

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologies
Département de Génie des Procédés

Mémoires de Projet de Fin d'Étude
2^{ème} Année Master

Influence des substances organiques sur l'électrodéposition du zinc

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des matériaux

Présenté par :

Amira Rahma

Zeaim Fatma Zohra

Sous la direction du :

Dr. Mahmoudi Ourida

Juillet 2021

Remerciement

Nous remercions Dieu avant tout

Nous tenons à remercier vivement notre encadreur le docteur Mahmoudi Ourida pour le suivi durant ce travail de projet de fin d'étude et pour les conseils qu'elle nous a donné pour que ce travail mène à sa fin

Par ailleurs nous remercions le chef de département de génie de procédés monsieur Nememcha A/R professeur à l'université de Guelma

Nous tenons aussi à remercier le laboratoire d'électrochimie qui nous a aidé à réaliser la partie expérimentale, sous la supervision de chacun :

DAHEL DJALIL ET NISSA

Aussi un très grand merci pour le laboratoire Urasm-El Hadjar qui a recueilli pour faire les tests de corrosion et la microscopie optique et un remerciement spécial pour l'ingénieur Samia Chettouh

Enfin un remerciement très chaleureux à nos parents pour nous avoir aidé le long de nos études

DEDICACES

*Je suis ici à cet honneur grâce au Dieu premièrement et à une seule personne dans toute ce monde...**ma mère** ...mon ange de ma vie... Quand je désespérais de la vie, elle était mon espoir... Quand j'ai abandonné, elle était ma force et mon soutien. Sans son soutien, je n'aurais pas été ici en premier lieu. La note de "master" n'était pas à l'origine dans mon programme... Sans ma mère, je ne serais pas arrivé. Je le dédie le plus à cette note et ce succès... ce n'est que le succès de Dieu et de lui. Je dédie toutes mes paroles à vous qui donnez la vie aux morts. Comme vous l'avez fait avec moi ... à ma mère... mon monde et toujours mon soutien dans le chemin... Vous êtes celle qui mérite merci et dévouement. Vous méritez d'être fier de moi... et me voici, maman, pour vous faire sourire. Pour vous faire garder la tête haute. Et si vous même parles trop longtemps, je ne vous rembourserai pas. Tous les mots après que vous soyez revenu. Merci maman, merci, mon ciel... que Dieu vous donne longue vie Nous n'y manquerons pas vos prières. Je dédie également mes mots à **mon père**... chaque travail qu'il a fait était une motivation pour moi... sans sa présence, je n'existerais pas en premier lieu. Ils disent que la famille d'abord est oui c'est comme ça, q je n'oublierai jamais le soutien de mes frères... Ma fierté c'est vous et je suis votre fierté... mes deux petites sœurs sont mes médecins et sauveurs de vie. Je dédie mes mots et ceci succès à vous. à ma **Dr.Hadil** .. et à ma petite dentiste.. **Maram** .. Mon seul frère..Je n'oublierai jamais votre soutien et vos paroles et vous êtes toujours à mes côtés..à **Mahyou** Et le plus beau c'est de trouver dans l'amitié le soutien qu'on veut..à tous, chacun en son nom..et surtout en mentionnant :**Ikram** et **Sounia**. Sans vous oublier mon partenaire et mon plus grand soutien dans cette réalisation à mon cœur "**oumaima**" Et tout le monde a participé à ce travail, ... et tous les administrateurs sur le processus de remise des diplômes... Merci à tous, chacun a son nom... merci énormément pour ce travail miraculeux... à mes cordialement.*

« Croire en Dieu et en soi est le premier pas vers le succès.

Amira Rahma

DEDICACES

Je rends grâce à Dieu de m'avoir donné le courage et la volonté. Ainsi que la conscience d'avoir pour terminer mes études.

*Et C'est avec un grand plaisir que je dédie ce modeste mémoire, à tous mes proches et particulièrement A mon seul et unique abri d'enfance, à celle qui n'a jamais cessé de me lancer l'appel d'amour et tendresse, de me soutenir dans les moments difficiles, la plus proche de mon cœur : A ma très chère **mère**, **Mon père** aucun mot n'aurait témoigné de l'étendue des sentiments que nous éprouvons à leur égard, nous souhaitons que DIEU leur préserve une longue vie...*

A mes sœurs : Cherifa, Bilal, Mouhammed, Hamza

A mon grand père

A mes grandes mères

A tous mes amies : Rahma, Lina, Mira, Donnia, Samah, ...

Zeaim Fatma Zohra



Sommaire

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale 1

Chapitre I : Généralités sur la corrosion

I.1. Introduction	3
I.2. Différents modes de corrosion	3
I.2.1. Corrosion chimique	3
I.2.2. Corrosion bactérienne	3
I.2.3. Corrosion électrochimique	4
I.3. Facteurs de corrosion	4
I.4. Formes de corrosion	4
I.4.1. La corrosion uniforme	5
I.4.2. La corrosion localisée	5
I.4.2.1. La corrosion galvanique	6
I.4.2.2. La corrosion caverneuse	6
I.4.2.3. La corrosion par piqûres	6
I.4.2.4. La corrosion inter-granulaire	7
I.4.2.5. La corrosion sélective	7
I.4.2.6. La corrosion érosion	8
I.4.2.7. La corrosion sous contrainte (stress corrosion)	8
I.5. Protection par revêtements	9
I.5.1. Revêtements métalliques	9
I.5.1.1. Revêtements anodique (ou nodle)	9
I.5.1.2. Revêtements cathodique	9
I.5.2. Revêtements non métalliques	10
I.5.2.1. Revêtements organiques	10
I.5.2.1. Revêtements inorganiques	10
I.6. Contrôle des revêtements	10
I.6.1. Epaisseur	10
I.6.2. Corrodabilité	10

Sommaire

I.6.3. Adhérence	10
I.7. Préparation des surface	11
I.7.1. Polissage mécanique	11
I.7.2. Dégraissage	11
I.7.3. Décapage	12
I.7.4. Polissage électrochimique	12
I.8. Role des preparations de la surface	13

Chapitre II : Électrodéposition des métaux

II.1. Généralités sur l'électrodéposition	14
II.2. Principe d'electrodéposition	14
II.2.1. Loi de Faraday	15
II.2.2. Relation de Nernst (potentiel de Nernst)	15
II.3. Mécanismes de l'électrodéposition	16
II.3.1. Transfert de masse	16
II.3.2. Transfert de charge	16
II.3.3. La cristallisation	17
II.4. Cinétique de l'électrodéposition	18
II.5. Avantages et inconvénients de l'électrodéposition	18
II.5.1. Avantages de l'électrodéposition	18
II.5.2. Inconvénients de l'électrodéposition	18
II.6. Paramètres influençant l'électrodéposition	19
II.6.1. Nature du métal à déposer	19
II.6.2. Concentration de l'électrolyte	19
II.6.3. Le pH	19
II.6.4. Densité de courant	19
II.6.5. Agitation	20
II.6.6. Température	20
II.6.7. Additifs	20
II.6.7.1. Additif organiques	21
II.6.7.2. Types d'additifs	21
II.7. Electrodéposition de zinc	22

Sommaire

II.7.1. Caractéristiques physico-chimiques du zinc	23
II.7.2. Caractéristiques électrochimiques	25
II.7.3. Electrolytes de zinc	25
II.7.4. Réactions aux électrodes	25
II.7.5. Bains de zingage brillant	25
II.7.5.1. Bains alcalins	25
II.7.5.2. Bains acides	26

