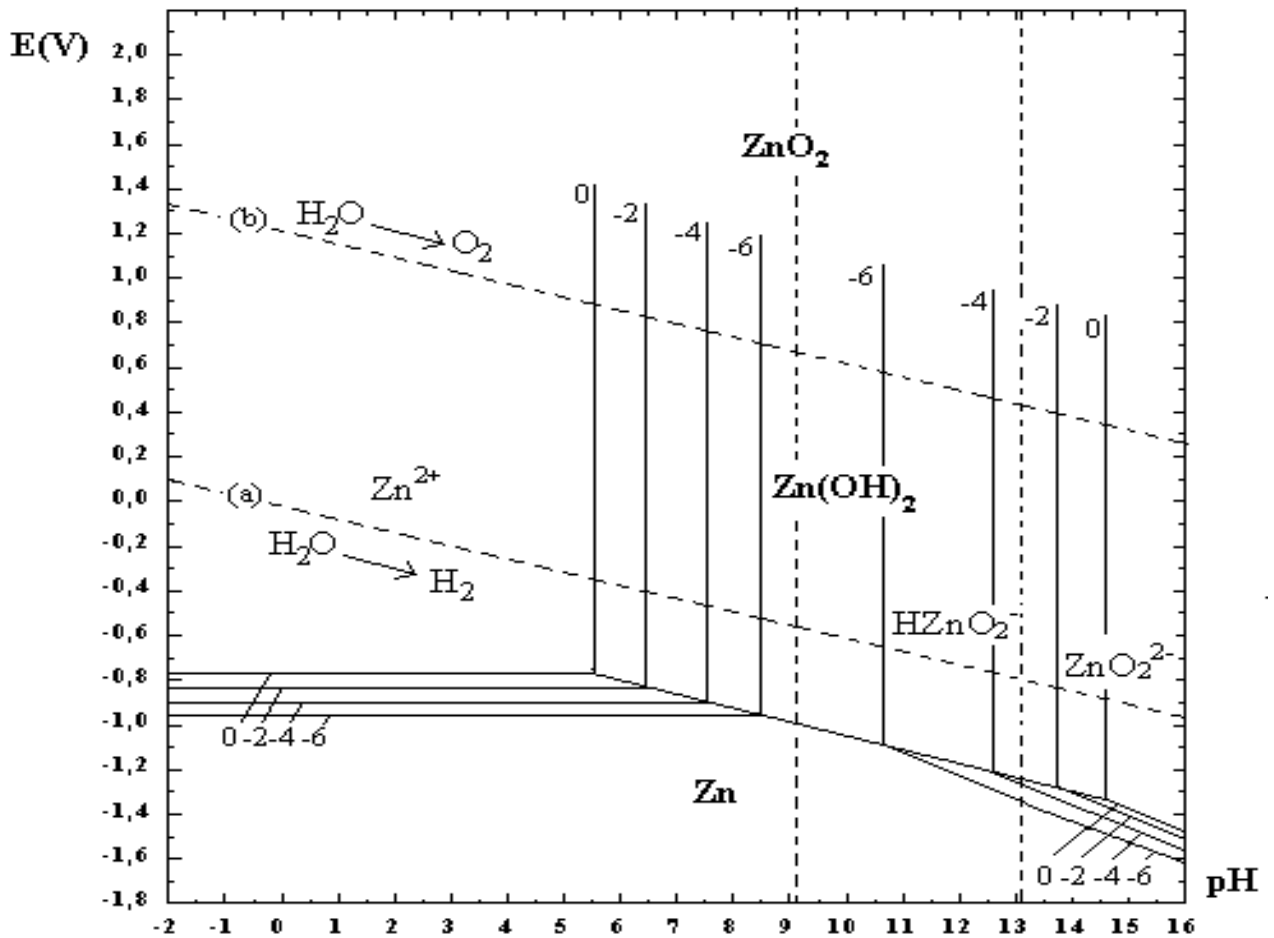


Figure I. 6 : Diagramme d'équilibre E-pH du système zinc-eau, à 25°C [27]

### II.5.2 Diagramme E-pH de l'étain

D'après le diagramme de Pourbaix de l'étain à 25 °C représenté en figure I.7, le domaine de stabilité de l'étain métallique ne comporte aucune zone commune avec celui de l'eau. Ce métal est ainsi non noble. L'étain peut être oxydé avec formation d'oxyde stannique  $\text{SnO}_2$ , qui existe à l'état naturel et constitue le principal minerai d'étain, la cassitérite, ou avec formation de dérivés solubles, tels les ions  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{HSnO}_2^-$  et  $\text{SnO}_3^{2-}$  aux conditions extrêmes de pH.

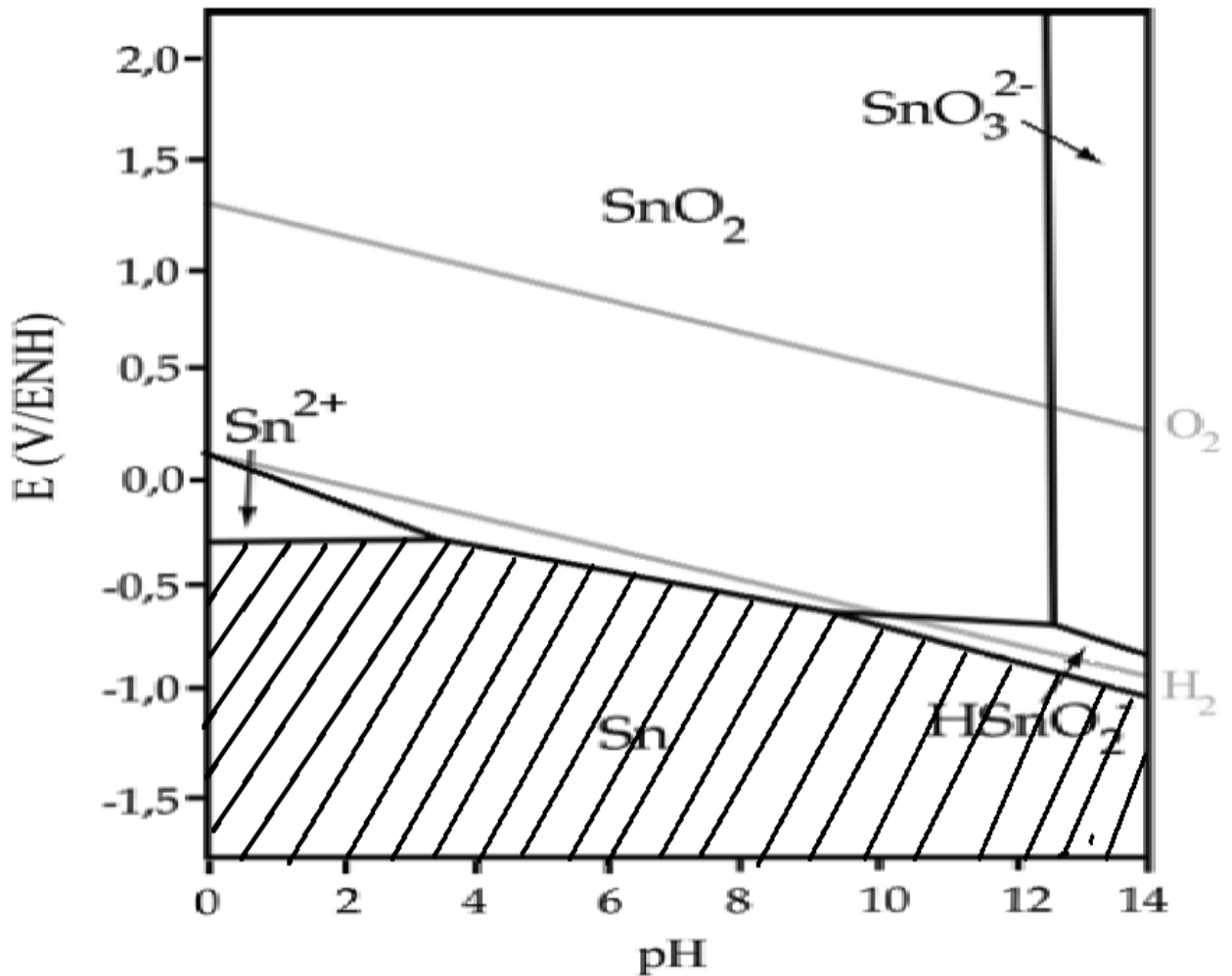


Figure I. 7 : Diagramme d'équilibre E-pH du système étain-eau, à 25 °C [27].

### III.5.3 Electrodeposition et comportement à la corrosion des dépôts d'alliages Zn-Me (Me : Ni, Fe, Co, Cd)

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

De plus le dépôt se fait à basse température ce qui n'est pas le cas pour les techniques par voie sèche. Enfin, les matériaux précurseurs peuvent être purifiés par électrolyse et des couches uniformes et de grandes surfaces peuvent être obtenues [28].

L'électrodeposition est une approche intéressante pour les industriels car elle s'adapte bien aux applications à grande échelle et qui est bien établi dans l'industrie électronique et celle du traitement des métaux pour mieux développer de hautes performances des revêtements électrolytiques sacrificielles. Bien que les dépôts de zinc pur continuent à être largement utilisés pour la protection des métaux de base non ferreux, des efforts considérables sont faits pour améliorer leur résistance à la corrosion. Lorsqu'il est combiné avec le nickel, le fer, le cobalt ou l'étain, les revêtements peuvent atteindre des performances supérieures à celle du zinc seul. Jusqu'à la fin des années 1970, les alliages du zinc ont été proposées comme des anodes sacrificielles. À ce jour, Zn-Ni, Zn-Fe et Zn-Co ont reçu la plus grande attention et l'utilisation dans l'industrie. Les revêtements d'étain et de zinc ont plusieurs propriétés intéressantes: ils offrent une bonne protection à une matrice en acier, de bonnes propriétés de frottement et résistance à l'usure et une excellente soudabilité [29, 30, 31]. Ils sont aussi ductiles et ont une faible résistance électrique.

En raison de ces avantages, de nombreuses applications des dépôts d'alliages étain-zinc ont été bien connu [32, 33]. Des revêtements d'étain-zinc ont été utilisés sur le châssis de l'appareil électrique et électronique dans l'industrie de la radio et de pièces de véhicules automobiles critiques tels que le carburant et les composants de frein. A l'époque, l'étain-zinc a été proposé comme substituant au cadmium dont les revêtements sont toxiques et cancérigènes [34, 35, 36]. Même si le brevet déposé par Marino en 1915 est probablement la publication significative d'abord connu sur les revêtements d'étain-zinc [37], les premières études approfondies ont été menées dans les années 1930 [38, 39, 40, 41, 42]. Mais c'est seulement au cours des étapes ultérieures de la Seconde Guerre mondiale que le dépôt est devenu un processus possible avec le développement du stannate/cyanure électrolyte de placage étain-zinc en polarisant les anodes avec des alliages étain-zinc [43, 44, 45]. Cependant, depuis 1960, l'utilisation de l'étain et de zinc avait considérablement diminué. Ce fut probablement en raison de la toxicité des bains de cyanure et de la difficulté pour les faire fonctionner [46, 47, 48]. Une autre raison probable était le désavantage de coût, car avant 1985 l'étain était un métal relativement coûteux et codé comme un bain précieux. La "réapparition" de revêtements d'étain et de zinc dans la dernière décennie peut être attribuée à l'effort par plusieurs chercheurs à développer des systèmes de placage non-cyanure capables de produire des dépôts brillants et le problème urgent de remplacer les revêtements de cadmium [49, 50, 51, 52, 53, 54]. Plusieurs systèmes de bain, avec divers agents complexants et additifs, ont été étudiés. Des études antérieures ont signalé l'influence des conditions de

fonctionnement sur les propriétés du revêtement, en particulier dans sa composition, ce qui induit une résistance à la corrosion. En particulier, il a été déclaré que l'alliage étain zinc à des pourcentages bien définis offre la meilleure résistance à la corrosion [55,56].

Dans le présent travail, nous avons fixé comme objectif, l'électrodéposition des métaux tels que le zinc et l'étain en milieu aqueux. Nous avons étudié d'abord les effets de la composition du dépôt d'alliage zinc-étain sur un substrat en acier. Enfin, nous avons étudié le comportement à la corrosion des revêtements obtenus en utilisant des procédés électrochimiques dans une solution agressive 3,5% NaCl.

La caractérisation de stabilité des dépôts fonctionnels en milieu corrosif, a été évaluée par les méthodes stationnaires et transitoires (droites de Tafel, spectroscopie d'impédance, voltammétrie ... etc.), leurs morphologies et leur composition élémentaire par microscopie électronique à balayage et microanalyse par rayons X.

#### **II.5.4 Propriétés anticorrosives des dépôts d'alliages Zn-Sn**

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

En raison de leur très bonne résistance à la corrosion, des couches minces d'alliage Zn-Sn sont souvent utilisées comme revêtement protecteurs. La teneur optimale en zinc dans l'alliage est d'environ 20 à 30% en poids [57, 58]. Les revêtements d'un acier par les couches d'alliage Zn-Sn combinent à la fois les propriétés de barrière anticorrosive (barrière de protection) et d'anode sacrificielle de zinc (protection cathodique).



**Références Bibliographiques :**

- [1] D.M. Kolb, R. Ullmann, J.C. Ziegler, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 275.
- [2] M. Kleinert, H.F. Waibel, G.E. Engelmann, H. Martin, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 3129.
- [3] P. Van Znat, "Microchip fabrication", McGraw-Hills, New York (1997); S. M. Sze, *VLSI Technology*, McGraw-Hills, New York (1983).
- [4] J. O. Dukovic, "Current distribution and shape change in electrodeposition of thin films for microelectronic fabrication" in *Adv. Electrochem. Sci. and Eng.*, Vol.3, H. Gerischer, C. W. Tobias (eds.), p117 (1993).
- [5] C. D. Mee, E. D. Daniel (eds.) "Magnetic Recording Technology", 2nd Ed., Mc Graw-Hills, New York (1995).
- [6] P. C. Andricacos, L. T. Romankiw; "Magnetically soft materials in data storage: their properties and electrochemistry" in *Adv. Electrochem. Sci. and Eng.*, Vol.3, H. Gerischer, C. W. Tobias (eds.), p227 (1993).
- [7] P. Rai-Choudhury (ed.), *Handbook of microlithography, Micromachining and microfabrication*, Vol.2 Micromachining and Microfabrication, SPIE Press, Bellinghan WA (1997).
- [8] M. Datta, D. Landolt, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2535.
- [9] L. T. Romankiw, E. J. M. O'Sullivan, "Plating techniques" in *Handbook of microlithography, Micromachining and microfabrication*, Vol.2 Micromachining and Microfabrication, SPIE Press, Bellinghan WA (1997), pp. 1997.
- [10] L. T. Romankiw, *electrochim. Acta* 42 (1997) 2985.
- [11] S.D. Leith, D. T. Schwartz, *J. MEMS* 8 (1999) 384.
- [12] P. Allongue, "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol.23, B. Conway, J. O'M. Bockris, R. E. White (eds.) Plenum Press, New York, p.239.
- [13] J. Lipkowski, P.N. Ross (eds.) *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York (1998)
- [14] Waldfried Plieth "Electrochemistry for Materials Science" Elsevier (2008).
- [15] B. Trémillon, "Electrochimie analytique et réaction en solution", Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [16] A. Casalot, A. Durupthy, "Chimie inorganique", Hachette, (1993).
- [17] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, "Electrochimie", édition Dunod Paris (2005).

- [18] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical methods-Fundamentals and applications", John Wiley & Sons Inc. (2001).
- [19] J. Sarrazin, M. Verdagner, "L'oxydoréduction Concepts et expériences", édition Ellipses, Paris (1991).
- [20] W. Obretenov, U. Schmidt, W.J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, D. Carnal, U. Muller, H. Siegentaler, E. Schmidt, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 692.
- [21] L.T. Romankiw, T.A. Palumbo, Electrodeposition Technology. Theory and Practice, Ed. L.T. Romankiw, D.R. Turner (Pennington, NJ: Electrochemical Society) p 13 (1988).
- [22] E. Garcia-Pastoriza, J. Mostany, B.R. Scharifker, J. Electroanal. Chem. 441 (1998) 13.
- [23] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B.R. Scharifker, J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 225.
- [24] B.R. Scharifker, G. J. Hills, Electrochim. Acta. 28 (1983) 879.
- [25] D. Landolt, Traité des matériaux, Corrosion et chimie de surface , Vol. 12, Alden Press, Oxford (1997).
- [26] Y. Adda, J.M. Dupouy, Eléments de métallurgie physique. Corrosion, Oxydation, Applications, Tome 6 (1991).
- [27] Atlas d'équilibre Electrochimique à 25°C par Marcel Pourbaix et al, Gauthier-Villars et Cebelcor, 1963.
- [28] P. Boulanger, D. Desmettre, "Les trois voies de l'énergie solaire", CLEFS CEA, N°44, pp. 25-37, (2001).
- [29] S.J. Bluden, Adv. Mater. Processes 137 (1991) 37.
- [30] E. Budman, M. McCoy, Trans. Inst. Met. Finish. 9 (1995) 10.
- [31] E. Budman, D. Stevens, Trans. Inst. Met. Finish. 76 (1998) B34.
- [32] P.J. Miller, J.W. Cuthbertson, Met. Finish. J. 47 (1949) 44.
- [33] F.A. Lowenheim, R.M. MacIntosh, J. Electrodep. Tech. Soc. 27 (1951) 115.
- [34] D.A. Schario, M.L. Klingenberg, E.W. Brooman, Abstracts of the 190th Meeting of the Electrochemical Society, vol. 96-2, no. 309, The Electrochemical Society, Pennington, NY, 1996, p. 398.
- [35] M. Pushpavanaman, Bull. Electrochem. 16 (2000) 559.
- [36] E. Popesco, R. Tournier, Le zingage électrolytique pratique, Medro Edition, 1999.
- [37] P. Marino, British Patent 10,133 (1915).
- [38] M.M. Thompson, J.C. Patten, U.S. Patent 1,876 (1932), p. 156.
- [39] B.R. Haueisen, U.S. Patent 1,904 (1930), p. 732.

- 
- [40] Mead Research Engineering Co., British Patent 407,670 (1931).
- [41] S.O. Cowper-Cole, Ferbrite Ltd., British Patent 420,103 (1933).
- [42] V.A. Lowinger, S.W. Baier, British Patent 533,610 (1939).
- [43] R.M. Angles, *J. Electrdep. Tech. Soc.* 21 (1946) 268.
- [44] J.W. Cuthbertson, R.M. Angles, *J. Electrochem. Soc.* 94 (1948) 73.
- [45] F.A. Lowenheim, U.S. Patent 2,675 (1954), p. 347.
- [46] A.E. Davis, R.M. Angles, J.W. Cuthbertson, *Trans. Inst. Met. Finish.* 29 (1953) 227.
- [47] N. Dohi, K. Obata, *J. Met. Finish. Soc. Jpn.* 24 (1973) 674.
- [48] O.A. Ashiru, J. Shirokoff, *Appl. Surf. Sci.* 103 (1996) 159.
- [49] St. Vitkova, V. Ivanova, G. Raichevsky, *Surf. Coat. Technol.* 82 (1996) 226.
- [50] M. An, Y. Zhang, J. Zhang, Z. Yang, Z. Tu, *Plating Surf. Finish.* 86 (1999) 927.
- [51] S.M. Abdel-Wahab, E. Mohamed, S.M. Rashwan, *Metallurgy* 54 (2000) 268.
- [52] K. Wang, H.W. Pickering, K.G. Weill, *Electrochem. Acta* 46 (2001) 3835.
- [53] E. Guaus, J. Torrent-Burgues, *J. Electroanal. Chem.* 549 (2003) 25.
- [54] E. Guaus, J. Torrent-Burgues, *J. Electroanal. Chem.* 575 (2005) 301.
- [55] R.M. Angles, R. Kerr, *Engineering* 161 (1946) 289.
- [56] W.H. Ailor, *Atmospheric Corrosion*, J. Wiley, New York, 1982.
- [57] S. Dubent, M. De Petris-Wery, M. Saurat, H.F. Ayedi, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2007), 146-152.
- [58] E.W. Brooman, *Met.Finish.* 4(2000), 42-50.