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Elaboration des dépôts	28
III.1.1. Les produits chimiques	28
III.1.2. Matériels et électrodes utilisés	28
III.1.2.1. Matériels	28
III.1.2.2. Electrodes utilisés	29
III.1.2.2.1. Anodes	29
III.1.2.2.2. Cathodes	29
III.1.3. Préparation des échantillons	31
III.1.4. Bain électrolytique	31
III.1.4.1. Rôle de chaque constituant	32
III.1.4.2. Montage de dépôt électrolytique	32
III.2. Caractérisation des revêtements électrodéposés	33
III.2.1. Voltampérométrie cyclique	33
III.2.1.1. Electrodes	34
III.2.2. Mesure de corrosion	35
III.2.2.1. Droites de Tafel	35
III.2.3. Microscopie optique	36
III.2.3.1. Principe du microscope optique	36

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Choix de la composition du bain de base	38
IV.2. Détermination de la concentration de l'agent mouillant 'SDS'	38
IV.2.1. Influence de la densité de courant	38
IV.2.2. Influence des substances organiques sur la qualité des dépôts de zinc	41

Sommaire

IV.2.2.1. Effet de l'ajout du benzaldéhyde 'BEN'	42
IV.2.2.2. Effet de l'ajout du Monoéthanolamine 'MONO'	43
IV.2.2.3. Effet de l'ajout de Diéthanolamine 'DI'	44
IV.2.2.4. Effet de l'ajout de Triéthanolamine 'TRI'	45
IV.2.3. Détermination de la concentration des substances organiques (MONO, DI et TRI) dans les compositions (BEN+MONO, BEN+DI et BEN+TRI)	45
IV.2.3.1. La première expérience	46
IV.2.3.2. Deuxième expérience	47
IV.2.3.3. Troisième expérience	48
IV.3. Analyse cinétique du dépôt	49
IV.3.1. Caractérisation de l'électrode d'acier dans différents milieux (acide borique, chlorure de zinc et le sulfate de zinc)	49
IV.3.2. Etude cinétique voltampérométrique cyclique de l'électrode d'acier dans le bain 1	50
IV.3.3. Influence de l'ajout du mouillant sur le voltampérogramme cyclique de l'électrode d'acier dans le bain 1	51
IV.3.4. Influence de l'ajout des additifs organiques sur le voltampérogramme cyclique de l'électrode d'acier dans le bain 2	52
IV.4. Analyse des résultats des courbes des droites de Tafel	52
IV.4.1. Effet de SDS sur la résistance à la corrosion des dépôts de zinc	53
IV.4.2. Effet des additifs organiques (Mono, Di, Tri) sur la résistance à la corrosion des dépôts de zinc	54
IV.5. Microscopie optique	55
Conclusion générale	59
Perspectives	61
Références bibliographiques	62

Résumé:

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'élaboration de revêtement de zinc en utilisant un bain électrolytique : sulfaté et chloruré en présence de substances organiques variées : SDS, benzaldéhyde, monoéthanolamine, diéthanolamine et triéthanolamine.

Pour cette étude, nous avons effectué les tests suivants : voltammétrie cyclique , test de corrosion et microscop optique.

Nous avons observé le meilleur bain avec une densité de courant de 1,5 A/cm², la meilleure concentration de SDS permettant d'obtenir des précipitations douces sans piqûres est de 20 g/L et la meilleure concentration de BEN ; MONO; DI ; TRE respectivement 0,25 ; 0,5 ; 0,5 ; 0,5 ml. Enfin, nous constatons que c'est TRE +BEN qui nous permet d'obtenir les meilleures précipitations.

Mots clés : Electrodeposition, corrosion, voltammétrie cyclique, test de corrosion, MO.

ملخص

في هذا العمل كنا مهتمين بتطوير طلاء الزنك باستخدام حمام إلكتروليتي: مكبرت ومكلور في وجود مواد عضوية مختلفة: كبريتات دوديسيل الصوديوم، البنزالدهيد ، أحادي إيثانول أمين ، ثنائي إيثانول أمين وثلاثي إيثانول أمين . في هذه الدراسة أجرينا الاختبارات التالية: قياس الجهد الدوري واختبار التآكل والفحص الميكروسكوب البصري. لاحظنا أفضل حمام بكتافة عالية تبلغ 1.5 أمبير / سم² ، وأفضل تركيز لـ كبريتات دوديسيل الصوديوم هو 20 جم / لتر وأفضل تركيز لـ بنزالدهيد ، أحادي إيثانول أمين، ديثانول أمين ، ثلاثي إيثانول أمين، على التوالي: 0.25 ؛ 0.5 ؛ 0.5 ؛ 0.5 مل . أخيرًا، نلاحظ أن ثلاثي إيثانول أمين + بنزالدهيد هو الذي يسمح لنا بالحصول على أفضل تغطية. **الكلمات المفتاحية:** الطلاء الكهربائي، التآكل، قياس الجهد الدوري، اختبار التآكل والفحص الميكروسكوب البصري.

Abstract:

In this work we were interested in the development of zinc coating using an electrolytic bath: sulphated and chlorinated in the presence of various organic substances: SDS, benzaldehyde, monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine.

For this study, we performed the following tests : cyclic voltammetry, corrosion test, MO. We observed the best bath with a current density of 1.5 A/cm², the best concentration of SDS allowing to obtain smooth precipitation without pitting is 20 g/L and the best concentration of BEN; MONO; DI; TRE respectively 0.25; 0.5; 0.5; 0.5 ml. Finally, we find that it is TRE +BEN that allows us to obtain the best precipitation.

Keywords: Electroplating, corrosion, cyclic voltammetry, corrosion test, MO.

Liste des figures

Liste des figures

Numéro	Titre des figures	Pages
I.1	Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal	5
I.2	Corrosion uniforme	5
I.3	La corrosion galvanique	6
I.4	La corrosion caverneuse	6
I.5	La corrosion par piqûres de l'aluminium	7
I.6	La corrosion inter-granulaire	7
I.7	La corrosion sélective	8
I.8	La corrosion érosion	8
I.9	La corrosion sous contrainte	8
I.10	Revêtement cathodique	9
I.11	Revêtements anodique	9
II.1	Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse	14
II.2	Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse	17
II.3	Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrode	17
II.4	Effet nivelant des additifs	22
II.5	Digramme de Pour baix du système Zn-H ₂ O	23
III.1	Substrat de zinc	29
III.2	Photo de technique utilisé pour déterminer la composition d'acier	29
III.3	Plaques d'acier	30
III.4	Photos de plaque d'acier	31
III.5	Montage de dépôt électrolytique	32
III.6	L'allure générale de la courbe voltampérométrique	33
III.7	Photo de l'électrode de référence Ag/AgCl	34
III.8	L'allure générale des droites de Tafel	36
III.9	Microscope optique utilisé	37
IV.1	Voltamogrammes de l'électrode d'acier (a) dans l'acide borique 0.2 M, (b) dans chlorure de zinc 0.1 M et (c) dans le sulfate de zinc 1.1 M	50
IV.2	Voltampérogramme cyclique de l'électrode d'acier dans le bain 1 H ₃ BO ₃ 0.2 M, ZnCl ₂ 0.1 M et ZnSO ₄ 1.1 M	51