## Chapitre II : Dispositifs et techniques de caractérisation utilisées

Dans cette partie, nous donnerons une brève description des méthodes expérimentales utilisées dans notre travail. Nous commencerons par le dispositif utilisé pour l'élaboration de nos couches. Ensuite, une brève description des méthodes de caractérisation électrochimiques et physico-chimiques utiles.

### II.1 Dispositifs expérimentaux

#### II.1.1 Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre PYREX d'une capacité de 75 ml à trois électrodes (Figure II.1). Cette cellule est munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à quatre orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes ainsi que le tube d'arrivée de gaz (azote, oxygène...).

#### II.1.2 Electrodes

Nous avons utilisé trois types d'électrodes:

##### a. Electrode de travail (ET)

C'est une électrode en plaques d'acier inoxydables dont le potentiel et le courant sont mesurés. Elle représente la surface d'étude où les dépôts dont on veut connaître les caractéristiques sont effectués.

##### b. Electrode de référence (ER)

Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. L'électrode de référence que nous avons utilisée pour mesurer la tension de l'électrode de travail est une électrode au calomel saturée (ECS) :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ,  $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}} = + 0.245 \text{ V}/\text{ENH}$ . C'est une électrode de mercure (Hg) enrobée de calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), difficilement soluble en contact avec une solution saturée de KCl.

**c. La contre électrode (CE)**

La contre électrode est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution. Elle est en général en métal inerte comme le platine et le graphite.

Dans notre cas, nous avons utilisé une feuille de platine d'une surface d'environ 3cm<sup>2</sup>. Les électrodes sont reliées directement avec le potentiostat-galvanostat de type VOLTALAB PGZ 301 piloté par un microordinateur qui enregistre les données et on peut ainsi reconstituer les courbes du dépôt pour les deux techniques électrochimique utilisées à savoir la voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie. La figure II.1 illustre ce montage expérimental.



**Figure II.1 :** *Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques*

### II.1.3 Solutions d'électrolyte

La solution utilisée est une solution aqueuse qui contient des sulfates de zinc et des sulfates d'étain. Les compositions chimiques des solutions électrolytiques, ainsi que les formulations des dépôts obtenus à partir de ces solutions sont rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau II.1 :** *Compositions chimiques des bains électrolytiques utilisées et formulations des dépôts obtenus.*

| Sulfate de zinc : ZnSO <sub>4</sub> (mole/l)                     | % Zn | Sulfate d'étain : SnSO <sub>4</sub> (mole/l)                 | % Sn | % Dépôt         |
|--|------|--|------|-----------------|
| 0,05   | 100  | 0,005  | 10   | 100% Zn-10% Sn  |
| 0,05   | 100  | 0,015  | 30   | 100% Zn-30% Sn  |
| 0,05   | 100  | 0,025  | 50   | 100% Zn-50% Sn  |
| 0,05   | 100  | 0,05   | 100  | 100% Zn-100% Sn |
| 0,05   | Zn   | 0  | /    | Zn              |
| 0  | /    | 0,05   | Sn   | Sn              |
| Sulfate de Sodium : Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 1 mole/l ; |      | Acide borique : H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> = 0.4mole/l ; |      |                 |
| pH ajusté par l'ajout de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 3.5 ;  |      | Température = 20°C – 25°C                                    |      |                 |

L'acide borique agit comme tampon dans les électrolytes de zinc et d'étain. Son action fait réguler le pH dans le film cathodique et y évite la précipitation d'hydroxyde, son effet est maximal autour de pH = 4±1 [1].  $(\text{H}_3\text{BO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{BO}_3 + \text{H}^+ ; \text{pKa} = 9.2)$

### II.2 Méthodes de caractérisation électrochimique

Les connaissances des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se font par la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué (voltampérométrie), ou par la variation du courant en fonction du temps (chronoampérométrie) au bornes d'une cellule d'électrolyse. Dans ce paragraphe, nous allons présenter le principe de fonctionnement de ces deux techniques.

### II.2.1 Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique est la technique la plus utilisée pour acquérir de l'information à propos des réactions électrochimiques. La puissance de cette technique provient du fait qu'elle permet, par exemple, d'obtenir rapidement de l'information sur la thermodynamique des processus rédox et sur la cinétique des systèmes électrochimiques [2,3]. Elle est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant ainsi le tracé des courbes  $i = f(E)$  pour l'oxydation et la réduction d'un composé [4, 5].

On procède par application d'un balayage cyclique de potentiel, c'est-à-dire un potentiel variant linéairement avec le temps de façon positive de  $t_0$  à  $t_1$  et variant de façon inverse après  $t_1$  jusqu'à revenir à  $E_i$ .

En même temps, on enregistre la réponse du système par une courbe  $i = f(E)$  caractéristique de l'espèce électroactive.

Sur la courbe de la figure II.2, il est possible de mesurer plusieurs paramètres caractéristiques du système redox mis en jeu. Au potentiel du pic d'oxydation  $E_{pa}$ , on mesure le courant faradique anodique d'oxydation  $i_{pa}$ . Au potentiel du pic de réduction  $E_{pc}$ , on mesure le courant faradique  $i_{pc}$ . Le courant faradique est relié à la quantité d'espèce redox mesurée.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (\text{II.1})$$

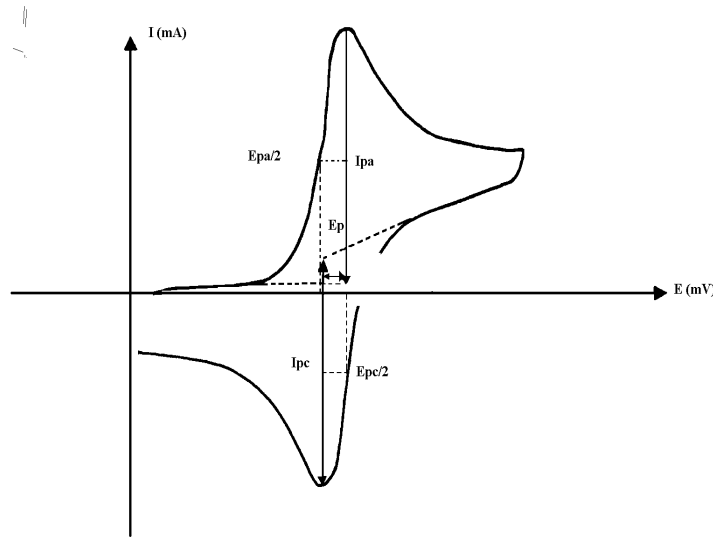
$$E_{1/2} = 1/2 (E_{pa} + E_{pc}) \quad (\text{II.2})$$

Pour déterminer la nature d'une espèce redox, on mesure le potentiel  $E_{1/2}$  (équation II.2) car il est caractéristique de chaque espèce redox. En mesurant la différence de potentiel,  $\Delta E_p$  (équation II.1), il est possible de déterminer la réversibilité du système électronique étudié. Pour un système redox réversible,  $\Delta E_p = 0,058/n$  ( $n$  étant le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique mise en jeu). En étudiant la réversibilité du système électrochimique utilisé, on a accès à la cinétique de transfert d'électrons et de transport de matière (diffusion).

Au début de l'application du potentiel, le courant imposé est faible, car il n'y a pas de réaction rédox. Lorsqu'on augmente le potentiel imposé, la réaction d'oxydation devient favorable et les espèces réduites à proximité de l'électrode sont oxydées avec d'électron à l'électrode de travail, entraînant la diffusion d'espèces réduites vers l'électrode.

Au fur et à mesure que le potentiel imposé augmente, le transfert d'électron devient de plus en plus favorable et rapide. L'intensité du courant détecté augmente. Cette augmentation atteint

un maximum ( $E_{pa}$ ) car il y a un appauvrissement progressif en réactif de la solution au voisinage de l'électrode et le phénomène de diffusion des espèces réduites devient limitant.



**Figure II.2 :** Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs Caractéristiques.

Avec :  $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  : Courants de pics anodique et cathodique  
 $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : Potentiels de pics anodique et cathodique  
 $E_{pa}/2$ ,  $E_{pc}/2$  : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques  
 $\Delta E_p$  : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$

### a- Variation de $I_p = f(v^{1/2})$ et $I_p = f(\log v)$

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Sevcik [6] pour des systèmes rapides et par Delahay [7] pour des systèmes lents. Cette théorie est étendue ensuite par Matsuda et Ayabe [8] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nicholson et Shain [9] ont permis ainsi la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

1- Dans le cas d'un transfert de charge rapide (système réversible).



Le courant du pic est donné par l'expression:

$$I_p = 0.269An^{\frac{3}{2}}D_{ox}^{\frac{1}{2}}C_{ox}V^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.4})$$



Et le potentiel du pic est donné par :

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0.029}{n} \quad (\text{II.5})$$

La différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par:

$$E_{pc} - E_{pa} = \frac{0.059}{n} \quad (\text{II.6})$$

Le rapport entre le courant cathodique et anodique de transfert et égal à l'unité :

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1 \quad (\text{II.7})$$

2- Si le transfert de charge est semi rapide (quasi réversible), le courant du pic est donné par :

$$I_{pc} = 0.269An^{\frac{3}{2}} D_{ox}^{\frac{1}{2}} C_{ox} K_s V^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.8})$$

3- Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_{pc} = 0.299An(n\alpha)^{\frac{1}{2}} D_{ox}^{\frac{1}{2}} C_{ox} V^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.9})$$

Avec :  $K_s$  Constante de vitesse,  $\alpha$  Coefficient de transfert,

$D_{ox}$  : Coefficient de diffusion en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,

$C$  : Concentration de l'espèce réagissante au sein de l'électrolyte en  $\text{mole}/\text{cm}^3$ ,

$V$  : Vitesse de balayage  $\text{mV}/\text{s}$ ,

$A$  : Surface d'électrode en  $\text{cm}^2$ ,

$n$  : Nombre total d'électrons transférés.

L'étude des variations de l'intensité du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ( $I_p = f(v^{1/2})$  et  $E_p = f(\log(v))$ ) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme réactionnel à l'électrode :

- ✓ Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une droite qui passe par l'origine des axes, la réaction est contrôlée par la diffusion.
- ✓ Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption. Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.
- ✓ Si  $E_p = f(\log(v))$  est une droite :
  - a) de pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.
  - b) de pente différente de zéro et égale à  $30/nF$ , il s'agit d'un transfert de charge lent.

- ✓ Si  $E_p = f(\text{Log}(v))$  est une courbe et  $I_p = f(v^{1/2})$  est une droite, on a affaire à un processus semi-rapide.

La technique d'analyse électrochimique (voltampérométrie cyclique) peut être utilisée pour déterminer, la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution. Cette méthode permet aussi la mesure des paramètres cinétiques électrochimiques, lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique, et enfin la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface active du matériau conducteur.

### b- Rendement en courant ( $R_C$ )

Dans cette technique, on étudie l'évolution du rendement en courant en fonction des potentiels imposés par l'utilisation de la voltammétrie cyclique. Les rendements en courant correspondants sont calculés à l'aide de l'équation suivante [10, 11] :

$$R_C = \frac{Q_{\text{anod}}}{Q_{\text{cath}}} \times 100 \quad (\text{II.10})$$

Avec :  $Q_{\text{anod}}$  la quantité d'électricité anodique (dissolution).

$Q_{\text{cath}}$  la quantité d'électricité cathodique (déposition).

Les quantités d'électricités anodiques et cathodiques pour chaque potentiel imposé sont mesurées par l'intégrale du courant à ce potentiel, c'est-à-dire par la surface hachurée (figure II.3).

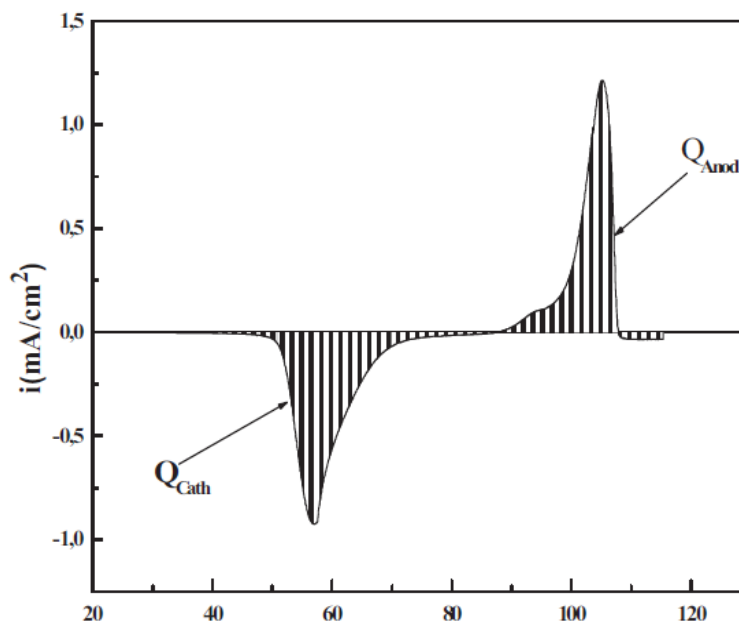


Figure II.3 : Voltammogramme  $i = f(E)$  converti en  $i = f(t)$ .

### c- Potentiel de corrosion $E_{\text{corr}}$

Le potentiel standard d'un couple redox  $M^{n+}/M$  est un paramètre thermodynamique lié à l'enthalpie de la réaction et correspond au transfert des  $n$  électrons [12]. Ce potentiel représente un équilibre entre le métal et la solution, et n'est pas représentatif de la corrosion réelle du matériau. En réalité, dans un milieu aqueux, une électrode peut être le siège de plusieurs réactions électrochimiques. Dans ce cas, le potentiel métal/solution prend une valeur comprise entre les potentiels d'équilibre des diverses réactions, et ce n'est autre que le potentiel de corrosion ou potentiel mixte  $E_{\text{corr}}$ . Ce potentiel varie avec le temps selon le milieu dans lequel est immergé le matériau. La figure II.4 donne les différentes allures des courbes  $E_{\text{corr}} = f(\text{temps})$ .

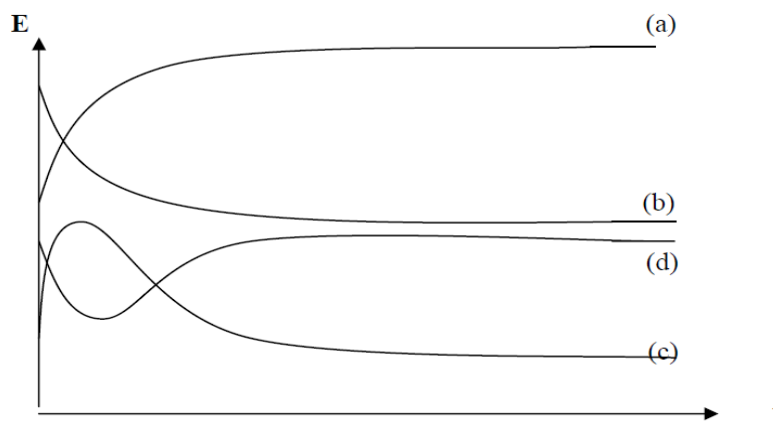


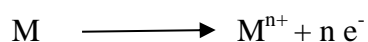
Figure II.4 : Courbes théoriques  $E_{\text{corr}} = f(\text{temps})$  [13].

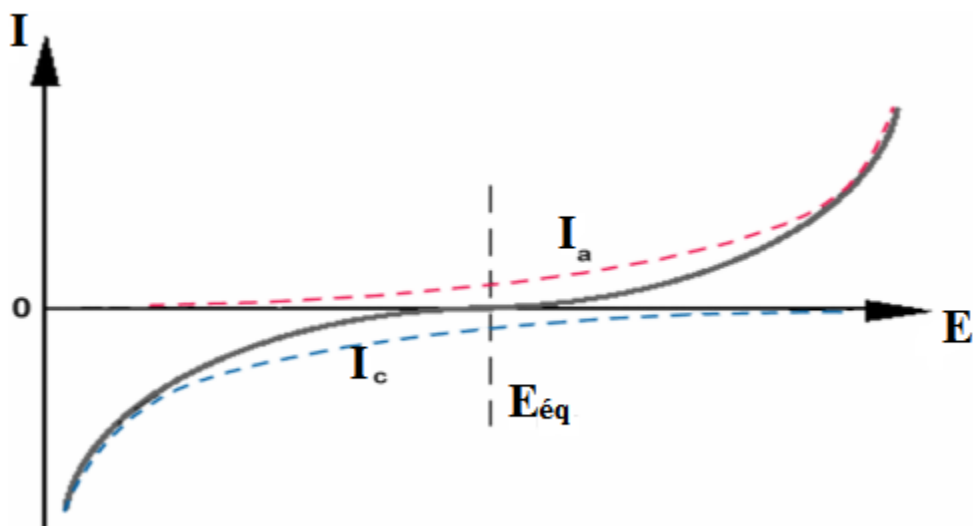
Avec :

- (a) : Métal actif qui se corrode très rapidement dès l'immersion et se passive par la suite.
- (b) : Métal initialement passif parce qu'il est recouvert par une couche protectrice puis il devient actif après dissolution de cette couche.
- (c) : Métal qui a tendance à se passiver dans son milieu, mais la couche de passivation est instable et se détruit après un certain temps de croissance.
- (d) : Le métal se corrode initialement puis se passive.

### d- Courbes de polarisation : $i = f(E)$

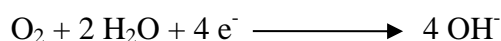
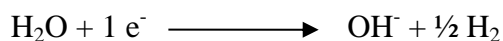
Les courbes intensité-potentiel traduisent le comportement électrochimique d'un métal ou d'un alliage dans un électrolyte. Dans le cas d'un métal plongé dans un milieu corrosif et en l'absence d'une forte concentration d'ions dans le milieu, la réaction d'oxydation du métal s'écrit comme suit :





**Figure II.5 :** Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).

En revanche, la réaction de réduction (réaction cathodique) correspond à la réduction d'espèces à forte concentration telle que les protons, le solvant ou l'oxygène dissous en milieu aéré.



Si on considère les deux réactions qui se déroulent au niveau de la surface de l'électrode de travail, leur vitesse s'écrit :

$$V_1 = k_1 [\text{Ox}]_{\text{élect}} : \text{vitesse de réduction}$$

$$V_2 = k_2 [\text{Red}]_{\text{élect}} : \text{vitesse d'oxydation}$$

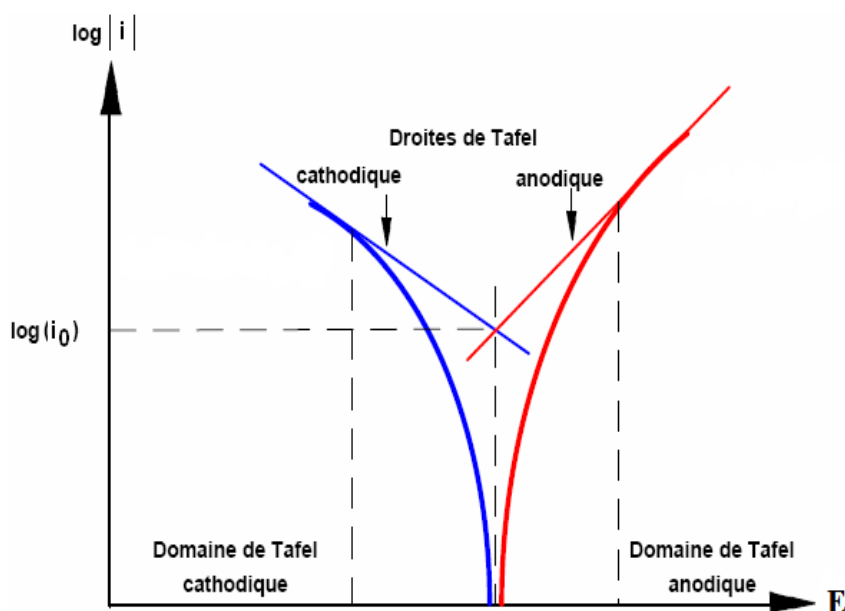
Avec :

$[\text{Ox}]_{\text{élect}}$  : la concentration molaire de l'espèce oxydante

$[\text{Red}]_{\text{élect}}$  : la concentration molaire de l'espèce réduite

$k_1, k_2$  : les constantes de vitesse des espèces Ox et Red

Le tracé des courbes de polarisation en échelle logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel. (Figure II.6)



**Figure II.6 :** *Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système rédox à l'équilibre*

### II.2.2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques. Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [14]. Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) [15].

$$i = nFC \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.11})$$

Avec :

$i$  : Densité du courant appliquée.

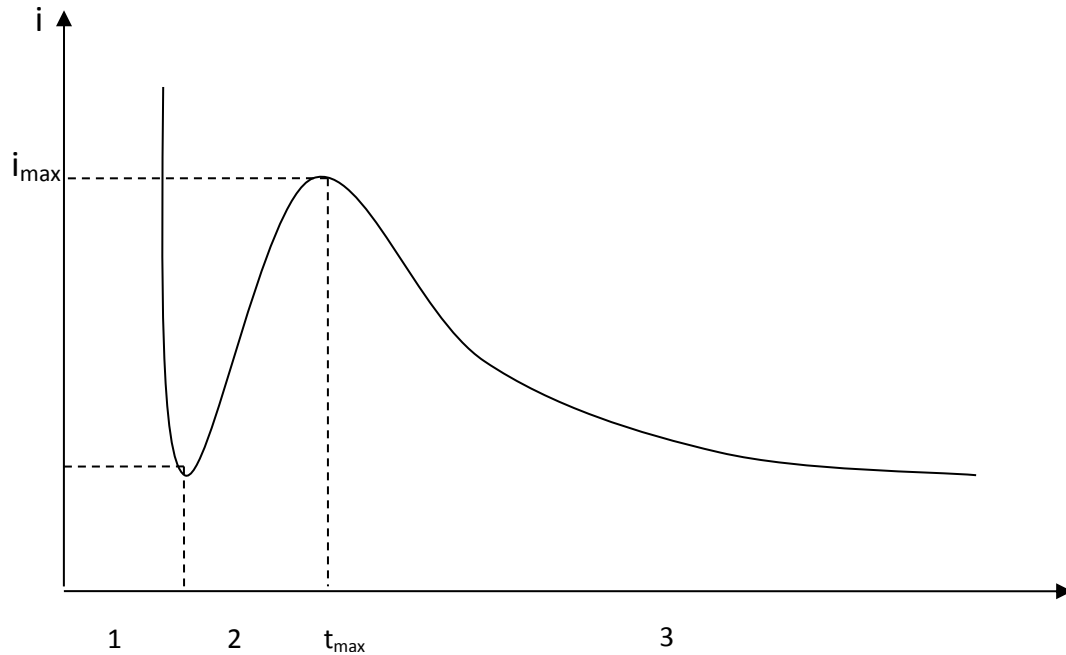
$n$  : Nombre d'électrons d'échange.

$F$  : Constante de Faraday : 96500c.

$D$  : Coefficient de diffusion.

$C$  : Concentration.

$t$  : Temps.



**Figure II.7 :** Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

La figure II.7 comprend trois zones distinctes :

**Zone 1:** correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des germes.

**Zone 2:** correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

**Zone 3:** correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

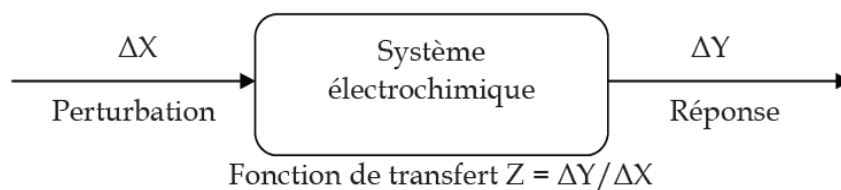
Par cette méthode on peut déterminer le type de germination (nucléation). Si on a une nucléation instantanée, le courant est fonction linéaire de  $t^{1/2}$ ; pour une nucléation progressive, le courant est fonction de  $t^{2/3}$ . La méthode est aussi utilisée pour obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène ainsi que sur le dépôt métallique.

### II.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique classiquement employée pour détailler les mécanismes intervenant dans les processus de corrosion. Elle a donc souvent été utilisée lors d'études portant sur la corrosion des bronzes dans différents milieux.

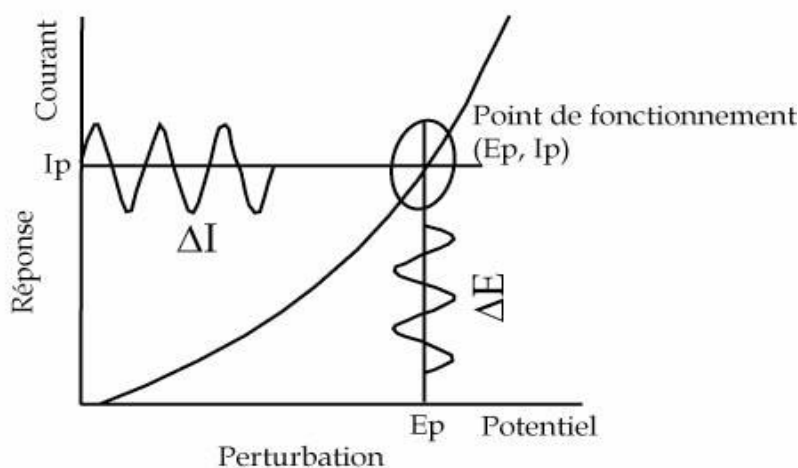
## a- Principe

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation  $2\pi f$ , par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté  $Z(2\pi f)$ , qui dépend de la pulsation  $2\pi f$ . (Figure II.8)



**Figure II.8 :** Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale  $E$  de pulsation  $2\pi f$  (ou un courant sinusoïdal  $I$ ) et à mesurer le courant résultant  $I$  (ou la tension  $E$ ). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence  $f$  du potentiel sinusoïdal. (Figure II.9)



**Figure II.9 :** Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert  $Z(2\pi f)$  sont couramment utilisées :

- L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire  $-\text{Im } Z(2\pi f)$  en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert  $\text{Re } Z(2\pi f)$ . Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist.
- L'autre, dans le plan de Bode, représente le logarithme du module de la fonction de transfert  $\ln |Z(2\pi f)|$  ainsi que la phase  $\varphi$  en fonction du logarithme de la fréquence  $\ln(f)$ .

Seule la représentation dans le plan de Nyquist a ici été utilisée. L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode.

Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent.

La partie suivante détaille les différents profils des diagrammes dans le plan de Nyquist qui peuvent être observés en corrosion, et lorsque les processus opérant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent, qui permet de modéliser le diagramme, est proposé.

## **b- Interprétation des diagrammes de Nyquist**

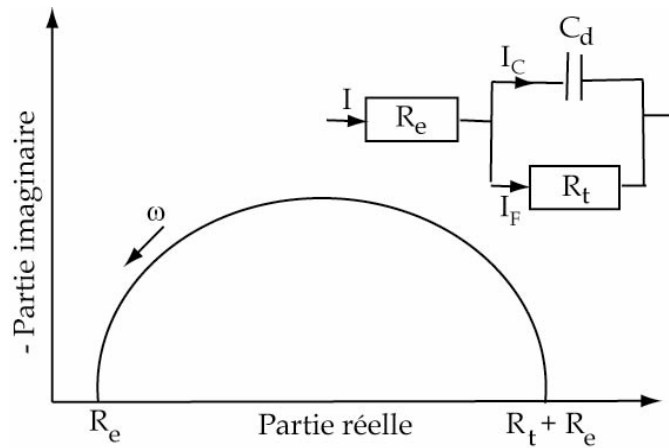
### **✓ Transfert de charge**

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique  $I_F$  et le courant de charge de la double couche  $I_c$  peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant  $I$  traversant le système, soit :

$$I = I_F + I_c \quad (\text{II.12})$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (figure II.10).





**Figure II.10 :** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.

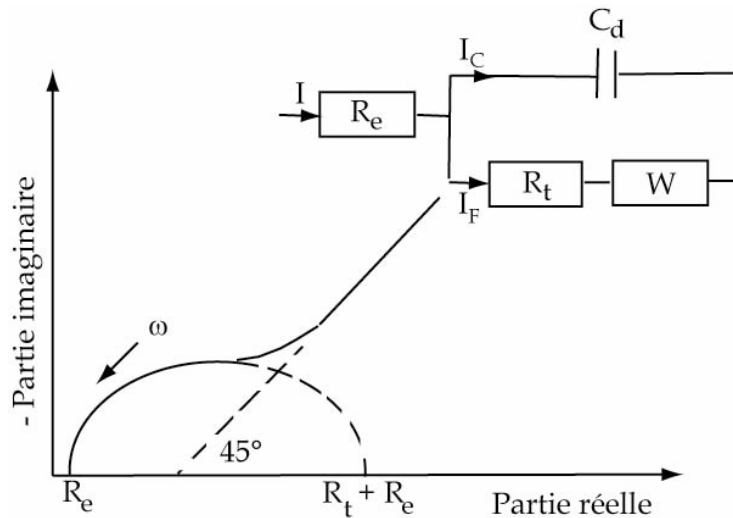
La résistance  $R_e$  du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Dans le milieu d'étude choisi, la concentration en ions sulfate est suffisamment importante pour assurer une bonne conductivité de l'électrolyte et ainsi obtenir une valeur de  $R_e$  faible. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ( $\omega \rightarrow \infty$ ), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte.

Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée  $C_d$ ). La résistance de transfert de charges  $R_t$  est, quant à elle, traversée par le courant faradique. En absence de toute autre réaction que le transfert électronique,  $R_t$  est identifiée à la résistance de transfert de charge.

✓ **Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie**

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de  $45^\circ$  avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (figure II.11), celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple).

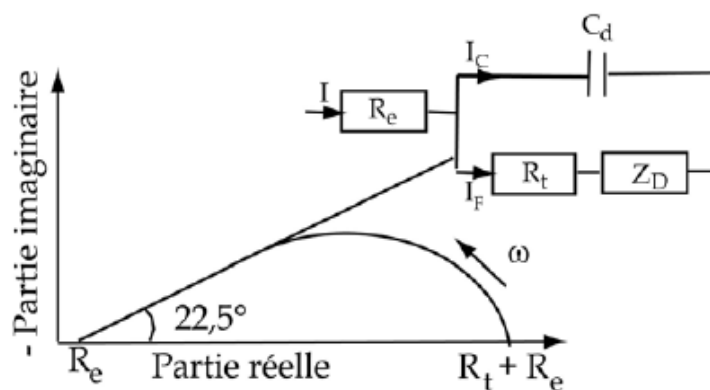
Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche,  $C_d$ ) en parallèle avec l'impédance de Warburg  $W$  montée en série avec la résistance de transfert de charge  $R_t$ .



**Figure II. 11 :** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent

✓ **Electrode poreuse**

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist présente une droite de diffusion en hautes fréquences, qui forme un angle de 22,5° avec l'axe des abscisses (figure II.12).

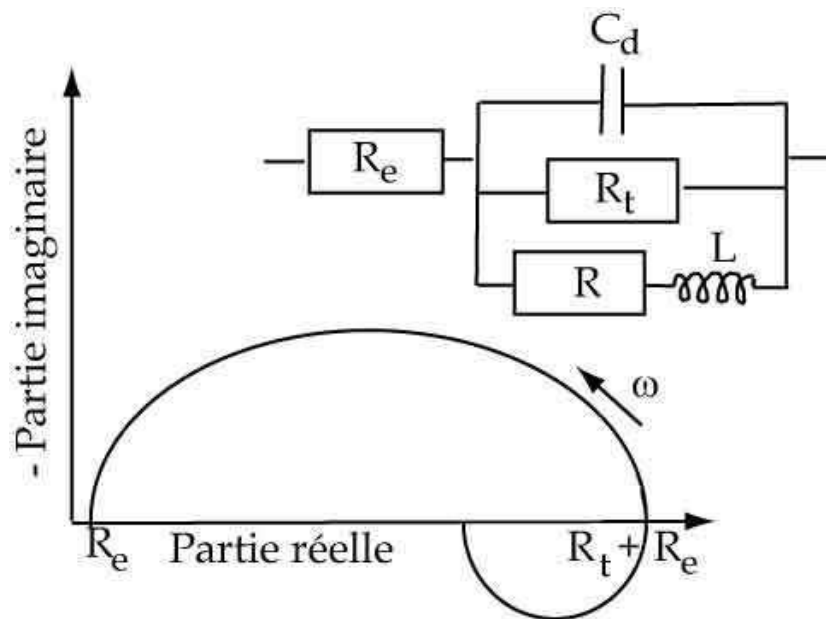


**Figure II.12 :** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.

L'impédance de Warburg  $W$  est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée  $Z_D$ . Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche. L'allure du diagramme d'impédance peut également donner des informations sur la géométrie des pores de la couche. Cependant, la modélisation de la géométrie des pores est complexe.

### ✓ Etape d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (figure II.13). Elle est modélisée par une résistance  $R$  et une inductance  $L$  en parallèle avec le circuit de Randles.



**Figure II.13 :** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.

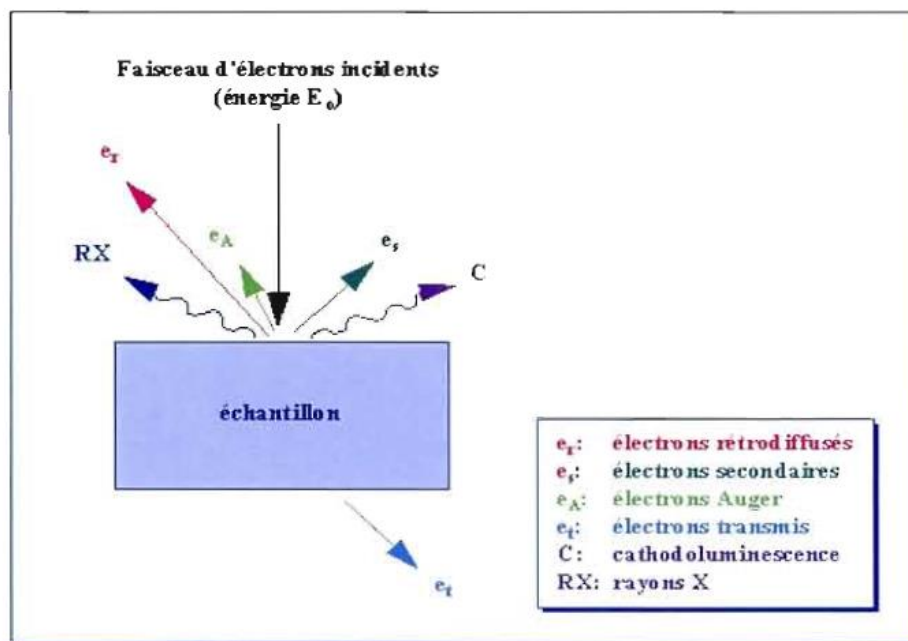
Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion.

## II.3 Méthodes d'analyse de surface

### II.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour réaliser des micrographies de la surface des échantillons, afin de caractériser les différents dépôts et la corrosion des surfaces. Les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye comme une sonde point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés: Les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusés, électrons transmis, rayons X émis sont captés de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon [16].

L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface du solide provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible, inférieure à 50 eV, sont détectés par un détecteur couplé à une console vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau incident (Figure II.14). L'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité de l'écran de télévision donnant des images en noir et blanc.



**Figure II.14 :** Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon solide [17].

### II.3.2 Analyseur par fluorescence X en dispersion d'énergie (EDS)

Un spectromètre est généralement couplé au MEB. Il permet la détermination de la nature et de la concentration semi quantitative des éléments présents. Les Analyses sont possibles sur des échantillons, petits ou grands, à condition qu'ils puissent être introduits dans l'enceinte du MEB. Ils peuvent être massifs ou minces supportant le vide et le faisceau d'électrons. L'impact des électrons produit un spectre d'émission X caractéristique.

### II.3.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique consiste à placer l'échantillon à étudier dans un faisceau de RX monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ , qui converge du tube à RX sous un angle de  $6^\circ$  (Figure II.14).

Le faisceau diffracté est analysé par un compteur à scintillations capable de mesurer des rayonnements dont la longueur d'onde est comprise entre 0.05 et 0.3 nm [18]. Pour balayer la plage d'angle nécessaire à la mesure, l'échantillon tourne à une vitesse angulaire constante  $\theta'$  alors que le compteur est en rotation à la vitesse double de  $2\theta'$ .

La distance interréticulaire  $d_{hkl}$  caractéristique de l'échantillon est déduite de la valeur  $2\theta$  (angle de diffraction) par la loi de Bragg [19] :

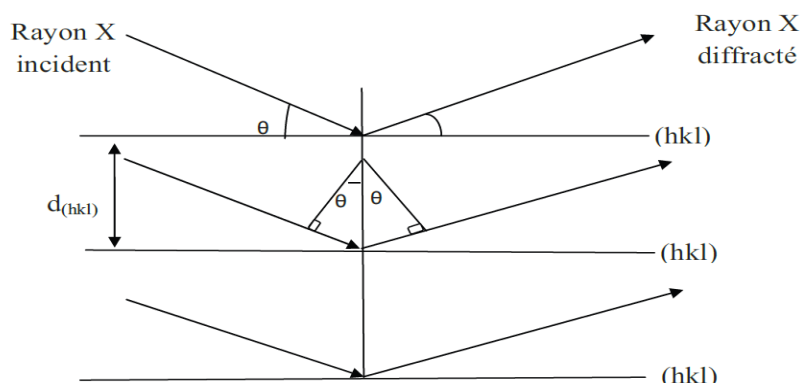
$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.13})$$

Où :  $n$  : Nombre entier qui est l'ordre de diffraction,

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau incident,

$d_{hkl}$  : Distance interréticulaire,

$\theta$  : Angle de faisceau incident par rapport au plan réticulaire.