Liste des figures

IV.3	Voltampérogramme cyclique de l'électrode d'acier dans le bain 1+bain 2 (bain 1 + SDS) : H_3BO_3 0.2 M, ZnCl_2 0.1 M, ZnSO_4 1.1 M et SDS 0.06 M	51
IV.4	Voltammopérogrammes cyclique de bain 1 + bain 2 + les additifs organiques (BEN , MONO, DI, TRI)	52
IV.5	Droites de Tafel de dépôt de zinc à partir du bain 1, bain 2 de zinc trivalent dans une solution de HCl à 30%	53
IV.6	Droites de Tafel de dépôt de zinc à partir du bain 1, bain 2 et (Bain 2+BEN+MONO), (Bain 2+BEN+DI) et (Bain 2+BEN+TRI) de zinc trivalent dans une solution de HCl à 30%	54
IV.7	Photos de microscopie optique avec un agrandissement de 50x de l'électrode d'acier avant le revêtement en zinc	55

Liste des tableaux

Numéro	Titre des tableaux	Pages
I.1	Les principaux facteurs de corrosion	4
II.1	Caractéristiques physico-chimiques du zinc	24
II.2	Composition du bain de zingage cyanuré à température ambiante	26
II.3	Suivi du zinc et de la soude de pénétration des dépôts aux faibles densités de courant	26
II.4	Composition usuelle d'un bain au chlorure	27
III.1	Propriétés des produits utilisés	28
III.2	Matériels utilisés	28
III.3	Composition chimique des aciers utilisés	30
III.4	Compositions des bains utilisés	31
IV.1	Conditions de travail des dépôts obtenus pour la détermination de la concentration de l' SDS	39
IV.2	Effet de la concentration de SDS sur la qualité de dépôt en fixant la densité de courant à 0.5A/dm ²	39
IV.3	Effet de la concentration de SDS sur la qualité de dépôt en fixant la densité de courant à 1.0A/dm ²	40
IV.4	Effet la concentration de SDS sur la qualité de dépôt en fixant la densité de courant à 1.5A/dm ²	40
IV.5	les formules développées dès les additifs utilisés dans les bains de électrolytique	41
IV.6	Conditions de travail des dépôts obtenus pour la détermination de la concentration des additifs organiques	42
IV.7	Effet de la concentration du BEN sur la qualité de dépôt (T=18°C ; i=1.5 A/dm ² ; t=10min)	42
IV.8	Effet de la concentration de l'additif MONO sur la qualité de dépôt (T=18°C ; i=1.5 A/dm ² ; t=10min)	43
IV.9	Effet de la concentration de l'additif DI sur la qualité de dépôt (T=18°C ; i=1.5 A/dm ² ; t=10min)	44
IV.10	Effet de la concentration de l'additif TRI sur la qualité de dépôt (T=18°C ; i=1.5 A/dm ² ; t=10min)	45

Liste des tableaux

IV.11	Effet de la composition 'BEN + MONO' avec [BEN]=0.1ml sur la qualité du dépôt	46
IV.12	Effet de la composition 'BEN + DI' avec [BEN]=0.1ml sur la qualité du dépôt	46
IV.13	Effet de la composition 'BEN + TRI' avec [BEN]=0.1ml sur la qualité du dépôt	46
IV.14	Effet de la composition 'BEN+ MONO' avec [BEN]=0.2ml sur la qualité du dépôt	47
IV.15	Effet de la composition 'BEN + DI' avec [BEN]=0.2ml sur la qualité du dépôt	47
IV.16	Effet de la composition 'BEN + TRI' avec [BEN]=0.2ml sur la qualité du dépôt	47
IV.17	Effet de la composition 'BEN + MONO' avec [BEN]=0.25ml sur la qualité du dépôt	48
IV.18	Effet de la composition 'BEN + DI' avec [BEN]=0.25ml sur la qualité du dépôt	48
IV.19	Effet de la composition 'BEN + TRI' avec [BEN]=0.2ml sur la qualité du dépôt	48
IV.20	Paramètres de corrosion des dépôts de zinc	55
IV.21	Photos des différents dépôts élaborés	56
IV.22	Photos de microscopie optique avec agrandissement de 50x	56

Liste des abréviations

Liste des abréviations

SDS : Dodécyl sulfate de sodium

BEN : Benzaldéhyde

MONO : Monoéthanolamine

DI : Diéthanolamine

TRI : Triéthanolamine



Introduction générale

Introduction générale

Les traitements de surface sont des procédés qui modifient les propriétés superficielles d'un matériau afin de le protéger contre la corrosion et pour le rendre apte à être sollicité dans un domaine ou un milieu donné en procurant à sa surface des nouvelles propriétés pouvant leur conférer une résistance, ainsi que l'utilisation d'un matériau moins cher, en améliorant localement ses propriétés de surface. Ces procédés sont nombreux et font intervenir des domaines très variés de la physique et de la chimie : électrochimie, métallurgie, mécanique, optique...etc. Il existe plusieurs types de traitement de surface parmi lesquelles on trouve le revêtement électrolytique. Cette dernière consiste à déposer un matériau différent ou de même nature sur un substrat par voie électrochimique comme le zingage le cuivrage, le nickelage et le chromage [1 – 3].

Depuis le milieu du siècle XIX, le zinc, électrodéposé aussi bien que déposé de bains très chauds (métaux fondus), a été utilisé longtemps comme revêtement de sacrifice, en spécial pour la protection des composants en acier. Le zingage électrolytique est appliqué pour résister d'abord à la corrosion avant toute considération esthétique ou fonctionnelle. Les premiers brevets pour l'électrodéposition du zinc ont apparus en 1850 et décrivent l'utilisation d'un bain de zingage acide mat et des bains de zingage cyanuriques en vue d'obtenir des dépôts brillants.

Au début du 20^{ème} siècle, les premiers électrolytes faisaient appel aux composés cyanurés, très efficaces mais redoutables pour l'environnement. Les premiers dépôts très brillants ne sont apparus qu'en 1966 avec l'invention des bains acides au chlorure de zinc et l'incorporation de cétones en agent de brillance. Dans les années 80, les bains alcalins au zincate ont progressivement remplacé les vieux bains cyanurés et dominé le marché par leurs excellentes aptitudes à l'anticorrosion. L'accélération de l'abandon des procédés cyanurés correspond aussi à l'imposition des Directives Européennes, qui a banni le chrome hexavalent dans les passivations du zinc (Directive 2000/53 relative aux véhicules hors d'usage ou VHU). Le dépôt de zinc alcalin sans cyanure contient peu de brillanceurs organiques et sa structure colonnaire permet une passivation épaisse plus protectrice...

Le procédé électrolytique présente plusieurs avantages : contrôle précis de l'épaisseur du dépôt, contrôle de la vitesse de dépôt, modification des conditions de dépôts par courant continu ou courant pulsé, dépôt réalisable à la température ambiante et dispositifs disponibles au laboratoire.

Introduction générale

Dans ce travail on se propose d'étudier expérimentalement de tels revêtements qui sont réalisés sur des pièces en acier et ce pour différentes conditions expérimentales (le bain électrolytique : sulfaté et chloruré, différentes intensités de courant électrolytique.)

Le but de ce travail étant de trouver les conditions optimales qui permettent d'obtenir des revêtements qui ont la plus grande résistance aux phénomènes de corrosion lorsqu'ils sont soumis à un environnement agressif. Pour cela plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées, le voltamétrie, test de corrosion,

Notre mémoire est composé de quatre chapitres.

Chapitre 1 : généralités sur la corrosion

Chapitre 2 : Electrodeposition des métaux

Chapitre 3 : Matériels et méthodes

Chapitre 4 : Résultats et discussion



Chapitre I :
Généralités sur la corrosion

I.1. Introduction

La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction physico-chimique avec leur environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal, souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques,.....)

Les moyens de lutte contre la corrosion sont multiples, la manière la plus commune d'empêcher un métal de se corroder ou retarder sa corrosion est d'appliquer un revêtement imperméable sur sa surface ; généralement par voie électrochimique.