**Figure II.15 :** Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  d'un cristal.

**Références bibliographiques**

- [1] Mohen J.-P., Métallurgie préhistorique : introduction à la paléoméallurgie, publié par Masson (1990).
- [2] Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages 17, Rue Hamelin ;75016 PARIS.
- [3] H. Mayet. Etude de la corrosion par piqûres des alliages d'aluminium par l'analyse des fluctuations de courant et de potentiel à l'abandon. Thèse Science et Génie des Matériaux. Grenoble : Institut National Polytechnique de Grenoble, 1992, 172 p.
- [4] Gabriel B.L. SEM: A user's Manual for Materials Science, Ohio: American Society for Metals, 1992, 23 p.
- [5] Joseph Wang, Analytical electrochemistry, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc; 2006.
- [6] Franger S., Synthèse, caractérisation et étude des propriétés électrochimiques de nouveaux oxydes de manganèse pour électrode positives d'accumulateurs au lithium, thèse de doctorat, Université Paris 6 (2001).
- [7] AJ. Bard and LR. Faulkner, "Electrochemical methods : Fundamentals and applications". 2001: John Miley & sons, Inc.
- [8] S. Reider ; R. A. Ryder and I. Wagner, "Internal Corrosion of Water Distribution Systemes", American Water Works Association Research Foundation & DVGW-Technologiezentrum Wasser, Second Edition. American Water Works Association, Denver, CO, 1996.
- [9] C. Gabrielli, "Méthodes électrochimiques *Mesures d'impédances*", techniques de l'ingénieur. PE 2210.
- [10] C. Fernandez-Sanchez ; CJ. McNeil and K. Rawson, "Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development. Trends in Analytical Chemistry", 2005. 24(1): p. 37-48.
- [11] C. Gabrielli; M Kaddam; H Takenouti; VU Quang kinh; F. Bourelier, "The relationship between the impedance of corroding electrode and its polarization resistance determined by a linear voltage sweep technique". Electrochimica Acta, 1979 vol. 24, p. 61-65.
- [12] Skoog, D. A, F.1. Holler et T. A Nieman, Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition, Saunders College Publishing (1998).
- [13] L. Beaunier, M. Froment, J. Klein., Bordas, Paris. (1990) PP. 65-107.
- [14] M. R. Boudchicha, Thèse de Magister., Université de Constantine, (1999).
- [15] J. Barraud, "Principes de Radiocristallographie"., Masson et Cie, Paris, (1960).

[16] Lionel JAUBERT, Thèse de doctorat, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, Univ. Lyon–France (2004).

[17] M. TOUIKER, Mémoire de Magister, Comportement du cupronickel 90/10 en milieu NaCl3% par les méthodes électrochimiques classiques, Univ. Skikda (2002).

## Chapitre III : Etude de l'électrodéposition des alliages Zn-Sn

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

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre l'analyse électrochimique où les différents voltampérogrammes obtenus lors de l'électrodéposition des films d'alliage seront exposés, puis les courbes chronoampérométriques qui seront comparées au modèle théorique de nucléation proposé par Scharifker et Hills. Ensuite la deuxième partie sera consacrée aux caractérisations morphologique et structurale de nos codépôts.

### III.1. Conditions d'élaboration des dépôts

La préparation d'un alliage par voie électrochimique dépend de plusieurs paramètres d'électrolyse tels que la nature du substrat constituant l'électrode de travail, le type d'électrolyte, la concentration de chaque ion métallique pris individuellement, le rapport des proportions des ions métalliques à déposer, la concentration totale des ions dans le bain électrolytique, l'agitation mécanique, le pH du milieu, la température et le potentiel ou le courant imposé.

Pour l'élaboration d'un dépôt, nous utilisons une cellule électrochimique à trois électrodes :

- une électrode de travail (ET), dans notre cas c'est un substrat en plaque d'acier inoxydable d'une surface de 1cm<sup>2</sup>. Elle subit un décapage par l'acide nitrique et un rinçage à l'eau distillé.
- une électrode de référence (ER) au calomel saturée en chlorure de potassium (ECS).
- une contre électrode (CE) constituée par une feuille de platine.

Les électrodes sont reliées directement à un voltalab (PGZ 301) piloté par un ordinateur qui enregistre les données expérimentales.

Afin de déterminer l'effet de certains paramètres sur l'élaboration de nos dépôts, nous procédons d'abord par l'étude du comportement électrochimique de l'acier inoxydable (substrat) par voltammétrie cyclique dans une solution d'électrolyte support. Le pH de la solution est fixé à 4, il est ajusté par addition de l'acide sulfurique [1].



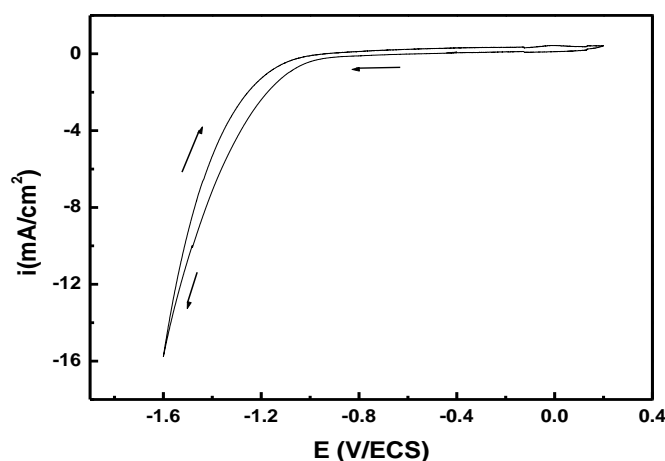
### III.2. Etude électrochimique

L'étude cinétique à partir d'une solution contenant plusieurs espèces électroactives est très complexe. Dans le cas du bain utilisé pour préparer les alliages zinc-étain, plusieurs réactions électrochimiques peuvent intervenir: la réduction des espèces étain, zinc et celle des protons  $H^+$ . L'étude globale ne peut se faire qu'après une étude séparée des composants constituant la solution séparément. Cette partie concerne essentiellement l'étude cinétique détaillée de l'électrodéposition des espèces Zn, Sn et Zn-Sn par mise en œuvre de la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie.

#### III.2.1 Etude par voltammétrie cyclique

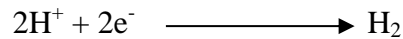
Une étude préliminaire menée par voltampérométrie cyclique est consacrée au comportement électrochimique du substrat. En effet, la figure III.1 montre un voltampérogramme typique de l'acier inoxydable dans un bain électrolytique contenant  $Na_2SO_4$  (1M) et  $H_3BO_3$  (0.4M), tracé dans un domaine de potentiel allant de 0.2 jusqu'à -1.6V/ECS.

On note l'absence totale des courants anodiques, ce qui indique que la surface de l'acier est inactive. Un courant cathodique important qui apparaît à partir d'un potentiel de -1.0V/ECS est attribué à la réduction des protons  $H^+$  selon :  $2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2$   
Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux à partir d'une solution aqueuse [2].



**Figure III.1 :** Voltampérogramme cyclique d'une électrode d'acier inoxydable dans un électrolyte contenant 1M de  $Na_2SO_4$  et 0.4M de  $H_3BO_3$  à  $vb=10mV/s$

La figure III.2 montre les voltampérogrammes cycliques pour la déposition des métaux individuels Zn et Sn et celle de Zn-Sn. Pour la solution de  $\text{ZnSO}_4$  (Figure III.2a), nous observerons qu'au cours du balayage aller, la réduction des ions  $\text{Zn}^{2+}$  commence à un potentiel de  $-0.8\text{V/ECS}$  et donne un pic cathodique à  $-1.36\text{V/ECS}$ . Après ce pic de déposition, le courant augmente jusqu'à un potentiel de  $-1.6\text{V/ECS}$ . Cette augmentation est due à la réduction de l'hydrogène sur les germes de zinc déposés sur la surface de l'acier [3, 4] :



La figure III.2b montre une courbe voltammétrique lors de la déposition d'étain à partir d'une solution de  $\text{SnSO}_4$  sur le substrat en acier. Lors du balayage aller, une augmentation du courant cathodique est observée à partir d'un potentiel autour de  $-0.6\text{V/ECS}$  et un pic cathodique à  $-0.73\text{V/ECS}$  correspondant à la réduction de  $\text{Sn}^{2+}$  en Sn métallique. La figure III.2b indique aussi que l'étain est déposé à une surtension négative c'est à-dire dans le régime de dépôt en surtension (Over Potential Deposition). Cela annonce l'absence d'une déposition d'étain dans le régime sous-tension (UPD). Ceci indique une interaction faible de dépôt-substrat, c'est à-dire que les premiers stades de nucléation du dépôt électrolytique de Sn sur un substrat d'acier, correspond à un mécanisme de croissance tridimensionnelle (3D) de type Volmer-Weber [5]. On note que le zinc se dépose à un potentiel plus négatif que celui de l'étain.

Pour le cas du système Zn-Sn (Figure III.2c) et au balayage cathodique, deux pics sont observés au potentiels de  $-0.69$  et  $-1.26\text{V/ECS}$ . Par comparaison avec les courbes précédentes (a) et (b), il est clair que ces deux pics correspondent respectivement à la réduction de  $\text{Sn}^{2+}$  et de  $\text{Zn}^{2+}$  avec un petit décalage du potentiel de déposition de zinc et d'étain passant de  $-1.36$  à  $-1.26\text{V/ECS}$  et de  $-0.73$  à  $-0.69\text{V/ECS}$  respectivement. Ce décalage de zinc est dû probablement à la déposition de zinc sur l'étain présent en surface.

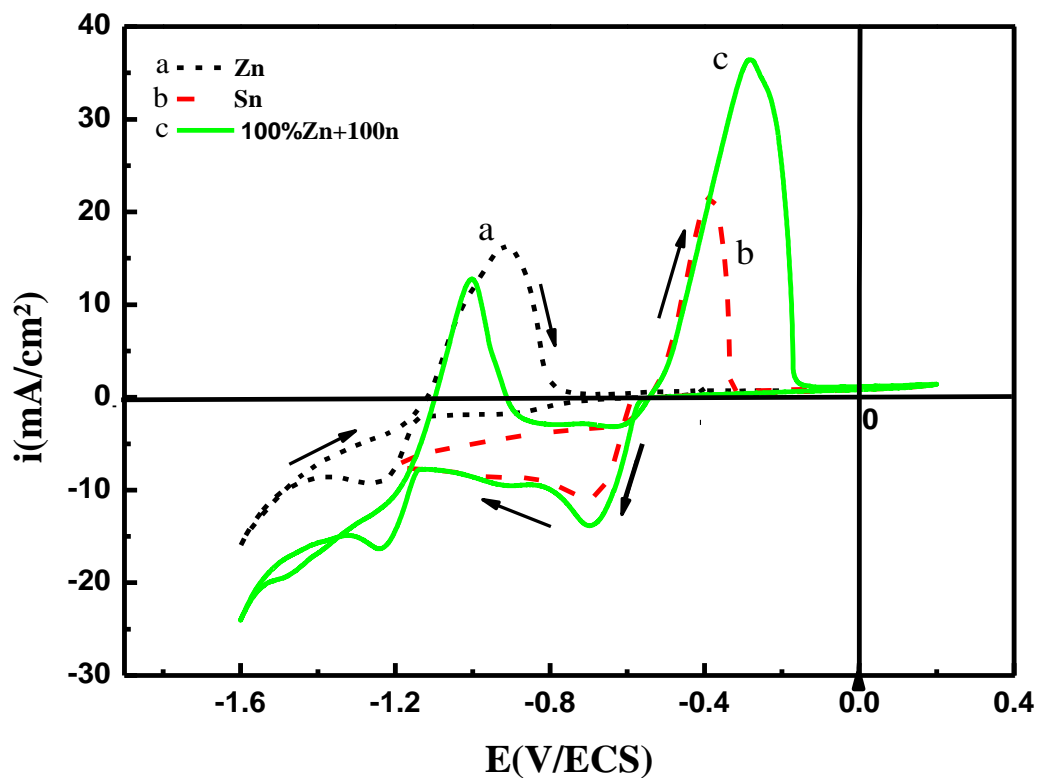
On remarque aussi dans les trois voltammogrammes la présence d'un croisement des branches cathodiques en aller et retour, ceci est dû aux phénomènes de nucléation et de croissance cristalline des nouvelles phases de Zn, Sn et Zn-Sn [6].

Lors du balayage retour, il y a apparition des pics de dissolution pour les trois courbes précédentes (a), (b) et (c), correspondant respectivement aux réactions d'oxydation de Zn, Sn et Zn-Sn.

$$\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \quad \text{et} \quad \text{Sn} \longrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$$

Il est important de noter qu'après les pics de dissolution, les courants anodiques relatifs aux Zn, Sn et Zn-Sn s'annulent, ce qui indique que les masses déposées lors du balayage cathodique se dissolvent totalement lors du balayage anodique.

Nous signalons que H. Kazimierzak et al. [7] ont observé, lors de l'électrodéposition d'étain sur un substrat en cuivre en présence d'un bain contenant des citrates, deux pics de dissolution de Sn et ont attribué ces pics à l'oxydation de Sn en  $\text{Sn}^{2+}$  ensuite l'oxydation de  $\text{Sn}^{2+}$  en  $\text{Sn}^{4+}$ , alors que dans nos expériences, nous n'avons observé qu'un seul pic d'oxydation.

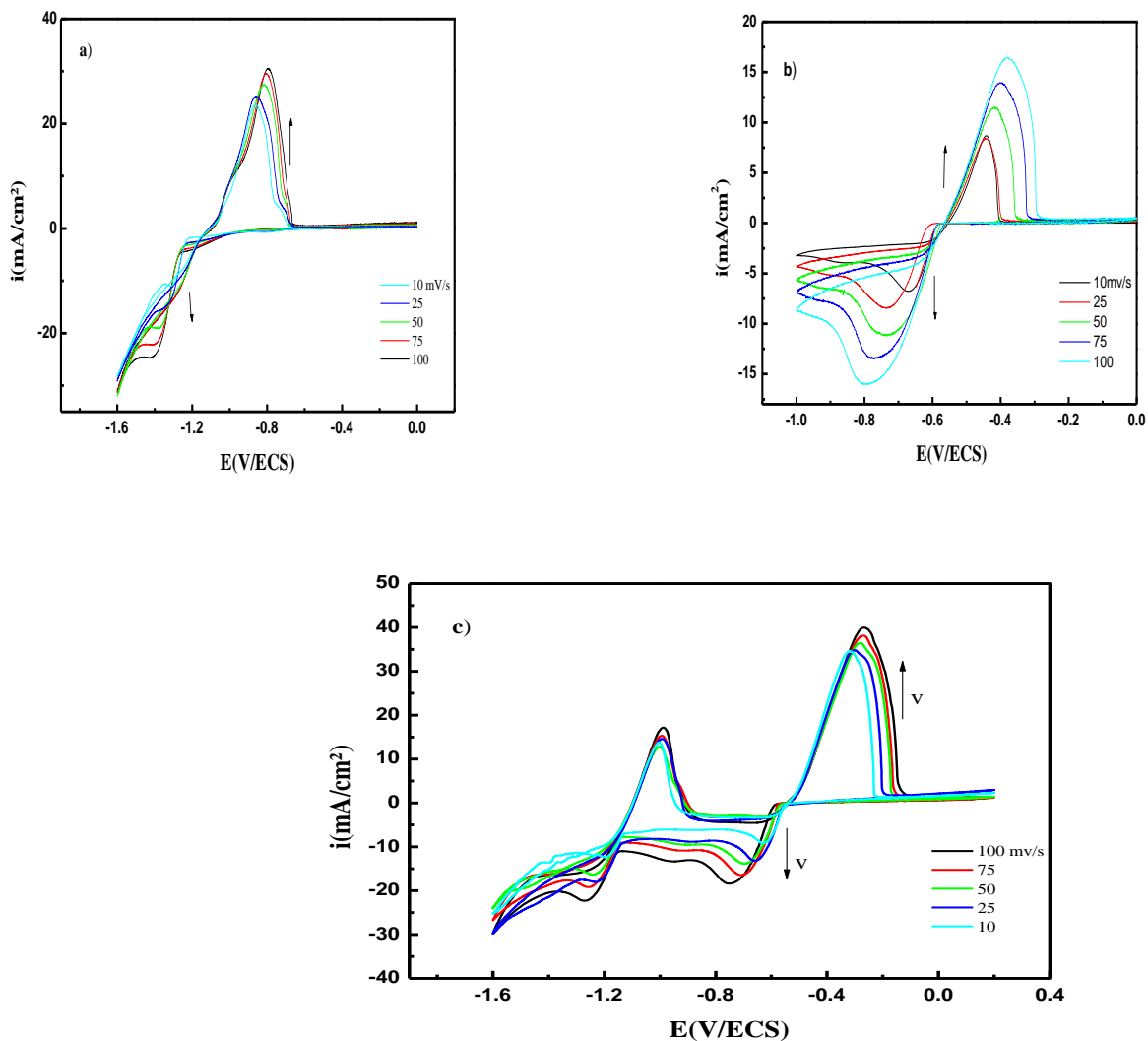


**Figure III.2 :** Voltampérogrammes cycliques d'une électrode d'acier inoxydable dans un électrolyte contenant 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0.4M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  avec : **a)** 0.05M  $\text{ZnSO}_4$ , **b)** 0.05M  $\text{SnSO}_4$  et **c)** 0.05M  $\text{ZnSO}_4$  + 0.05M  $\text{SnSO}_4$  (100% Zn – 100% Sn) avec une vitesse de balayage de 50 mV/s et à pH=4

### a- Effet de la vitesse de balayage

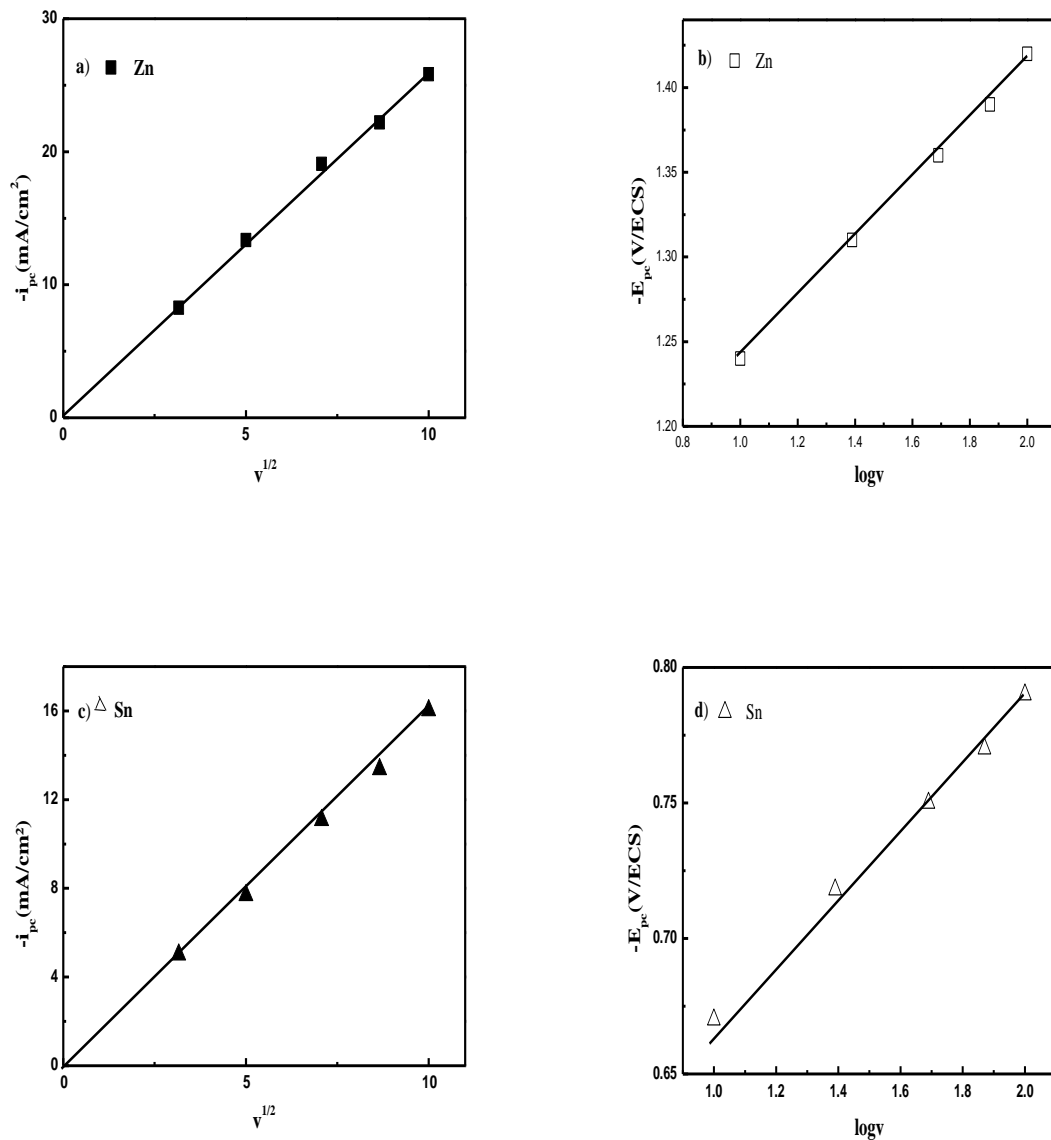
La figure III.3 présente les voltammogrammes cycliques obtenus à différentes vitesses de balayage pour différents bains électrolytiques.