Parmi les moyens de protection anticorrosion des aciers, la modification de l'interface métal-solution par élaboration d'un revêtement protecteur métallique ou organique, a souvent été et resté encore une solution retenue pour de nombreuses applications. Le choix d'un matériau protecteur dépend de ses propriétés physicochimiques et essentiellement de sa tenue à la corrosion. L'adhérence, l'uniformité, l'épaisseur et suivant le cas la porosité sont les caractéristiques les plus importantes d'un revêtement métallique .

I.2. Différents modes de corrosion

Les modes d'agressivité des matériaux métalliques sont regroupés en :

I.2.1. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (métal), et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux, apparaît un phénomène dit corrosion sèche en atmosphère oxydante à haute température. Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec une formation d'un produit de corrosion à sa surface même.

La corrosion purement chimique se produit sans formation du courant électrique [4].

I.2.2. Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. Elles consomment donc ces sulfates et les rejettent sous la forme réduite de sulfure, H_2S . La pollution locale du milieu corrosif en H_2S et son effet connu sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [5].

I.2.3. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est essentiellement l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique). Elle nécessite la présence d'un réducteur ; H₂O, H₂... Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire. Dans la corrosion électrochimique la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables [6].

Elles se produisent simultanément. La corrosion électrochimique peut être :

- Corrosion uniforme.
- Corrosion localisée.
- Corrosion par piqûres.
- Corrosion par cavernes.
- Corrosion intergranulaire.
- Corrosion sous contrainte.
- Corrosion par fatigue.
- Corrosion sélective.
- Corrosion atmosphérique.

I.3. Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux [7] résumés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Les principaux facteurs de corrosion.

Facteurs dépendant du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
- Concentration du réactif. - Teneur en oxygène. - pH du milieu. - Température. - Pression.	- Composition de l'alliage. - Procédés d'élaboration. - Impuretés. - Traitement thermique. - Traitement mécanique.	- Etat de surface. - Forme des pièces. - Emploi d'inhibiteur. - Procédés d'assemblage.	- Vieillessement. - Tensions mécaniques. - Modification des revêtements protecteurs.

I.4. Formes de corrosion

Les principes types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles : la corrosion uniforme et la corrosion localisée (Figure I.1).

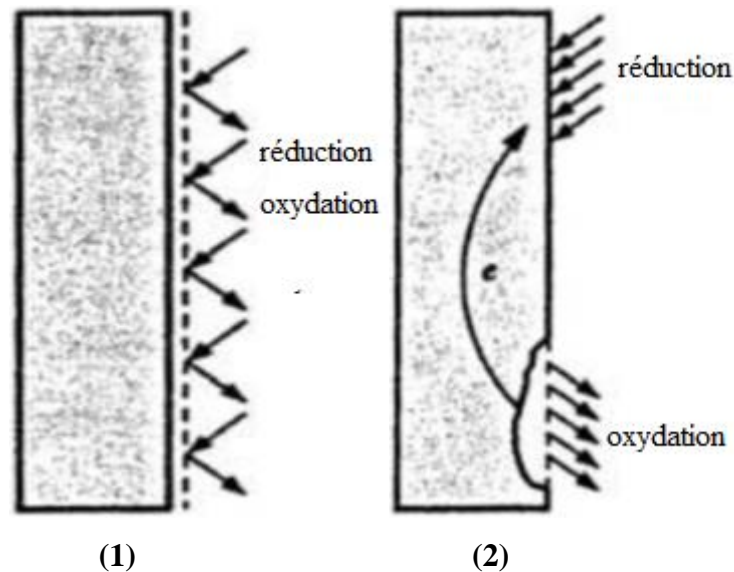


Figure I.1. Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal [8]

I.4.1. La corrosion uniforme

La corrosion uniforme se caractérise normalement par une réaction électrochimique qui poursuit uniformément sur toute la surface exposée. Autrement dit, c'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface et avec la même vitesse d'attaque. Cette attaque se trouve généralement sur les métaux exposés au milieu acide (Figure I.2).



Figure I.2. Corrosion uniforme [9]

I.4.2. La corrosion localisée

La corrosion localisée est basée sur le même principe comme la corrosion uniforme, bien que le potentiel d'entraînement peut être assurée par des mécanismes différents. Elle est caractérisée par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques. En outre, la

cathode peut être plus grande de plusieurs ordres de grandeur que l'anode, ce qui augmente considérablement la vitesse de corrosion de l'anode. Donc, ce type de corrosion se manifeste par une attaque localisée pouvant entraîner des dommages très importants (perforation de conduite), sans que le métal présente dans son ensemble une perte de poids significative [10].

I.4.2.1. La corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie (Figure I.3) [7].



Figure I.3. La corrosion galvanique [9]

I.4.2.2. La corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse qui est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage (Figure I.4) [11].



Figure I.4. La corrosion caverneuse [9]

I.4.2.3. La corrosion par piqûres

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu

aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment les chlorures Cl^- .

La quantité de métal corrodé est très faible, elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface. On distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûres, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation (Figure I.5) [12].

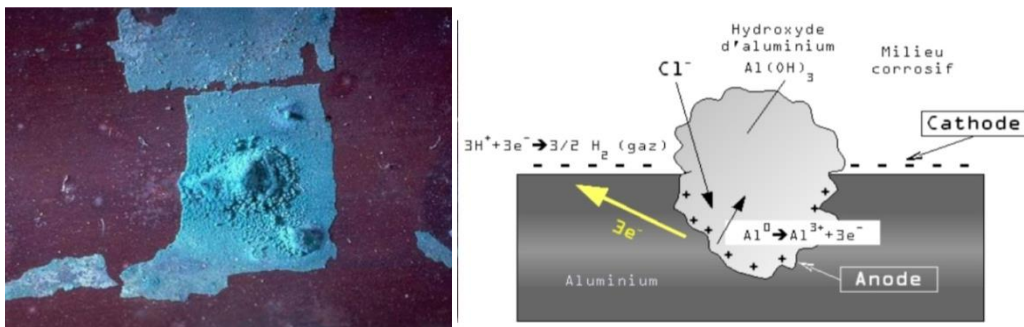


Figure I.5. La corrosion par piqûres de l'aluminium [11]

I.4.2.4. La corrosion inter-granulaire

La corrosion inter-granulaire est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique (Figure I.6) [14].



Figure I.6. La corrosion inter-granulaire [9]

I.4.2.5. La corrosion sélective

La corrosion sélective est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse (Figure I.7) [7].



Figure I.7. La corrosion sélective [7]

I.4.2.6. La corrosion érosion

On rencontre le phénomène de l'érosion principalement dans les conduites de gaz. Ce phénomène est dû au déplacement des particules solides, sable et produits de corrosion à la vitesse du gaz, qui « rabotent » la surface interne de la conduite provoquant une réduction de l'épaisseur. Le phénomène de l'érosion est particulièrement intense au niveau des coudes à faible rayon de courbure (Figure I.8) [10].



Figure I.8. La corrosion érosion [9]

I.4.2.7. La corrosion sous contrainte (stress corrosion)

Cette forme est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique (Figure I.9) [11].



Figure I.9. La corrosion sous contrainte [9]

I.5. Protection par revêtements

I.5.1. Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques.