On observe que lorsque la vitesse de balayage  $v$  augmente, les voltammogrammes cycliques relatifs au zinc, à l'étain et à l'alliage Zn-Sn présentent une évolution similaire. On note que lorsque la vitesse de balayage augmente, les pics de réduction cathodique de  $Zn^{2+}$  et  $Sn^{2+}$  deviennent de plus en plus intenses et sont déplacés vers des valeurs de potentiel plus négatives. De même dans la zone anodique où les pics d'oxydation de Zn et de Sn dont l'intensité augmente avec la vitesse sont décalés vers des potentiels plus positifs.



**Figure III.3 :** Voltampérommes cycliques obtenus à différentes vitesses de balayage :  
 1)100 ; 2)75 ; 3)50 ;4)25 ;5)10 mV/s pour les dépôts de :  
 a) Zn, b) Sn et c) (100% Zn – 100% Sn) sur acier inoxydable

Les variations de l'intensité du pic cathodique et de son potentiel représentées, respectivement, en fonction de  $v^{1/2}$  et de  $\log v$  pour la réduction de  $Zn^{2+}$  et  $Sn^{2+}$  sont données sur la figure III.4.



**Figure III.4 :** Variation de l'intensité du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) et de potentiel du pic cathodique ( $E_{pc}$ ) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage  $\log(v)$  pour l'électrodéposition de Zn (a et b) et de Sn (c et d) sur un acier inoxydable.

Nous constatons que le courant du pic cathodique  $i_{pc}$  varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage et donne une droite qui passe par l'origine, de même que le potentiel du pic cathodique  $E_{pc}$  avec le logarithme de la vitesse de balayage ( $\log v$ ) avec des pentes positives. Ceci indique clairement que la cinétique de la réaction de déposition de zinc et d'étain est contrôlée par la diffusion [8, 9] conformément à la relations suivante :

$$i_{pc} = 0.299An^{3/2}\alpha^{1/2}D_{ox}^{1/2}C_{ox}v^{1/2} \quad (III 1)$$

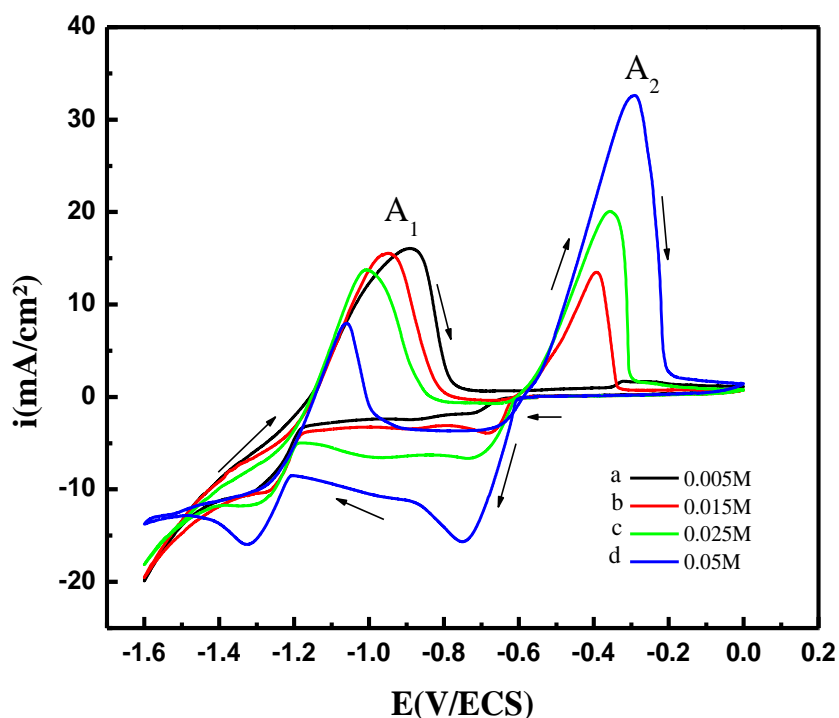
Où : A, D, C,  $\alpha$ , n, v représentent, respectivement, la surface de l'électrode, le coefficient de diffusion, la concentration de l'espèce qui diffuse, le coefficient de transfert électronique, le nombre d'électrons échangés et la vitesse de balayage.

Par ailleurs, on constate que plus la vitesse de balayage imposée est grande, plus la densité du courant de réductions des ions  $Sn^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  est importante aussi. Oskam et al. [10], et Huizar et al. [11] ont également observé ce phénomène dans le cas de l'électrodéposition du Cu sur n-Si/TiN et du Co sur Au.

#### **b- Effet de la concentration d'étain**

La figure III.5 montre les voltampérogrammes cycliques effectués dans un bain de sulfate contenant 0,05M de  $Zn^{2+}$  avec diverses concentrations en ion  $Sn^{2+}$ . Ces voltammogrammes ont été réalisés dans la gamme de potentiel qui varie entre 0 et -1.6V/ECS avec une vitesse de balayage de 25 mV/s. Il est clair que le potentiel de déposition de Sn ainsi que le courant de réduction qui augmente varient avec la concentration de ces ions en solution électrolytique. En effet, pour des concentrations de  $Sn^{2+}$  égales à 0.005M et 0.05M par exemple, le potentiel varie de -0.66 à -0.56V/ECS, respectivement.

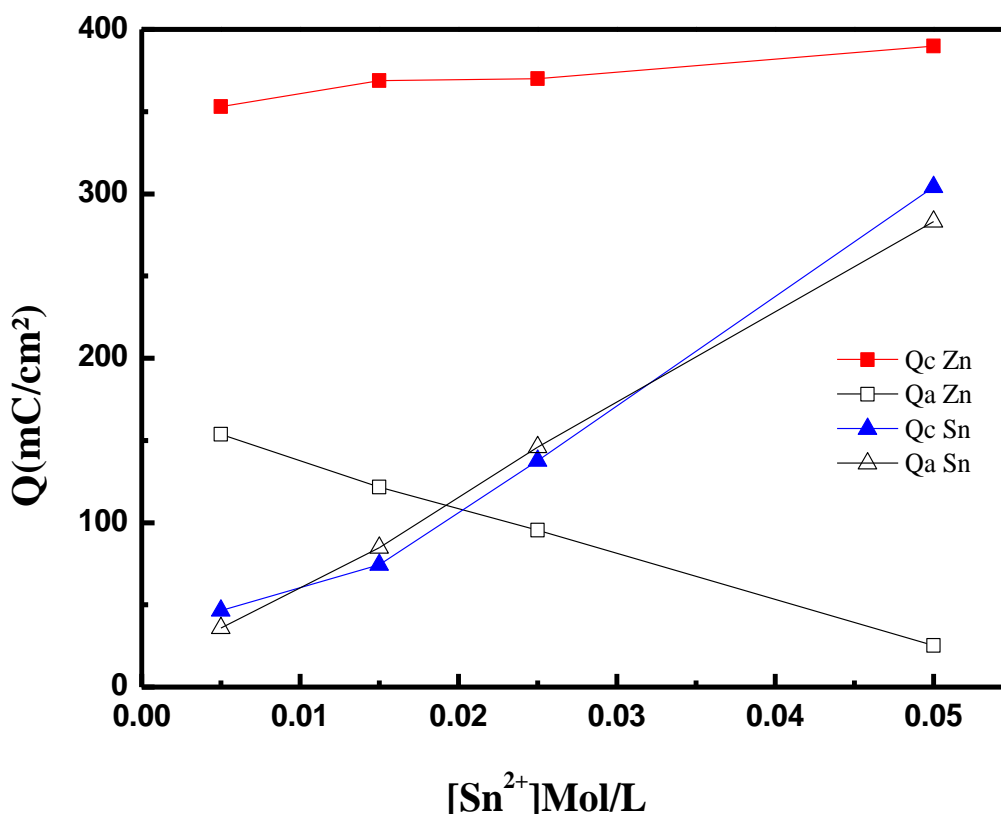
Au balayage retour, deux pics anodiques  $A_1$  et  $A_2$ , situés, respectivement, entre -1.1 et -0.9V/ECS et -0.4 et -0.35V/ECS, attribués, comme nous l'avons mentionné précédemment, à la dissolution de Zn et Sn. L'augmentation de la concentration de Sn dans la solution entraîne une augmentation du pic  $A_2$  et une diminution du pic  $A_1$ , indiquant une déposition de plus en plus grande de Sn et vraisemblablement un ralentissement de l'électrodéposition de zinc sur l'étain. Les courants d'oxydation après les pics  $A_1$  et  $A_2$  de Zn et de Sn s'annulent, montrant que les couches déposées en surface de l'acier sont complètement dissoutes.



**Figure III.5 :** Voltampérogrammes cycliques effectués avec des bains de sulfate contenant  $0,05M$  de  $Zn^{2+}$  et diverses concentrations en  $[Sn^{2+}]$  :  
 a)  $0.005 M$ , b)  $0.015M$ , c)  $0.025M$  et d)  $0.05M$

Nous avons ensuite comparé les charges  $Q_a$  correspondantes aux deux pics anodiques  $A_1$  et  $A_2$  et  $Q_c$  correspondant aux pics cathodiques. Pour la détermination des charges de dissolution et de déposition des ions métalliques  $Zn^{+2}$  et  $Sn^{+2}$ , nous avons intégré les surfaces des pics de réduction et d'oxydation pour chaque métal. Les résultats de la charge de déposition et de dissolution de Zn et Sn sont présentés dans la figure III.6.

On constate que les charges  $Q_c$  et  $Q_a$  pour la déposition et la dissolution de Sn augmentent lorsque la concentration en Sn augmente et sont presque égales, ce qui indique que la quantité d'étain déposé au cours du balayage cathodique se dissout complètement au cours du balayage anodique. En revanche pour le zinc, la charge  $Q_c$  qui augmente légèrement est plus grande que  $Q_a$  qui diminue nettement lorsque la concentration d'étain augmente. Ce résultat montre qu'une partie de la charge  $Q_c$  est liée à la décharge des protons  $H^+$ . La diminution de  $Q_a$  est probablement attribuée à un ralentissement de la cinétique de déposition de Zn par le dépôt de Sn.

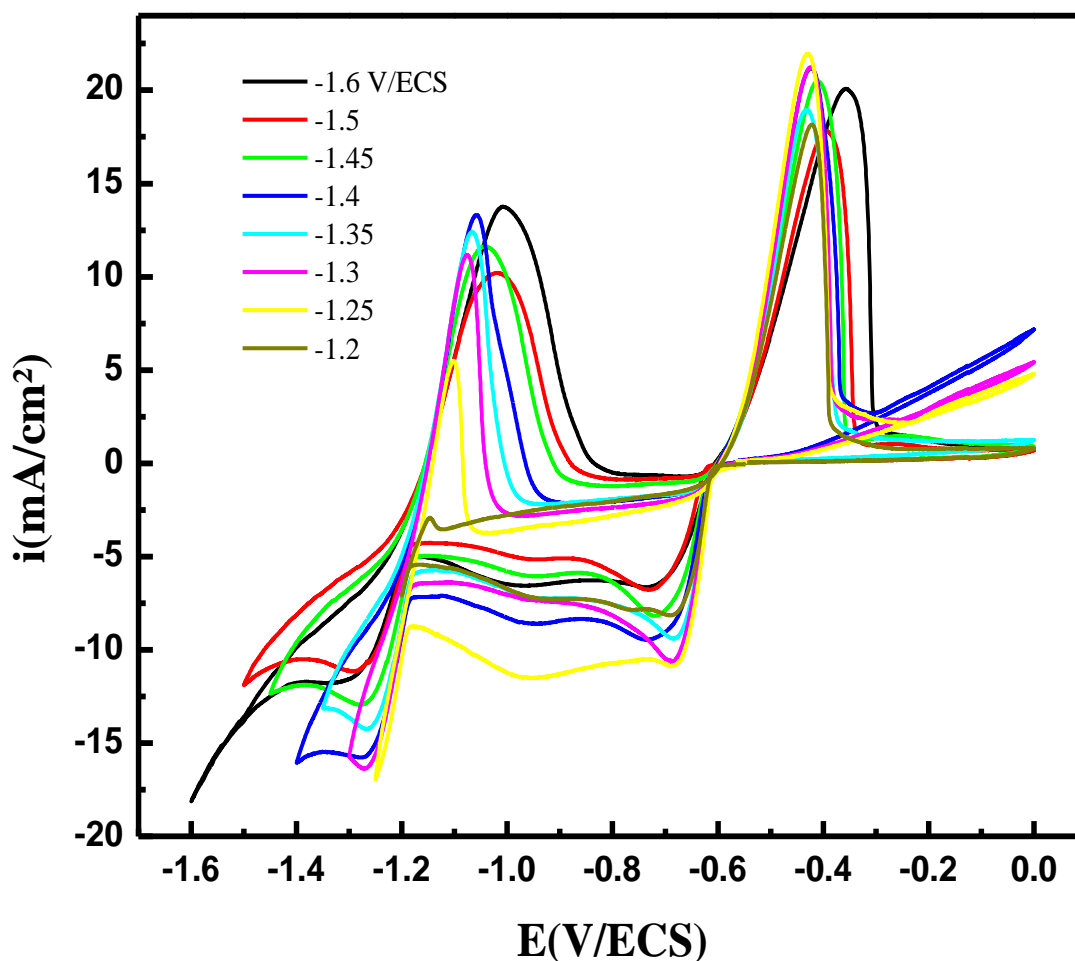


**Figure III.6 :** Charges  $Q_c$  et  $Q_a$  de la déposition et de la dissolution de Sn et de Zn lors de l'électrodéposition des alliages Zn-Sn

### c- Effet de la borne cathodique

Pour étudier l'effet du potentiel appliqué sur l'électrodéposition de l'alliage Zn-Sn, plusieurs voltampérogrammes ont été enregistrés en faisant varier le potentiel de la limite cathodique. Les courbes correspondantes sont présentées sur la figure III.7. On observe que les pics cathodiques se déplacent vers les potentiels les plus négatifs et les pics anodiques vers les potentiels plus positifs lorsque le potentiel limite augmente dans le sens cathodique. La densité de courant anodique augmente lorsqu'on varie le potentiel limite de -1.2 à -1.4V/ECS puis celle-ci diminue pour des potentiels inférieurs à -1.4V/ECS. La réaction de dégagement d'hydrogène est à l'origine de cette diminution.





**Figure III.7 :** voltampérogrammes cycliques obtenus à  $v=25\text{mV/s}$  et à différents potentiels limites, de l'acier inoxydable immergé dans une solution équimolaire des sulfates de Zn et de Sn (0,05M).

#### d- Rendement des dépôts

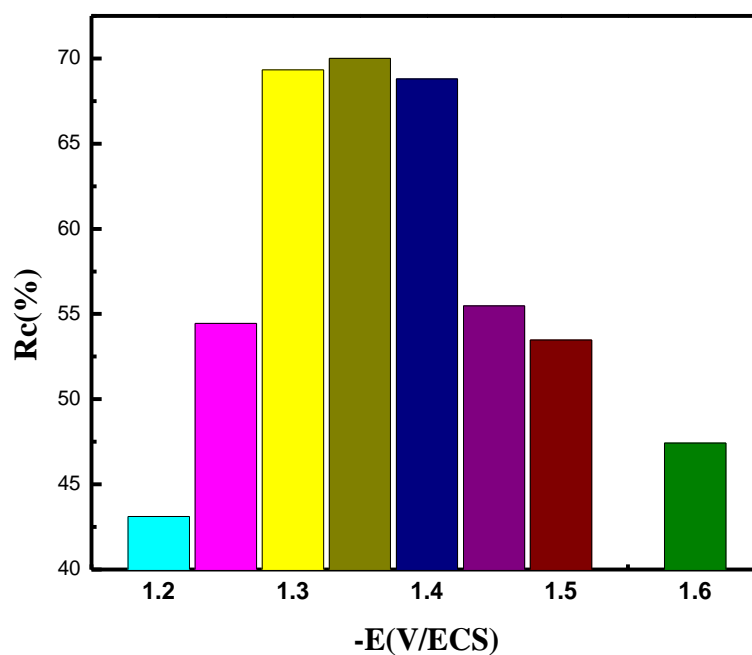
Le rendement en courant de la réaction de déposition est obtenu en effectuant le rapport entre la charge du pic de dissolution  $Q_a$  et la charge du pic de déposition  $Q_c$  lors de la déposition de l'alliage Zn-Sn à différents potentiels appliqués. Ce rendement en courant  $R_c$  est calculé suivant la relation [12, 13] :

$$R_c (\%) = (Q_a / Q_c) \times 100 \quad (\text{III } 2)$$

La figure III.8 quantifie la contribution de la réaction de dégagement d'hydrogène lors du processus de l'électrodéposition de l'alliage Zn-Sn à différents potentiels appliqués. Généralement, l'augmentation du rendement en courant est expliquée par la faible réduction du proton en présence des métaux [13-15].