I.5.1.1. Revêtements cathodique (ou noble)

Le métal à protéger est moins noble que le revêtement. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de zinc sur l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile qui se forme peut conduire à la perforation rapide du métal de base, celui-ci corrode localement et joue un rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doit donc contenir aucun défaut (Figure I.11) [15]

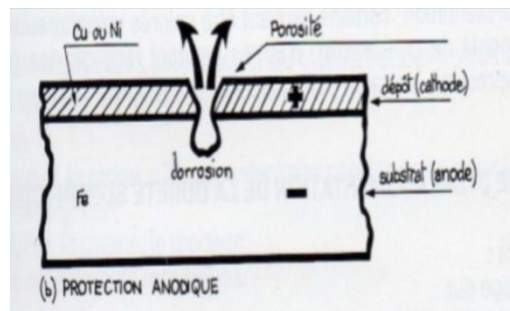


Figure I.10. Revêtement cathodique [16]

I.5.1.2. Revêtements anodique (ou sacrificiels)

Le substrat est plus noble que le revêtement. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). Le phénomène s'inverse, le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat cathode reste protégé. Dans ce cas, la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur ce qui implique très souvent l'augmentation de l'épaisseur du revêtement [15].

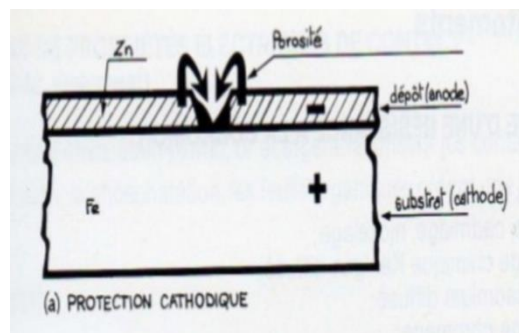


Figure I.11. Revêtements anodique [16]

I.5.2. Revêtements non métalliques**I.5.2.1. Revêtements organiques**

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le métal et le milieu électrolytique.

Ils sont classés en trois familles :

- Les revêtements en bitume (protection des structures enterrées).
- Les revêtements polymériques.
- Les peintures et vernis [17].

I.5.2.2. Revêtements inorganiques

On distingue deux types de revêtements inorganiques non métalliques [18] :

- Les couches de conversion : sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi, elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat, on cite par exemple l'anodisation, qui est souvent pratiquée sur l'aluminium. Son principe de base consiste à renforcer le film d'oxyde naturel par une oxydation anodique.
- Les couches étrangères au substrat, exemple : revêtement à base de ciment en génie civil.

I.6. Contrôle des revêtements**I.6.1. Epaisseur**

Les épaisseurs des dépôts de zinc électrolytique comme l'ensemble des revêtements de surface peuvent être mesurées par deux méthodes :

- Méthodes destructives : coupe micrographique, dissolution chimique ou anodique avec dosage du métal ou mesure du temps de dissolution,
- Méthodes non destructives : méthode magnétique et courants de Foucault, spectrométrie de rayons X et rétrodiffusion de rayonnement BETA [19].

I.6.2. Corrodabilité

Le contrôle de la résistance à la corrosion est significatif uniquement pour la protection cathodique, c.à.d. c'est le revêtement qui subit la corrosion en se sacrifiant pour le substrat [19].

I.6.3. Adhérence

Ces essais peuvent être réalisés à l'aide d'un scratch-test, ou un stylo dont la pointe en diamant est appliquée normalement à la surface de l'échantillon tout en augmentant

progressivement la charge et fin à l'aide d'un palpeur mécanique (Perthmètre- S10 D) mahr, avec échelle 5 µm et une course de 5mm en va tracer les graphes (spectre) de la surface et la profondeur de la marche.

Les résultats peuvent être donnés sous forme de courbe ou de diagramme d'adhérence [20].

I.7. Préparation des surface

La préparation des surfaces est destinée principalement à mettre en condition de réception la couche superficielle du solide. Le but le plus important de cette opération est d'éliminer de la surface tous les corps étrangers qui peinent la recouvrir et aussi dissoudre ou/et détacher les composés chimiques présents.

L'idéal d'une bonne préparation est de permettre un contact aussi intime que possible entre la surface à recouvrir et le revêtement à exécuter, ou de conduire à une surface suffisamment active chimiquement pour faciliter la réaction [21].

Les techniques mises en œuvre, en préparation de surface sont :

I.7.1. Polissage mécanique

Le polissage mécanique est utilisé soit comme « prétraitement », pour éliminer les imperfections géométriques de la surface (rugosité), soit en finition pour lui conférer un aspect ou un « brillant » particulier. Il se réalise en plusieurs étapes successives : tout d'abord avec un abrasif grossier (par exemple carbure de silicium) de granulométrie décroissante, puis avec un abrasif fin (alumine en suspension aqueuse, pâte diamantée...), il se pratique avec des meules, des brosses, des tampons ou sur bandes abrasives, sur feutres ou sur tissus. Le polissage « en vrac », au tonneau, est très utilisé pour des charges constituées de très nombreuses petites pièces [22].

I.7.2. Dégraissage

Cette technique est évidemment utilisée pour éliminer les corps gras, graisses animales et végétales saponifiables ou huile minérale non grasse qui souillent la surface. Très et « trop » souvent, c'est la seule méthode de traitement de la surface avant tout revêtement, Le dégraissage peut être soit chimique, soit électrolytique [23].

➤ Dégraissage chimique

Il est très souvent utilisé, pour qu'il s'avère efficace, il doit être parfaitement adapté au matériau à dégraisser, car son rôle n'est pas uniquement de nettoyer la surface, mais aussi de la conditionner au traitement ultérieur. Les produits dégraissant couramment utilisés peuvent être classés en deux catégories. D'une part, les dégraissants à base de solvants

organiques (trichloréthylène, perchloréthylène, benzène...) qui assurent un pré-dégraissage de la surface par solubilisation des matières grasses, plus spécialement les huiles minérales non saponifiables. D'autre part, des solutions alcalines de pH 7 à 14 (soude, carbonate de soude) qui enlèvent la salissure (graisses animales saponifiables) suivant un processus plus complexe. Le choix du dégraissant dépend essentiellement de la nature de la salissure et du matériau. Après un dégraissage, il faut éliminer tous les produits formés lors des réactions. Cette étape est très importante, car il n'est pas toujours facile d'éliminer ces produits comme par exemple les composés colloïdaux hydrophiles. Aussi, les conséquences d'un mauvais dégraissage peuvent être plus catastrophiques que celles de la pollution initiale [23].

➤ **Dégraissage électrochimique**

La surface à traiter est reliée à la cathode d'une cuve d'électrolyse. L'anode est en acier l'ensemble baigne dans un bain de soude à 20 g/l. On fait passer le courant pendant 2 à 3 minutes, l'hydrogène qui se dégage au niveau de la pièce facilite le décollement des molécules grasses [21].

I.7.3. Décapage

C'est une opération destinée à éliminer les couches d'oxydes qui couvrent une surface métallique. Ces dernières ne confèrent pas au métal à déposer une bonne adhérence sur la surface à protéger, ce qui nécessite leur élimination totale par décapage chimique avant de passer aux opérations de galvanisation. On utilise souvent l'acide chlorhydrique à température ambiante. Le procédé est simple mais lent sur acier fortement calaminé. C'est pourquoi on recommande l'utilisation de l'acide sulfurique chauffé à 75 - 80 °C car il permet l'élimination de la calamine et par conséquent diminue considérablement le temps de décapage [21].