Dans notre cas, le rendement en courant  $R_C$  croît avec l'augmentation du potentiel appliqué (de -1.2 à -1.35V/ECS) pour atteindre 70% à -1.35V/ECS. Le rendement faible de 43% à  $E = -1.2V/ECS$  est dû au fait qu'à ce potentiel le zinc commence à se déposer, la quantité déposée est majoritairement de l'étain. La figure III.7 montre bien que le potentiel de dépôt de Zn n'est pas atteint.

A des potentiels plus cathodiques (-1.35 à -1.6V/ECS), le rendement en courant  $R_C$  diminue progressivement de 70% à 47.5%. Cette diminution de  $R_C$  peut s'expliquer par l'apparition de la co réduction de l'hydrogène à ces potentiels où une partie de  $Q_c$  a contribué, comme nous l'avons mentionné précédemment, à la décharge des protons  $H^+$ . Contrairement à nos résultats, Vaes et al. [14] ont démontré que l'inhibition de la réduction des protons apparaît avec la réduction de nickel ou de fer en raison d'une occupation partielle des sites d'adsorption des  $H^+$  par la réduction intermédiaire des métaux.



**Figure III.8 :** Variation du rendement en courant  $R_C$  en fonction du potentiel limite de déposition de l'alliage 100% Zn-100% sur l'acier inoxydable.

En se basant sur l'évaluation du rendement, nous allons par la suite élaborer, analyser et étudier la tenue à la corrosion des codépôts obtenus sous mode potentiostatique à un potentiel de -1,35V/ECS pendant 5 min.

### III.2.2 Chronoampérométrie

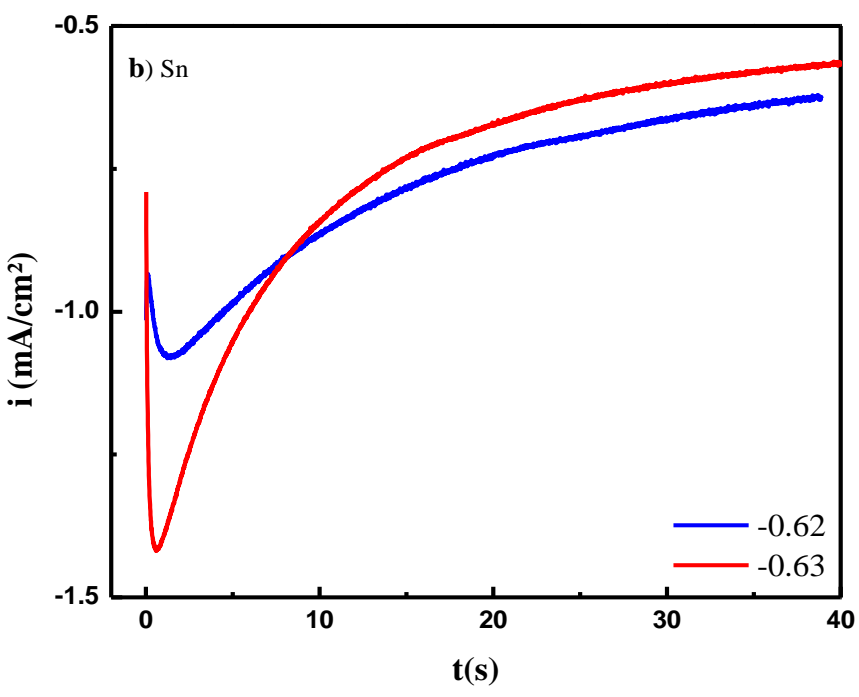
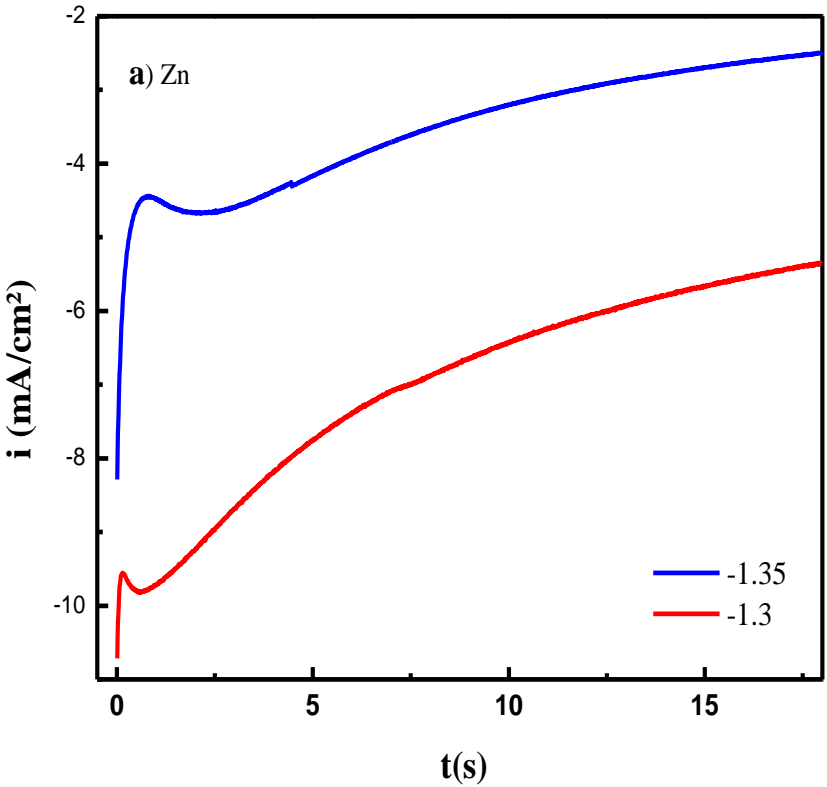
#### a- Courbes courant-temps

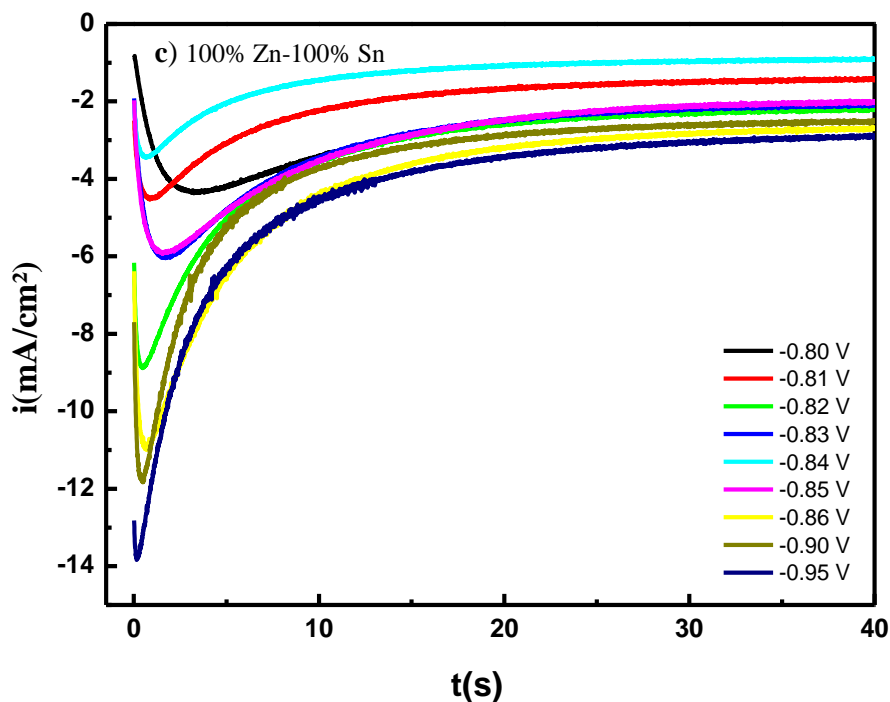
La chronoampérométrie est une technique qui révèle des informations très intéressantes sur les premiers instants du dépôt sur le substrat qui détermine ensuite la croissance des étapes ultérieures.

Nous avons jugé très intéressant de savoir le type de nucléation, pour cela le processus de nucléation du zinc, étain et zinc-étain sur une électrode en acier inoxydable a été analysé par l'utilisation des courbes courant-temps. Une série des transitoires à différents potentiels du dépôt sur ce substrat est représentée sur la figure III.9.

Il est clair que tous les transitoires présentent une forme typique d'un processus de nucléation avec une croissance tridimensionnelle (3D). Ces transitions  $i(E)$  sont caractérisées par une augmentation rapide de la densité de courant à des temps très courts (zone 2), indiquant que le processus de transfert de charge contrôle la réaction de réduction. Ensuite, une diminution de la densité de courant, donnant un maximum, a tendance à atteindre un état stationnaire (zone 3), montrant que la réduction des espèces  $Zn^{2+}$  et  $Sn^{2+}$  est sous contrôle diffusionnel.

On note, contrairement aux transitoires de Sn et de Zn-Sn, l'apparition d'un courant de charge de la double couche sur le transitoire de Zn. On remarque aussi que la densité du courant lors de la déposition de l'alliage granulaire Zn-Sn atteint son maximum approximativement plus vite que lors de la déposition du Zn seul. Ceci signifie que le potentiel appliqué lors de la déposition de l'alliage granulaire Zn-Sn agit sur la vitesse de nucléation en augmentant l'apport des espèces vers les sites actifs (recouvrement de la surface d'acier par une couche du Sn).



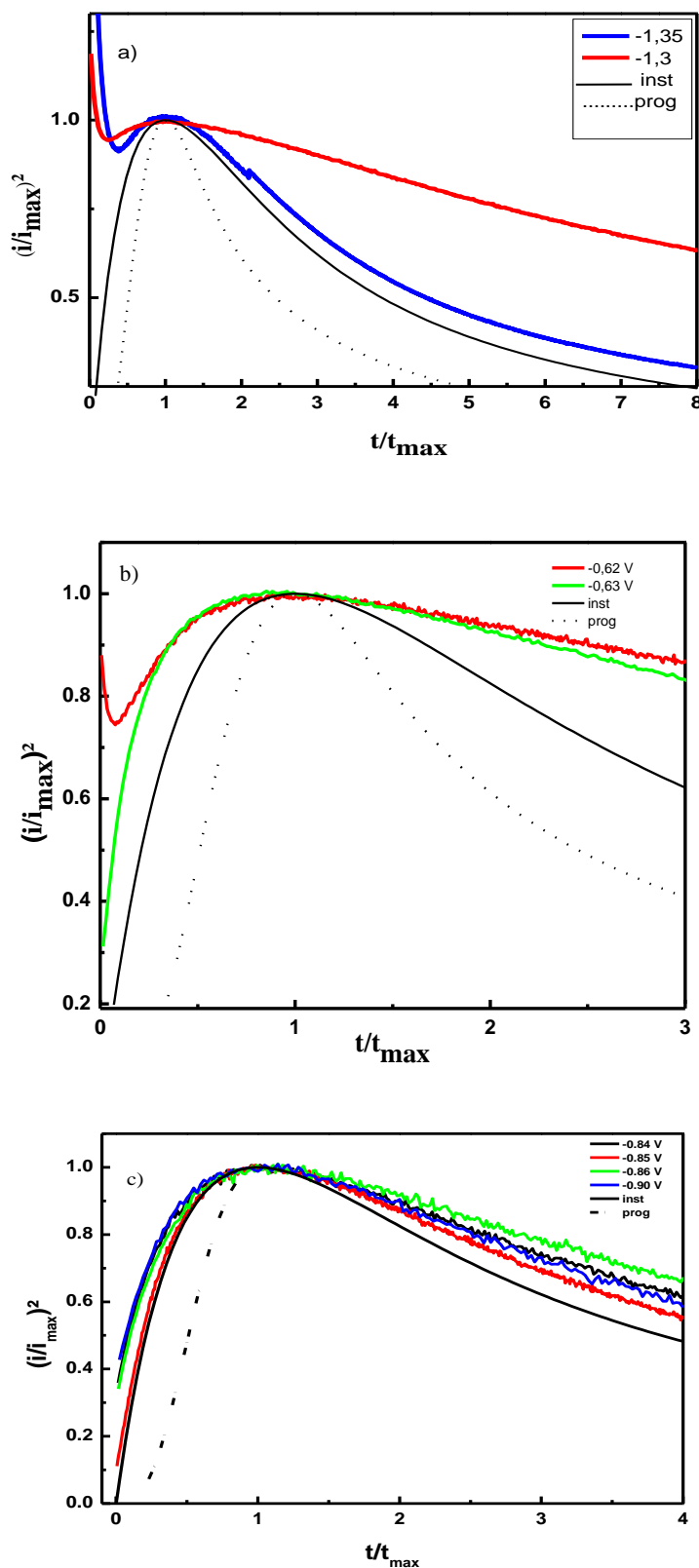


**Figure III.9 :** Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de :  
a) Zn, b) Sn et c) alliage 100% Zn-100% Sn sur la surface de l'acier à différents potentiels.

### b- Etude de nucléation et croissance par l'utilisation des transitoires de courant

Comme mentionné au chapitre I, l'étude de l'évolution du courant en fonction du temps, après application de différents potentiels, permet d'accéder à des informations de nucléation et de croissance d'un film en milieu liquide. Cette partie est consacrée donc aux processus de nucléation lors de l'électrodéposition du zinc et d'étain ensuite l'alliage 100% Zn-100% Sn par l'utilisation des modèles théoriques de Scharifker-Hills [15,16]. Les points expérimentaux, normalisés par rapport à  $i_{\max}$  et  $t_{\max}$  sont présentés sur les figures III.10a, b et c et comparés aux modèles standards [15, 16].

Les transitoires pour les dépôts sont en excellent accord avec le modèle de nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion.

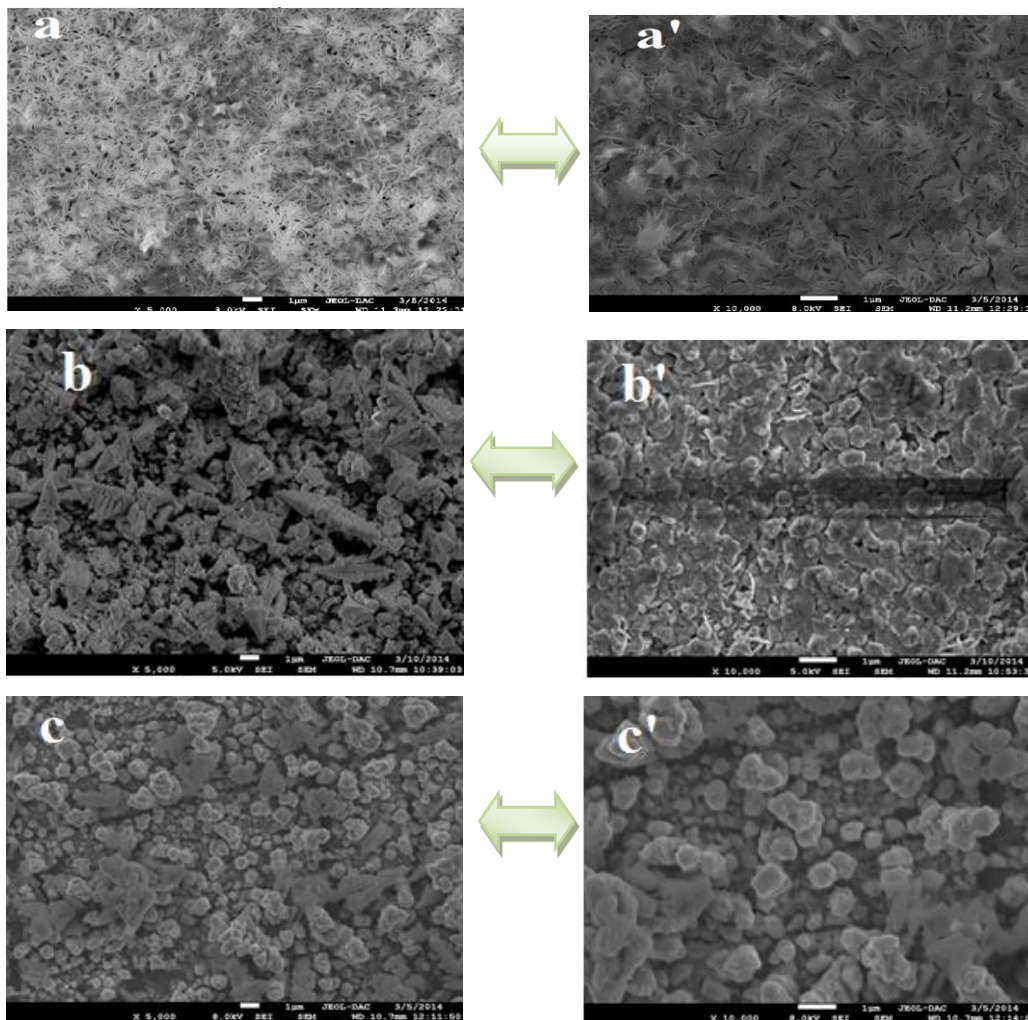


**Figure III.10 :** Transitoires du courant normalisés  $(i/i_{\max})^2$  en fonction de  $(t/t_{\max})$  lors de l'électrodéposition de :  
 a) Zn, b) Sn et c) alliage 100% Zn-100% Sn sur l'acier à différents potentiels appliqués.

### III.3. Caractérisation physico-chimique des codépôts

#### III.3.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Après électrodéposition, les échantillons sont caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB). La figure III.11 montre des micrographies des dépôts 100% Zn-10% Sn, 100% Zn-50% Sn et 100% Zn-100% Sn. Le premier cliché montre une surface constituée de cristaux très fins en forme d'aiguilles, par contre le deuxième et le troisième cliché présentent des cristaux plus ou moins arrondis dont la taille moyenne varie de 0.5 à 1  $\mu\text{m}$  avec deux phases différentes. L'ajout de l'étain à une concentration plus élevée (100%) entraîne la formation de gros grains. Ces résultats ainsi obtenus sont en accord avec ceux déjà trouvés par DRX.

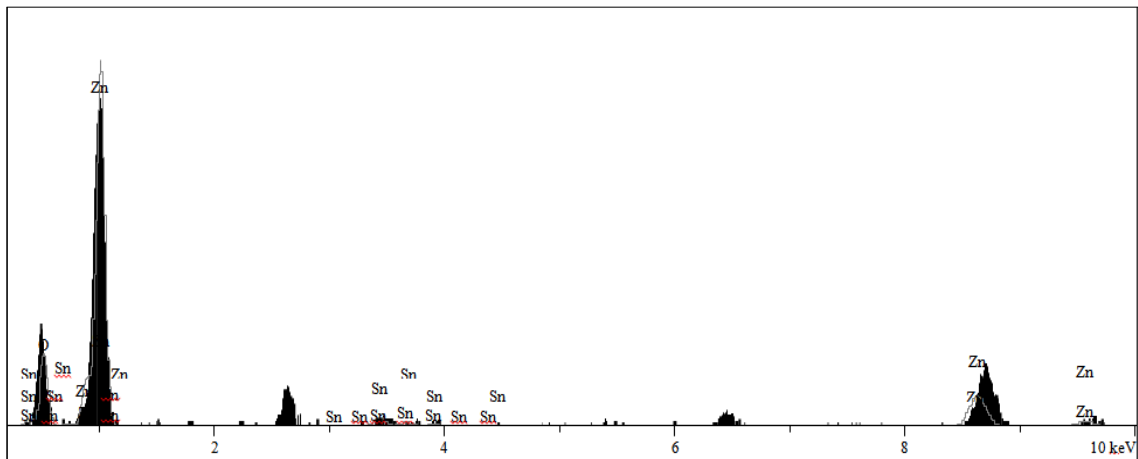


**Figure III.11 :** Image MEB de l'alliage Zn-Sn à différentes pourcentage en étain  
*a) 100% Zn-10% Sn    b) 100% Zn-50% Sn    c) 100% Zn-100% Sn*  
à gauche agrandissement x5000, à droite agrandissement x10000

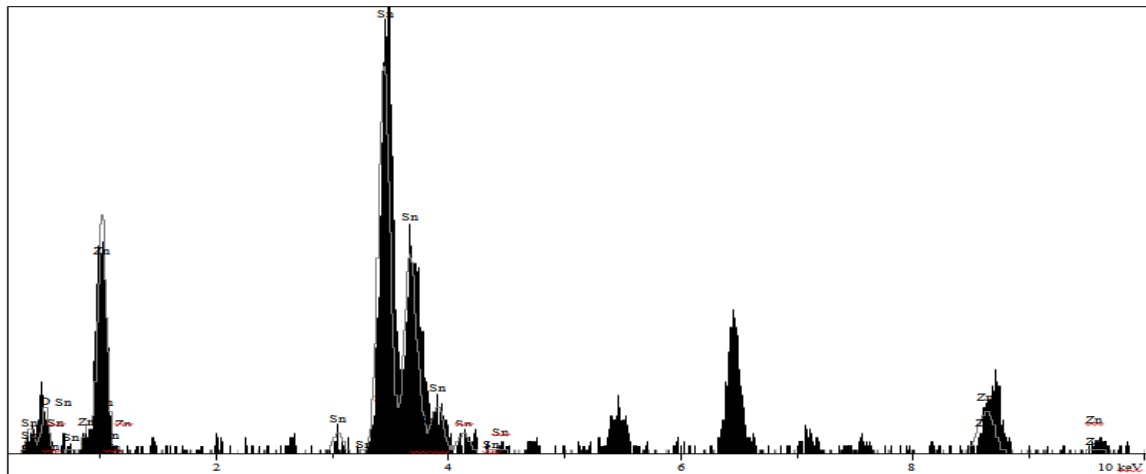
## III.3.2 Analyse élémentaire par EDS

L'analyse élémentaire par EDS des éléments métalliques constituant les dépôts élaborés a été effectuée à l'aide d'un spectromètre couplé au microscope électronique à balayage. Ainsi la figure III.12 montre les spectres EDS obtenus des deux échantillons 100% Zn-10% Sn et 100% Zn-100% Sn.

(a) 100% Zn-10% Sn :



(b) 100% Zn-100% Sn :



**Figure III.12 :** Spectres d'analyse EDS des échantillons  
(a) 100% Zn-10% Sn (b) 100% Zn-100% Sn



Le tableau III.1 regroupe les pourcentages massiques des éléments zinc, étain et l'oxygène dans les dépôts.

**Tableau III.1** : Pourcentages massiques de zinc, étain et d'oxygène dans les dépôts analysés.

| <i>Zn-Sn</i>           | <b>Zn wt %</b> | <b>Sn wt %</b> | <b>O wt %</b> |
|------------------------|----------------|----------------|---------------|
| <i>100% Zn-10% Sn</i>  | 61.358         | 8.503          | 30.139        |
| <i>100% Zn-100% Sn</i> | 15.273         | 65.817         | 18.910        |

L'examen des valeurs du tableau, relatives à l'échantillon 100% Zn-10% Sn montre que les résultats d'analyse du zinc et de l'étain sont proches de la composition nominale de l'échantillon (100% Zn-10% Sn), alors que ceux de l'échantillon 100% Sn-100% Sn montrent une teneur en étain quatre fois supérieure que celle du zinc et ce malgré la composition équimolaire de 0,05 M en  $Zn^{2+}$  et  $Sn^{2+}$ . Ce résultat peut s'expliquer par les résultats de voltammétrie cyclique (Fig III.5) où le pic anodique de dissolution de Sn augmente (quantité de dépôt importante) et celui de Zn diminue (quantité faible) lorsque la concentration de  $Sn^{2+}$  augmente. La quantité d'oxygène analysée dans les deux échantillons peut provenir de l'oxygène de l'air absorbée ou de l'oxygène sous forme d'oxyde d'étain  $SnO_2$ .

**Références Bibliographiques :**

- [1] Y. Radé, Techniques de l'Ingénieur. Revêtements métalliques par voie électrolytique, 10 (1983).
- [2] J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan, W: Surface Electrochemistry, Plenum Press, New York (1993) P833.
- [3] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, P. C. Searson, J.Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998) 1927.
- [4] M.B.Q. Arganaraz, C. I. Vazquez, G. I. Lacconi, J. Electroanal. Chem. 639 (2010) 95.
- [5] L. Huang, F.Z. Yang, S.K. Xu, S.M. Zhou, Trans. Inst. Met. Finish. 84 (2004) 47.
- [6] L. H. Mendoza-Huizar, J. Robles, and M. Palomar-Pardavé, J. Electroanal. Chem, 545, 39 (2003).
- [7] L. Péter, A. Cziráki, L. Pogány, Z. Kupay, I. Bakonyi, M. Uhlemann, M. Herrich, B. Arnold, T. Bauer, K. Wetzig, J. Electrochem. Soc.,148 (2001) C168.
- [8] S.F. Patil, A. V. Borhade, M. Nath, Appl. Radiat. Isot. 45 (1994) 1.
- [9] C. Schonenberger, B. M. I. Van Der Zande, L. G. J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Krulger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, U. Staufer, J. Phys. Chem., B 101 (1997) 5497.
- [10] R. Jenkins and R. L. Snyder, "Introduction to X-Ray Powder Diffractometry, Chemical Analysis", Vol. 138, J. D. Winefordner, Editor, Wiley, New York (1996).
- [11] S.M.S.I. Dulal, E.A. Charles, S. Roy, J. Appl. Electrochem., 34 (2004) 151.
- [12] A.E. Elsherief, J. Appl. Electrochem., 33 (2003) 43.
- [13] J.T. Matsushima, F. Trivinho-Strixino, E.C. Pereira, Electrochim. Acta, 51 (2006) 1960.
- [14] A.B. Soto, E.M. Arce, M. Palomar-Pardavi, I. Gonzalez, Electrochim. Acta, 41 (1996) 2647.
- [15] S. Jaya, T. Prasada Rao, G. Prabhakara Rao, Electrochim. Acta, 32 (1987) 1073.
- [16] R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood, Chichester, 1985, p.283.

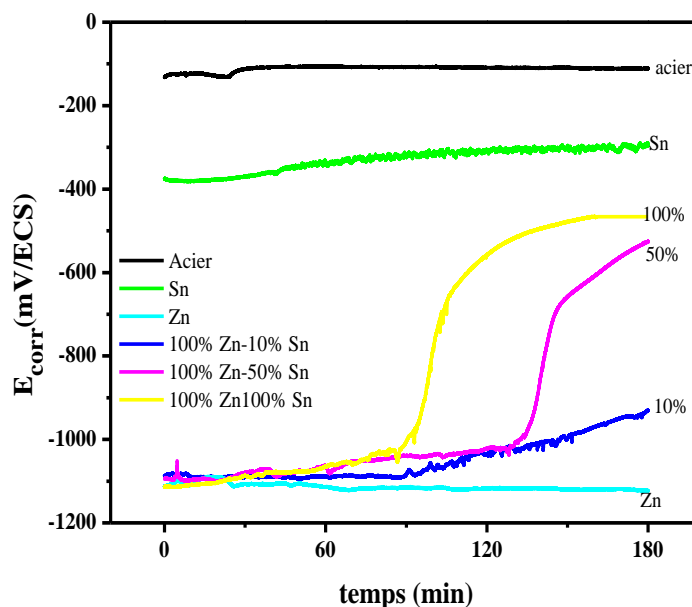
## Chapitre IV : Tenue à la corrosion des alliages Zn-Sn

### IV.1 Etude électrochimique stationnaire

Les essais de corrosion pour six échantillons ont été réalisés dans une solution aqueuse aérée de NaCl à 3,5%, maintenue à température ambiante et sans agitation.

#### IV.1.1 Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps

Les dépôts élaborés Zn-Sn contenant différentes teneurs en étain ont été étudiés en mesurant la variation de leurs potentiels de corrosion  $E_{corr}$  en fonction du temps dans une solution corrosive NaCl 3,5% (Figure IV.1). Les courbes de l'acier, d'étain et de zinc obtenues présentent la même allure et les potentiels  $E_{corr}$  sont stables avec la durée d'immersion. Les potentiels des échantillons Zn-100% Sn et Zn-50% Sn évoluent vers des potentiels plus positifs, respectivement, après une heure et demi et deux heures d'immersion. On note que les potentiels  $E_{corr}$  de tous les dépôts sont plus négatifs que celui du substrat (acier inoxydable), ce qui indique, qu'en plus de barrières protectrices, ces dépôts offrent une protection cathodique de l'acier par anode sacrificielle.



**Figure IV.1 :** Evolution du potentiel  $E_{corr}$  des dépôts en fonction du temps des dépôts dans un milieu de NaCl 3,5% pendant 3 heures

Les échantillons Zn-100% Sn et Zn-50% Sn qui sont riches en étain et dont les potentiels  $E_{\text{corr}}$  évoluent vers celui de l'étain, offre la meilleure et la plus longue protection pour le substrat.

#### IV.1.2 Courbes potentiodynamiques

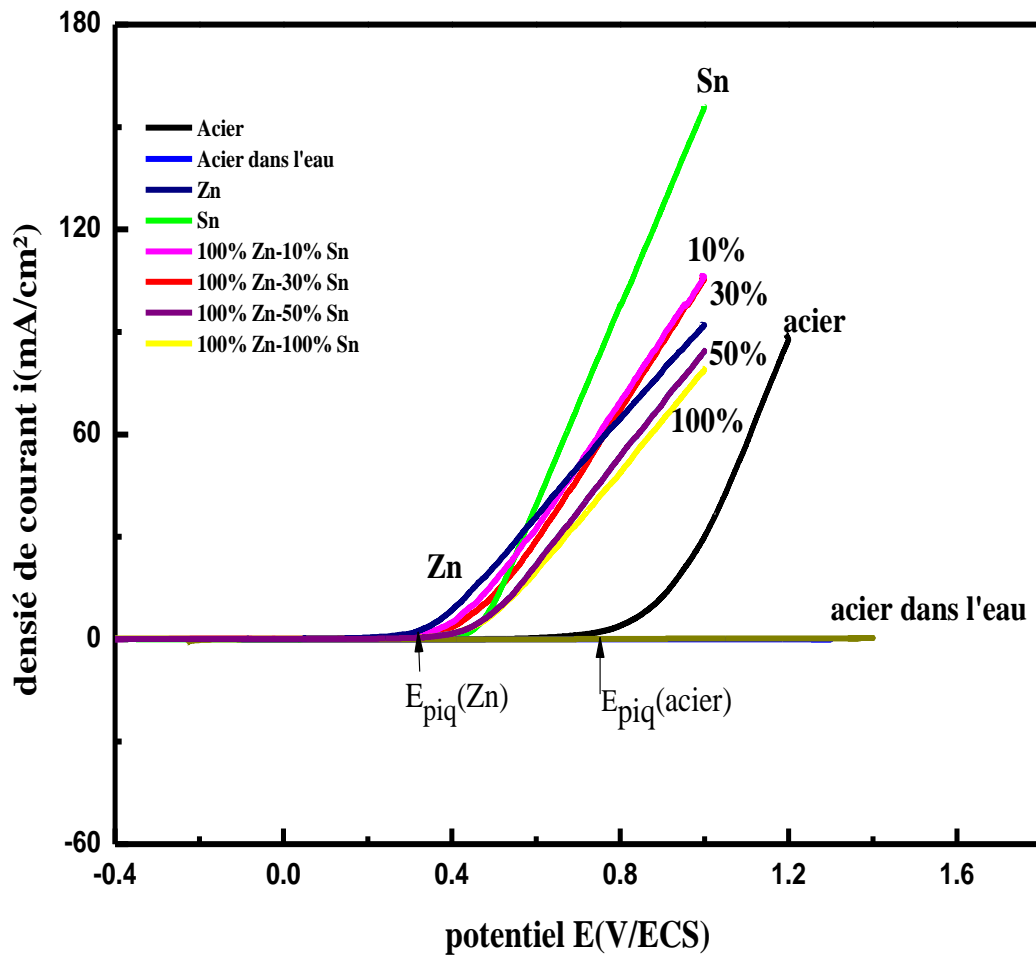
Les courbes potentiodynamiques obtenues après une durée d'immersion de 3 heures dans une solution NaCl 3.5% et relatives aux échantillons d'acier, étain, zinc et d'alliage sont regroupées dans la figure IV.2.

Sur un large domaine de potentiel [-1 à +1V] et à une vitesse de balayage de 10 mV/s, on enregistre les courbes potentiodynamiques  $i(E)$  qui montrent la variation de la densité de courant en fonction du potentiel appliqué.

Dans la plage de potentiel de -1V à -0,3V, on observe que la densité de courant est constante et nulle. Ce phénomène traduit un processus de passivation rapide observé pour certains alliages et métaux [1].

La courbe potentiodynamique du substrat en acier dans la solution exempte de  $\text{Cl}^-$  montre une zone passive plus large que celle de la courbe potentiodynamique obtenue en présence de NaCl. Le potentiel auquel la densité de courant augmente rapidement dans la zone passive étroite est définie comme le potentiel de rupture de la couche passive  $E_r$ . Cette rupture conduit à une dissolution locale de la surface [2]. Il est admis que plus positif est le potentiel  $E_r$ , plus stable est le film passif.

Nous remarquons alors que le potentiel  $E_r$  de l'alliage 100% Zn-100% Sn est légèrement supérieur à ceux du zinc et des autres alliages et nettement inférieur à celui de l'acier, indiquant que cet alliage semble plus résistant à la corrosion en milieu NaCl 3,5% que le zinc et les alliages 100% Zn-50% Sn, 100% Zn-30% Sn et 100% Zn-10% Sn.



**Figure IV.2 :** courbes potentiodynamiques relatives à l'acier, aux dépôts de Zn, Sn et 100% Zn-50% Sn, 100% Zn-30% Sn et 100% Zn-10% Sn obtenues dans un milieu de NaCl 3.5% après 3 heures d'immersion.

### IV.1.3 Courbes de polarisation de Tafel

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

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

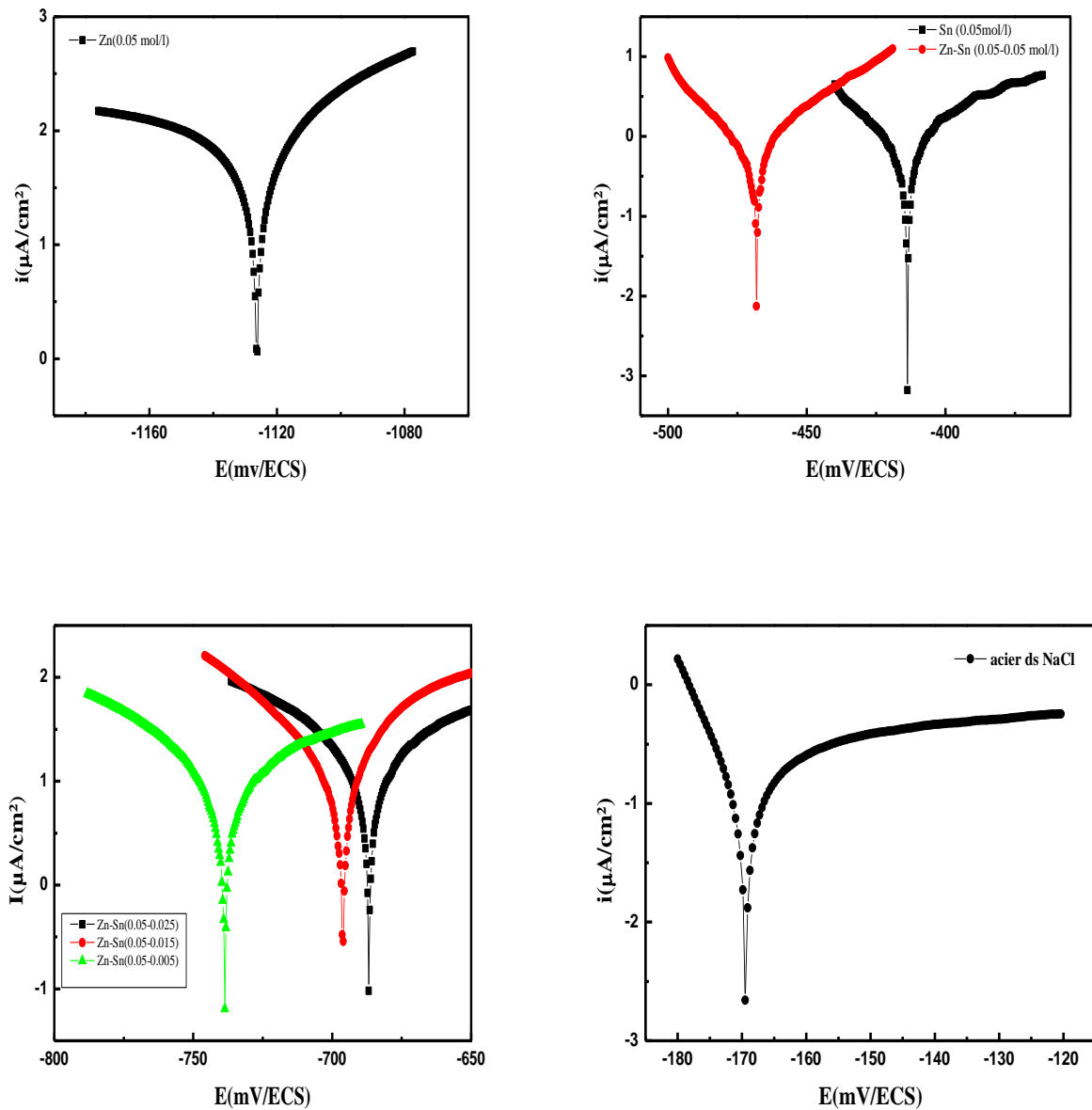
**Tableau IV.1 :** *paramètres cinétiques  $i_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{corr}}$  et  $R_p$  déduits des droites de Tafel des dépôts dans une solution de NaCl 3.5%.*

|  | Acier       | Sn<br>(0.05mol/l) | Zn<br>(0.05mol/l) | 100% Zn-<br>10% Sn | 100% Zn-<br>30% Sn | 100% Zn-<br>50% Sn | 100% Zn-<br>100% Sn |
|--|-------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| $E_{i=0}$ (mV)                                     | -169        | -414              | -1126             | -738               | -696               | -659               | -468                |
| $i_{\text{corr}}$<br>( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) | <b>0,66</b> | 1                 | 34,67             | 6,87               | 5,44               | 4,57               | 1,53                |
| $R_p$<br>( $\text{K}\Omega.\text{cm}^2$ )          | 24          | 8,7               | 0,15              | 3,5                | 4,2                | 4,7                | 8,5                 |