I.7.4. Polissage électrochimique

Pour le polissage électrochimique, la pièce constitue l'anode et les paramètres opératoires (composition de l'électrolyte, température et agitation du bain, conditions et durée de polarisation,...) sont choisis pour conduire à une dissolution préférentielle des aspérités et donc à une surface plane, sans ondulation, il convient de signaler que les procédés de polissage, tout particulièrement le polissage mécanique « perturbent » la surface et peuvent induire des transformations structurales ou des modifications mécaniques locales. Une restauration physico-chimique, par un traitement thermique, est parfois nécessaire pour diminuer par exemple le niveau de contraintes en surface [22].

I.8. Rôle de Préparation de la surface

Les préparations de surface permettent de :

- Améliorer l'aspect externe (rugosé, brillance, couleur..).
- Améliorer et de modifier les propriétés mécaniques et physiques (conductibilité électrique, usure, frottement...).
- Augmenter la durée de vie et la friabilité d'un produit.



Chapitre II :
Electrodéposition des métaux

II.1. Généralités sur l'électrodéposition

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. La figure II.1 présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs, Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre [24].

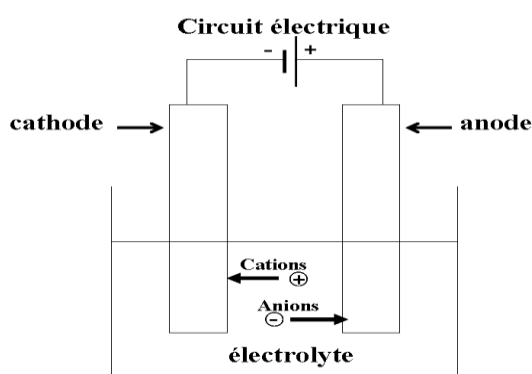


Figure II.1. Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse

II. 2. Principe de l'électrodéposition

Le principe de l'électrodéposition est basé sur une électrolyse, il s'agit de réactions redox qui ne sont pas entretenues, mais qui sont déclenchées par une source de courant externe. La cathode et le bain d'électrolyse constituent la plupart du temps, l'élément critique de la cellule, il contient le sel métallique approprié. Le plus souvent, le métal qui doit précipiter est présent sous la forme d'un complexe. En effet, des complexes métalliques manifestent une solubilité et une stabilité supérieure à celles des sulfates, des chlorures ou d'autres sels. Tout l'art d'obtenir un bain approprié réside dans le fait d'ajouter des additifs qui sont très souvent de nature organique, et qui ne sont présents qu'en faibles concentrations. Néanmoins, ces additifs confèrent en définitif à la couche déposée des propriétés déterminées importantes [25].

II. 2.1. Loi de Faraday

Cette méthode consiste en une dissolution électrolytique, localisée, du revêtement métallique avec mesure de la quantité d'électricité nécessaire à la dissolution (norme NFA91-111).

La masse du revêtement mise en solution par électrolyse est donnée par la loi de Faraday :

$$m = \frac{M.I.t}{F.n} \quad (\text{II.1})$$

Avec

$$m = e.s.\rho$$

- ❖ ρ : masse volumique(g/cm³)
- ❖ s : surface du substrat(cm²),
- ❖ M : masse molaire (g/mol)
- ❖ F : constante de Faraday
- ❖ n : valence du métal
- ❖ I : courant d'électrolyse(A)
- ❖ t : temps d'électrolyse(s)
- ❖ e : épaisseur du revêtement (cm)

Alors, l'épaisseur (e) du dépôt est donnée par la formule suivante

$$e = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n\rho} \cdot \frac{I}{S} \cdot t \quad (\text{II.2})$$

M , n , ρ sont des paramètres qui dépendent du matériau [26].

II. 2.2. Relation de Nernst (potentiel de Nernst)

Tout système électrochimique est composé d'une ou plusieurs interfaces séparant deux phases, l'électrode, un conducteur électronique et l'électrolyte, un conducteur ionique.

Pour un couple oxydant/réducteur (symbolisé par Ox/Red), la réaction d'échange électronique dite d'oxydo-réduction est présentée par l'équilibre :



Où :

Ox: la forme oxydée ayant le nombre d'oxydation le plus faible, elle capte les électrons au cours de la réaction de réduction.

Red: la forme réduite ayant le nombre d'oxydation le moins faible, elle perd les électrons au cours de la réaction d'oxydation.

Le potentiel E de la solution est défini et calculable par la loi de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln[a]_{ox}/a_{red} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

- ❖ E° : potentiel normal (thermodynamique) caractéristique du système.
- ❖ F : constante de Faraday.
- ❖ n : nombre d'électrons échangés .
- ❖ R : constante des gaz parfaits
- ❖ T : température absolue
- ❖ a_{ox} et a_{Red} : activités des espèces Ox et Red en solution [27].

II. 3. Mécanisme de l'électrodéposition

L'obtention des dépôts métalliques simples ou alliés s'effectue après imposition d'un potentiel entre les électrodes ou un courant électrique dans une cellule contenant un électrolyte renfermant des ions métalliques sous forme de complexes. Les réactions électrochimiques d'oxydoréduction qui ont lieu entre la surface des électrodes et les espèces ioniques se trouvant au milieu de la solution peuvent se dérouler en plusieurs étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation [24].

II. 3. 1. Le transfert de masse

Le transfert de matière se fait à travers l'électrolyte vers la double couche de l'électrode, 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.

II. 3. 2. Le transfert de charge

Le transfert de charge est un processus qui se produit à l'interface électrode /solution dans une zone très proche de l'électrode appelée double couche électrochimique. Il peut se décomposer en plusieurs étapes :

- Adsorption de l'ion solvaté sur la surface de l'électrode.
 - Désolvatation de l'ion, c'est-à-dire perte de la gaine de solvatation.
 - Diffusion et fixation de l'ion solvate et adsorbé (adion) sur un défaut de site de la surface de l'électrode (Figure II.2).
-

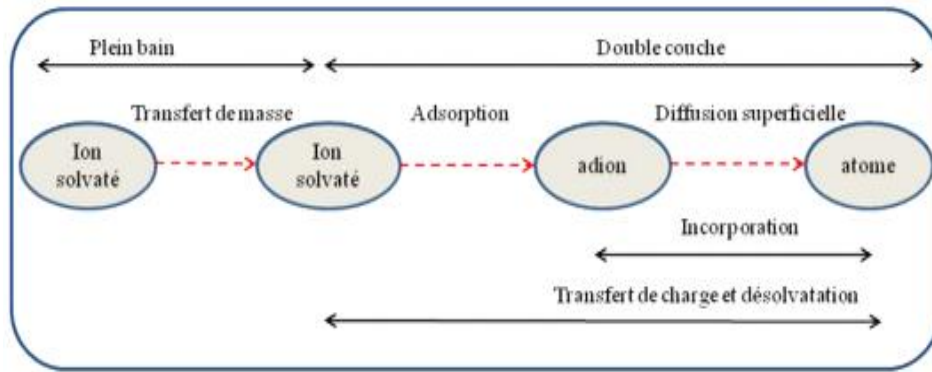


Figure II.2. Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse

II. 3. 3. La cristallisation [28]

Le processus de cristallisation se produit sur la surface de l'électrode en trois étapes

- Incorporation des ions adsorbés dans le réseau métallique (Figure II.3).
- Formation de cristaux à partir de germes produits sur la surface (nucléation).
- Grossissement cristallin de ces germes par addition de nouveaux atomes de métal.