Il est important de noter que lorsque la teneur en étain augmente dans le dépôt, le potentiel  $E_{\text{corr}}$  se déplace vers des valeurs plus positives et la densité  $i_{\text{corr}}$  diminue, ce qui indique que la résistance à la corrosion dans le milieu étudié augmente significativement avec la teneur en étain. Le dépôt 100% Zn-100% Sn présente donc la meilleure résistance à la corrosion. On remarque aussi que les valeurs de  $R_p$  (Tableau IV.1) augmentent au fur et à mesure que les valeurs de  $i_{\text{corr}}$  diminuent. Ces résultats sont en bon accord car la résistance  $R_p$  est inversement proportionnelle à  $i_{\text{corr}}$  et peut être obtenue par l'intermédiaire de la relation de Stern-Geary [3] selon :

$$R_p = [ \beta_a \beta_c ] / [ 2,3(\beta_a + \beta_c) i_{\text{corr}} ] \quad (\text{IV.1})$$

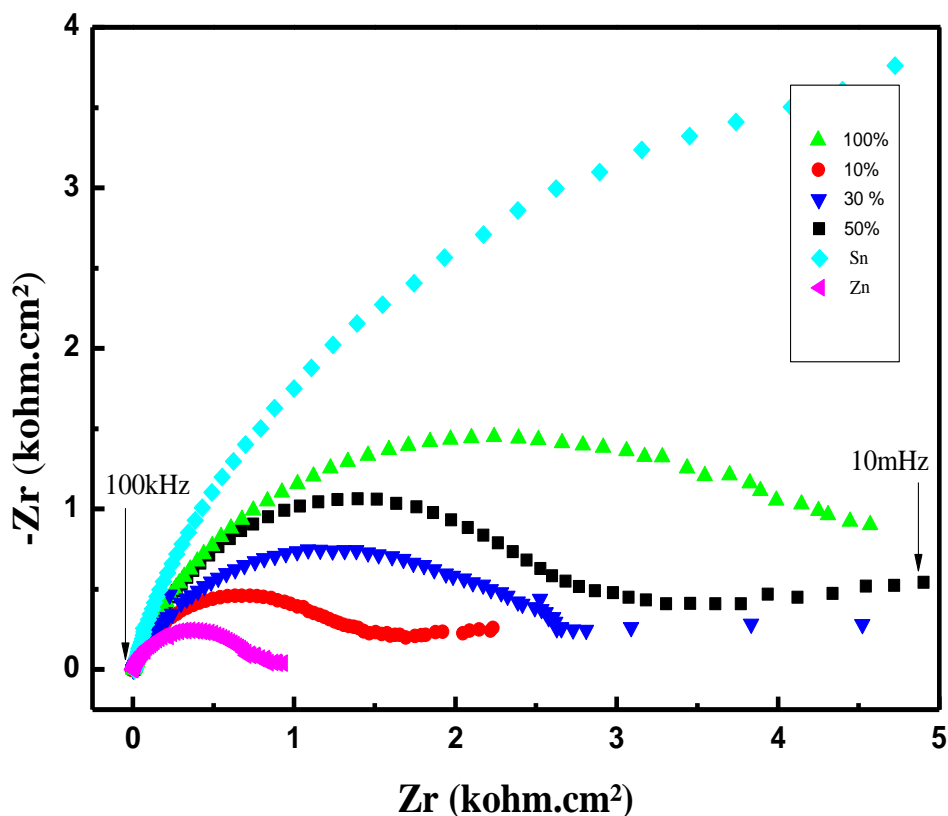
Où  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont, respectivement, les pentes de Tafel anodique et cathodique.



**Figure IV.3 :** Droites de Tafel obtenues pour différents dépôts dans un milieu NaCl 3.5% après 3 heures d'immersion.

## IV.2 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Afin de mieux comprendre le comportement à l'interface des échantillons, l'étude de l'impédance électrochimique a été réalisée pour différents dépôts dans une solution de NaCl 3.5%. Les spectres d'impédance sont donnés par la figure IV.4 en représentation de Nyquist. Après trois heures d'immersion ces diagrammes montrent un comportement capacitif de l'interface dans tous le domaine des fréquence utilisées. Dans chaque cas, on observe la présence d'une seule boucle traduisant la capacité  $C_{dc}$  de la double couche en parallèle avec une résistance de transfert de charge  $R_t$ . Notons que les diamètres de ces boucles capacitives qui représentent la résistance de transfert de charge augmente avec l'augmentation du pourcentage de l'étain. La résistance de l'électrolyte, obtenue par l'intersection aux hautes fréquences de la boucle avec l'axe des réels, est estimée à quelques ohms.



**Figure IV.4 :** Diagrammes de Nyquist tracés aux potentiels à l'abandon  $E_{ab}$  des différents dépôts après immersion pendant 3 heures dans une solution de NaCl 3.5%



Il est très important de signaler que Dubent et al. [4] ont rapporté que les diagrammes d'impédance des alliages Sn-20% Zn et Zn-12% Ni, étudiés à l'abandon dans NaCl 3,5%, montrent deux boucles capacitives dont la deuxième obtenue aux basses fréquences indique la formation d'un film passif alors que le diagramme du dépôt de cadmium dans le même milieu est constitué d'une seule boucle qui correspond au comportement d'une électrode métallique immergée en solution.

L'ensemble des paramètres  $R_t$  et  $C_{dc}$  obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour l'ensemble des dépôts est rassemblé dans le tableau suivant :

**Tableau IV.2 :** Valeurs des paramètres  $R_e$ ,  $R_p$ , et  $C$  évalués à partir des diagrammes d'impédance.

|  | Zn    | Sn    | 100% Zn-<br>10% Sn | 100% Zn-<br>30% Sn | 100% Zn-<br>50% Sn | 100% Zn-<br>100% Sn |
|--|-------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| $R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )         | 7.542 | 4.887 | 5.016              | 4.921              | 7.414              | 2.762               |
| $R_t$ ( $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | 0.8   | 11    | 1.4                | 2.3                | 2.8                | 4.3                 |
| $C$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )            | 376   | 37    | 284.5              | 149.5              | 108                | 88                  |

La diminution de la capacité  $C$  ainsi que l'augmentation de la résistance  $R_t$  avec l'augmentation de la teneur en étain montre des surfaces de moins en moins actives et un transfert de charge à l'interface métal-solution de plus en plus difficile, indiquant que la résistance à la corrosion en milieu NaCl de l'alliage Zn-Sn augmente au fur et à mesure que la teneur en étain augmente.

Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus à partir des courbes de polarisation, des courbes  $E_{ab} = f(t)$  et des courbes de polarisation Tafel.

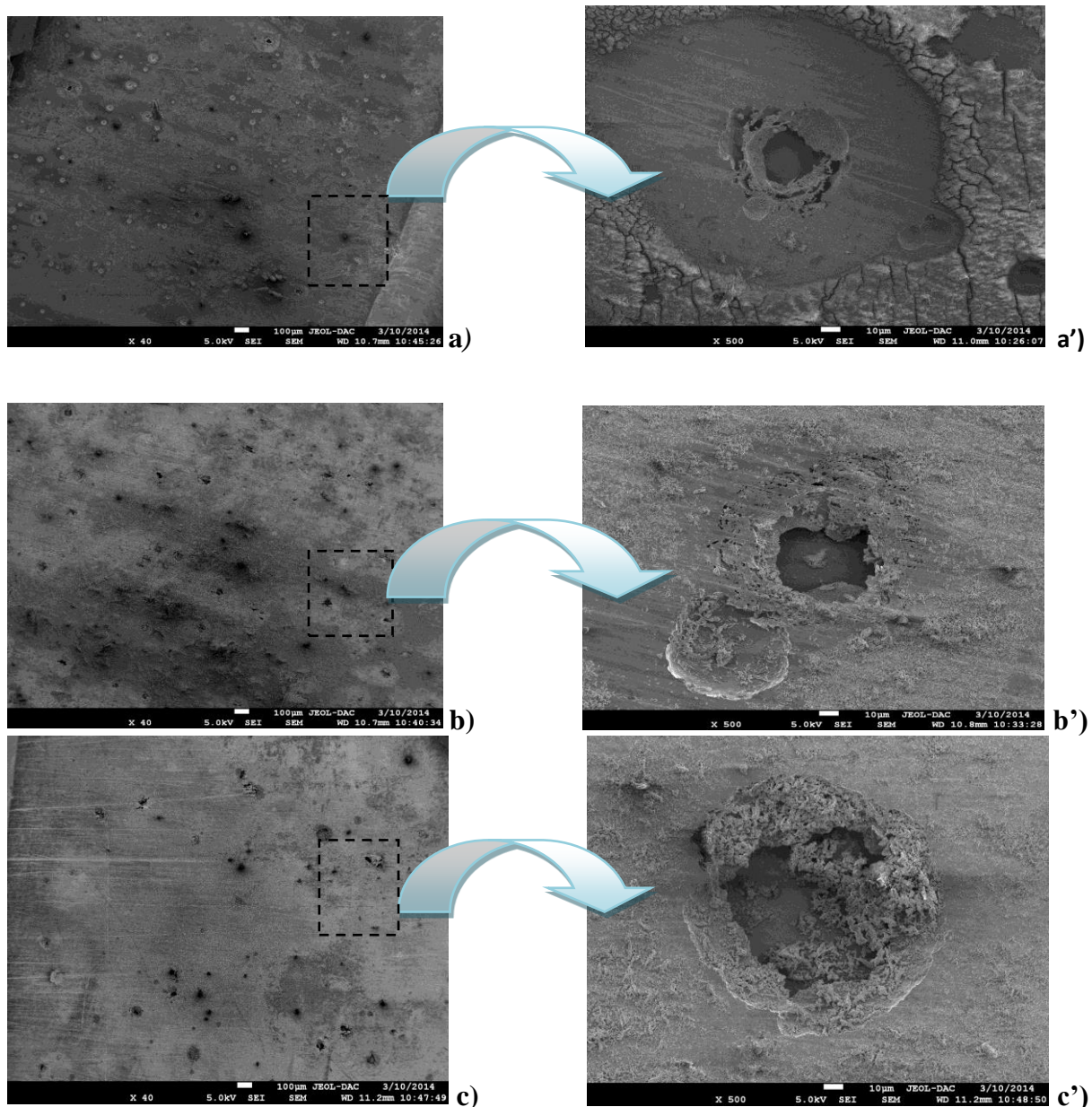
### IV.3 Analyse de la surface des dépôts par (MEB)

Nous avons également caractérisé des dépôts immergés dans la solution agressive par microscope électronique à balayage.

La figure IV.5 présente les photos prises sur les échantillons ayant séjournés trois heures dans la solution 3,5% NaCl. L'examen de la figure suivante montre que les photos (a) et (b) présentent un nombre de piqûres relativement plus élevé que celui de la photo (c).

L'augmentation des zones d'attaque permet que, contrairement aux dépôts contenant des taux élevés en Sn, l'échantillon à 10% en Sn présente beaucoup de fissures et des piqûres plus larges et plus profondes affectant même le substrat.

Sur la base de l'examen visuel, nous pouvons conclure que le composé 100% Zn-100% Sn possède une plus grande résistance à la corrosion en milieu 3,5% NaCl que les dépôts 100% Zn-50% Sn et Zn-10% Sn.



**Figure IV.5 :** Images de MEB des alliages Zn-Sn après 3 heures d'immersion dans une solution de NaCl 3.5% pour : **a)** 100% Zn-10% Sn **b)** 100% Zn-50% Sn **c)** 100% Zn-100% Sn à gauche agrandissement x40, à droite agrandissement x500

**Références bibliographiques**

[1] A.C.M. Brett, Corros Sci. 33(1992) 203

[2] M.C. Li, M. Royer, D. Stien, A. Lecante, C. Roos, Corros.Sci. 50(2008) 1975-1981.

[3] W.S. Tait, An introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists, Pairo Docs Publishers, 1994, Racine, Wiscosin.

[4] S. Dubent, M.L.A.D Mertens, M. Saurat, Mater.Chem.Phys. 120(2010), 371-380.

### Conclusions générales

L'objectif principal de notre travail est l'élaboration par électrodéposition sur un acier inoxydable des alliages Zn-Sn à partir d'un bain de sulfate contenant une concentration 0,08 M de  $\text{ZnSO}_4$  et différentes concentrations en  $\text{SnO}_4$ . L'étude du comportement électrochimique des codépôts élaborés 100% Zn-10% Sn, 100% Zn-50% Sn et 100% Zn-100% Sn, ainsi que l'étude de leur comportement en corrosion dans une solution agressive 3,5% NaCl ont permis de dégager les conclusions suivantes :

- ✓ L'étude de la cinétique d'électrodéposition de Zn, Sn et Zn-Sn a permis d'étudier l'effet de certains paramètres sur le mécanisme et le rendement de la réaction électrochimique (concentration des ions, gamme de potentiel, vitesse de balayage). Les résultats montrent en particulier, que la réaction d'électrodéposition de l'alliage Zn-Sn est contrôlée par la diffusion des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$ , le rendement est maximul à -1,35V/ECS et le processus de nucléation est instantané et suivi d'une croissance tridimensionnelle (3D) sous contrôle diffusionnel, que la présence de l'étain (Sn) dans le dépôt a été mise en évidence par l'apparition du pic de dissolution de Sn dont l'intensité augmente avec la concentration des ions  $\text{Sn}^{2+}$ .
- ✓ La caractérisation morphologique menée par MEB indique une différence notable dans la forme et la taille des grains des dépôts élaborés, indiquant que la concentration de  $\text{Sn}^{2+}$  dans le bain d'électrolyte influe de façon significative la morphologie des alliages Zn-Sn.
- ✓ Les potentiels de corrosion  $E_{\text{corr}}$  mesurés à l'abandon et à partir des droites de Tafel sont nettement plus négatifs que celui de l'acier inoxydable, ce qui indique que la protection est assuré par anodes sacrificielles. Les essais de corrosion effectués en milieu 3,5% NaCl sur l'ensemble des échantillons sont en parfait accord. En effet, lorsque la teneur de Sn augmente dans l'alliage Zn-Sn, les variations  $E_{\text{corr}}(t)$  et les droites de Tafel montrent un anoblissement du potentiel  $E_{\text{corr}}$  et une diminution de la densité de courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$ .
- ✓ Les courbes de polarisation potentiodynamiques montrent un léger déplacement du potentiel de rupture  $E_r$  vers des valeurs positives.
- ✓ Les diagrammes d'impédance indique une augmentation significative de la résistance de transfert  $R_t$ .
- ✓ L'examen par MEB montre l'absence des fissures et peu de piqûres.

L'ensemble de ces tests indique que le dépôt 100% Zn-100% Sn présente une résistance à la corrosion plus élevée que les dépôts 100% Zn-50% Sn, 100% Zn-10% Sn et Zn.

Les résultats présentés dans cette étude montrent que la présence de l'étain dans les alliages de zinc offre une meilleure protection des aciers inoxydables contre la corrosion. Néanmoins, notre travail ouvre de larges perspectives, à titre d'exemple, nous pouvons citer les points suivants :

- ✓ Elaboration des alliages Zn-Sn dans un bain en présence d'additifs organiques (citrate, tartrate, gluconate). Ces additifs ont une influence énorme sur la morphologie des dépôts (forme et taille des grains).
- ✓ Elargir la gamme des concentrations d'étain (alliages Sn-Zn dont  $C_{\text{Sn}^{2+}} > C_{\text{Zn}^{2+}}$ ).

---

Mémoire de Magister : **Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable**

Présenté par : **Mme BOUAOUD Moufida** et Encadré par : **Prof. A. KAHOUL**

---

## Résumé

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude des caractéristiques électrochimiques, morphologiques et structurales des propriétés des dépôts d'alliages Zn-Sn obtenus par électrodéposition sur un substrat d'acier inoxydable dans un bain de sulfate. L'étude cinétique a permis l'optimisation des conditions d'électrodéposition des couches d'alliages Zn-Sn. L'analyse des courants transitoires par l'utilisation de modèle théorique de Scharifker-Hills indique que le mécanisme de nucléation de l'alliage Zn-Sn est de type instantané suivie par une croissance tridimensionnelle (Volmer-Weber) limitée par la diffusion.

La caractérisation des échantillons a été déterminée par la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse élémentaire (EDS). La morphologie de la surface des films évolue avec la concentration de l'étain dans le bain d'électrolyte.

Les essais de corrosion ont permis de sélectionner l'échantillon 100% Zn-100% Sn pour une meilleure résistance à la corrosion en milieu chloruré.

**Mots clés:** Electrodéposition, bain sulfate, nucléation-croissance, corrosion, morphologie.

---

## Abstract

In this work, we are interested in the study of electrochemical, morphological and structural characteristics of the properties of the deposits of Zn-Sn obtained by electrodeposition on a stainless steel substrate in a bath of sulphate. The kinetic study allowed optimization of electrodeposition conditions of Zn-Sn alloy layers. Analysis of the transient currents using Scharifker Hills theoretical model indicates that the mechanism of nucleation of Sn-Zn alloy follows instantaneous nucleation type, and the three-dimensional growth (Volmer-Weber) in diffusion limited.

The characterization of the samples was carried out by scanning electron microscopy (SEM) and EDS analysis. The morphology of the film surface varies with the concentration of tin in the electrolytic bath.

The corrosion tests allowed us selection of 100% Zn-100% Sn as the best sample corrosion resistance in the chloride medium.

**Key words:** Electrodeposition, sulfate both, nucleation-growth, corrosion, morphology.

---

## ملخص:

في هذا العمل، نهتم بدراسة الخصائص الكهروكيميائية، البنوية والهيكلية لسبائك من الزنك والقصدير التي تحصلنا عليها بواسطة التوضع الكهروكيميائي للمزيج زنك-قصدير على ركيزة الفولاذ المقاوم للصدأ في حمام يحتوي على أيونات الكبريت.

الدراسة الحركية للتوضع الكهروكيميائي لهذا المزيج وتحسين شروط التوضع الكهربائي لمزيج الزنك والقصدير. أشار تحليل التيار الإنتقالي بواسطة استعمال النموذج النظري لشريفكر هيلز يشير إلى أن آلية انشاء المزيج Zn-Sn هي آلية لحظية متنوعة بنمو ثلاثي الأبعاد. باستخدام نموذج نظري (فولمر ويبر) محدود بالانتشار. لقد تم تحديد البنية للعينات عن طريق المجهر الإلكتروني (MEB)، و التحليل العنصري (EDS). و أظهرت الخصائص المورفولوجية لسطح الفيلم يختلف مع تركيز القصدير في الحمام الكهروكيميائي. سمحت لنا تجارب التآكل بتحديد أن المزيج 100% من الزنك - 100% من القصدير هو أحسن مقاوم للتآكل في محلول كلور الصوديوم .

**الكلمات المفتوحة:** التوضع الكهروكيميائي، آلية إنشاء، نمو، التآكل و الخصائص المورفولوجية

---