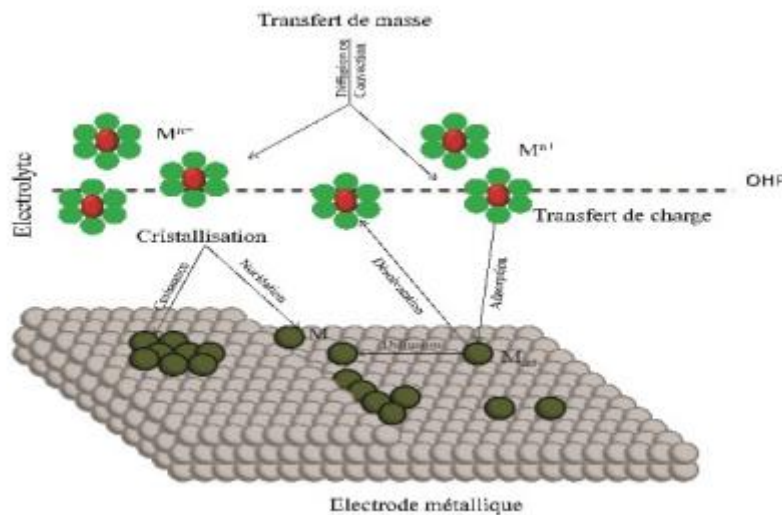


Figure II.3. Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrode étrangère

II.4. Cinétique de l'électrodéposition

Le paramètre mesurable qui détermine la vitesse de l'électrodéposition est la densité du courant cathodique. La relation qui lie la densité de courant au potentiel de l'électrode permet

d'obtenir des informations sur les mécanismes réactionnels. Chacune des étapes du processus d'électrodéposition possède sa propre cinétique et suivant le système considéré peut devenir limitant le ralentissement de la cinétique d'une réaction électrochimique se traduit par la présence d'une surtension, qui est d'autant plus grande que la cinétique est ralentie. La surtension totale peut être considérée comme la somme des surtensions associées à chaque étape de la réaction d'électrodéposition [29].

II.5. Avantages et inconvénients de l'électrodéposition

II.5.1. Avantages de l'électrodéposition

La technique de dépôt par voie électrochimique offre plusieurs avantages par rapport à d'autres techniques de dépôt :

- La voie électrolytique est de plus en plus, à cause de sa grande souplesse ainsi elle est moins coûteuse, moins destructive et présente l'avantage de pouvoir contrôler la structure et l'épaisseur des dépôts en modifiant plusieurs paramètres tels que la densité de courant, le potentiel, le temps de dépôt, la composition du bain, de plus elle permet de travailler à des températures ordinaires [30].
- Pour la réalisation de certaines nano-structures, l'électrodéposition s'avère plus adéquate et moins onéreuse que les techniques physico-chimiques faisant appel à des vides poussés.
- Elle peut être pilotée par ordinateur rendant le contrôle du temps de dépôt et du potentiel appliqué plus facile.
- Elle peut aussi permettre de préparer des multicouches de bonne qualité structurale [31].

II.5.2. Inconvénients de l'électrodéposition

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

- Les tensions internes inter-cristallines.
 - La distribution non uniforme du métal.
 - La faible vitesse de déposition [32].
-

II.6. Paramètres influençant l'électrodéposition

II.6.1. Nature du métal à déposer

La structure d'un dépôt dépend du métal et des conditions d'électrolyse. Andropov [33] classe les métaux en trois groupes suivant leur structure, leur attitude à donner des dépôts plus au moins fin :

- Les premiers correspondent aux métaux ayant une tendance marquée à donner des dépôts grossiers : Ag, Pb, Sn...etc.
- Les seconds correspondent aux métaux qui conduisent à une structure grossière, mais compacte : Cu, Zn, Cd...etc.
- Le troisième groupe est celui des métaux qui donnent des dépôts très fines, lisses, semi brillants : Fe, Co, Ni...etc.

II.6.2. Concentration de l'électrolyte

En général, une augmentation de la concentration conduit à une meilleure micro-cristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorures stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Cependant, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [34].

II.6.3. Le pH

La stabilité du pH dans le bain électrolytique joue un rôle très important, alors que sa diminution ou son augmentation se répercute sur la qualité du dépôt. La diminution du pH entraîne une diminution de l'efficacité du courant tandis que son augmentation conduit à un dépôt matou un dépôt de sels d'hydroxyde sur la cathode [35].

II.6.4. Densité de courant

C'est le nombre d'ampères qui traverse l'unité de surface active de l'anode. C'est donc l'intensité de courant par unité de surface :

$$i = I/S \quad (\text{II.4})$$

Avec :

- i : densité de courant (A/dm^2).
 - I : intensité de courant (A).
-

- S : surface active de l'anode (dm^2), c'est la surface commune de contact entre l'anode et la pièce à revêtir (la cathode) [25].

La distribution du courant dans une cellule électrochimique dépend, principalement, des facteurs suivants :

- Géométrie d'électrolyseur.
- La conductivité du bain.
- Cinétique des réactions : surtension d'activation, surtension de concentration.
- La polarisation de concentration (déterminer par le phénomène de transport, diffusion et de convection).

II.6.5. Agitation

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier [34].

L'agitation du bain a pour de but [35].

- Provoquer le départ des bulles de gaz qui se forment sur le dépôt.
- Augmenter l'intensité limite anodique ou cathodique dans le bain.

II.6.6. Température

Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi : cela accélère le processus de micro-cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [33].

II.6.7. Additifs

Les bains électrolytiques contiennent généralement, outre les espèces métalliques à réduire et les sels minéraux, des additifs constitués de mélange de substances organiques ou inorganiques. Malgré leurs faibles concentrations dans les bains, le rôle des additifs est déterminant. En général les additifs interviennent en favorisant ou en bloquant la réduction des espèces électroactives. Ils permettent de maîtriser le procédé d'électrodéposition (régulation de l'électrodéposition) et donc la qualité du dépôt (contrôle des propriétés comme la structure, la dureté, la ductilité, la brillance). Donc ce sont des composés ajoutés pour améliorer les propriétés finales des dépôts ou pour avoir des propriétés nouvelles [36].

II.6.7.1. Additif organiques

Les bains électrolytiques contiennent généralement, outre les espèces métalliques à réduire et les sels minéraux, des additifs constitués de mélange de substances organiques. Malgré leurs faibles concentrations dans les bains, le rôle des additifs est déterminant. En général les additifs interviennent en favorisant ou en bloquant la réduction des espèces électroactives. Ils permettent de maîtriser le procédé d'électrodéposition (régulation de l'électrodéposition) et donc la qualité du dépôt (contrôle des propriétés physiques comme la structure, la dureté, la ductilité, la brillance, ct). Donc ce sont des ajoutées pour améliorer les propriétés finales des dépôts ou pour avoir des propriétés nouvelles [37].

II.6.7.2. Types d'additifs

Actuellement, dans l'industrie, ils utilisent trois types d'agents d'additions : mouillants, niveleurs et brillanters, etc.

➤ Mouillants

Ce sont des agents tensioactifs utilisés comme additifs permettant de modifier la tension superficielle de la cathode ou bien de nettoyer la surface de la cathode en enlevant les espèces bloquantes (espèces contaminants organiques, bulles de H₂). Dans le cas où l'additif permet l'évacuation des bulles de gaz, les risques de piqûration et d'incorporation de l'hydrogène sont diminués, ceci permet d'améliorer les propriétés mécaniques du dépôt. Le laurylsulfate de sodium (Dodécyl sulfate de sodium) ou l'acide polyfluorosulfonique peuvent être utilisés à cet effet [38].

➤ Niveleurs

L'élimination des irrégularités de surface est l'un des effets macroscopiques intéressants apportés par ces additifs, qui permettent d'inhiber certains sites présents à la surface de la cathode. On appelle cet effet ; effet nivelant. Ainsi la vitesse de cristallisation augmente dans les trous (surface concave) et diminue sur les bosses (surface convexe). Il s'ensuit alors un certains nivellements du dépôt [39].

Ce mécanisme est illustré par la figure II.4.

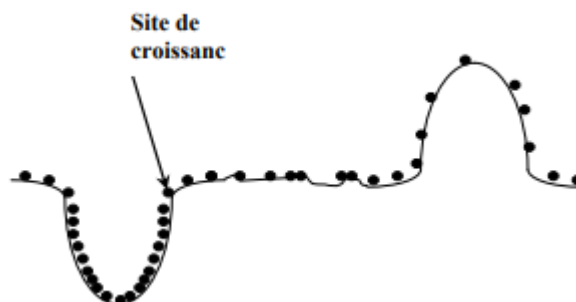


Figure II.4. Effet nivelant des additifs [38]

➤ Brillanteurs

La brillance d'un dépôt électrolytique est l'une de ces qualités les plus importantes, en particulier quand il s'agit de revêtements décoratifs et elle représente l'une des fonctions primordiales des additifs organiques. La plupart des additifs se manifestent par une interaction avec la surface cathodique (adsorption). Surtout pour les métaux de transition, pour lesquels les composés actifs sont presque toujours des molécules organiques insaturées. Ces composés organiques qui sont incorporées aux bains d'électrolyte, modifient les caractéristiques physiques et chimiques des dépôts, il existe deux types de brillanteurs :

- **Les brillanteurs primaires** : Ils procurent une semi-brillance variable selon l'état du substrat et favorisent parfois une action ductile; et ont parfois un effet nivelant. Leur principal intérêt est de permettre aux brillanteurs secondaires d'agir dans une gamme étendue de densités de courants, sans provoquer de contraintes internes excessives tel quelle saccharine, Ils contiennent le groupement $=C-SO_4$ etc. [40] (donner les différentes fonctions).
- **Les brillanteurs secondaires** : Ils sont responsables de la vraie brillance. C'est -à-dire, celle qui se conserve, ou augmente avec l'épaisseur du dépôt ; produisent des dépôts parfaitement lisses mais ils fragilisent les dépôts et augmentent les tensions internes. Les composés qui jouent ce rôle, possèdent des groupements fonctionnels dans leur structure tels que $C=O$, $C=C$, $C\equiv C$, $C-OH$, $C=C-C-O$, $C=N$, $C\equiv N$, $N=N$, $N-C=S$ et $-(CH_2-CH_2-O-)$ tel que le butanediol, la coumarine et la thiourée, etc [41].

II.7. Electrodeposition de zinc

Le potentiel d'équilibre de zinc vaut $E_{eq} = -0.76 + \frac{RT}{nF} \log ([Zn^{2+}])$. Diagramme de Pourbaix du système Zn-H₂O à 25°C est donné par la figure (II.4).

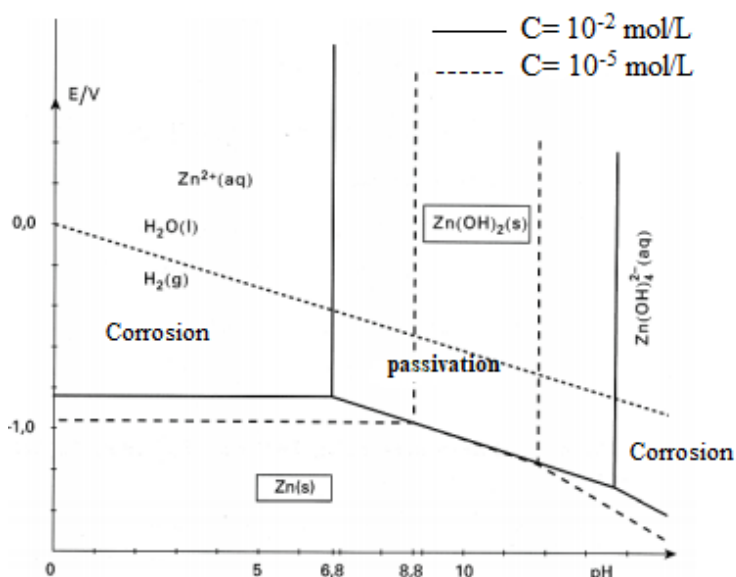


Figure II.5. Diagramme de Pourbaix du système Zn-H₂O

Selon ce diagramme le zinc est un métal non noble, n'ayant aucun domaine de stabilité commun avec celui de l'eau, Thermodynamiquement instable en présence d'eau et des solutions aqueuses, il tend à se dissoudre avec dégagement d'hydrogène dans les solutions acides ou neutres, ou fortement alcalines.

II.7.1. Caractéristiques physico-chimiques du zinc

Le zinc est un métal de couleur bleu-gris, moyennement réactif. Il s'allie par voie thermique avec de nombreux métaux : fer, cuivre, cobalt, nickel...etc. Alors que par la voie électrolytique, le nombre de métaux et d'alliage et leurs applications sont considérablement plus restreints : cobalt, fer, étain, manganèse et nickel [42].

Le zinc est une ressource non renouvelable. Les principales caractéristiques physico-chimiques du zinc sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques du zinc

Symbole	Zn	-
Masse atomique	65.40	(u)
Potentiel standard	-0.76	V
Isotopes stables	6	-
Masse volumique	7,134 (25 °C)	(g /cm ³)
Température de fusion	419.5	(°C)
Température d'ébullition	907	(°C)
Conductivité thermique	110.9	(w .m ⁻¹ .K ⁻¹)
Capacité thermique massique entre 20 et 100C ⁰	397.6	(J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹)
Conductivité électrique	16,6×10 ⁶	S.m ⁻¹
Énergie de fusion	7.322	kJ·mol ⁻¹
Structure cristalline	Hexagonal compact	-
État(s) d'oxydation	2	-
Rayon atomique	135	pm (142 pm)
Dureté	2.5	Mohs
Tension superficielle (zinc liquide)	7.58	(mN /cm)
Conductivité thermique	113	W.m ⁻¹ .K ⁻¹

Le zinc est un métal dont l'utilisation est largement répandue dans le domaine de traitements de surface. Les raisons principales de son utilisation en tant que revêtement sur l'acier sont :

- La bonne résistance à la corrosion atmosphérique qui résulte de la formation superficielle d'une pellicule insoluble de produits provenant des réactions du zinc avec les éléments environnants tels que l'eau, l'oxygène, le dioxyde de carbone, les chlorures : hydrocarbonate de zinc, chlorure basique de zinc, etc.
- La protection cathodique qu'il assure à l'acier dans le cas de présence ou d'apparition de discontinuités dans le revêtement.

- L'aspect décoratif et attrayant que donne aux pièces le zingage électrolytique brillant.

II.7.2. Caractéristiques électrochimiques

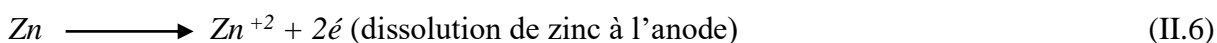
Au point de vue électrochimique, le zinc est réducteur vis-à-vis de la plupart des métaux sauf de l'aluminium et du magnésium. Par rapport au fer ($E_{Fe}^0 = -0,44$ V), il présente un potentiel normal inférieur ($E_{Zn} = -0,76$ V) par rapport à l'électrode normale à hydrogène, d'où ses emplois pour la protection des métaux ferreux contre la corrosion [43, 42].

II.7.3. Electrolytes de zinc

Les revêtements métalliques constituent l'un des moyens de la protection anti-corrosion. Plusieurs possibilités sont offertes pour les réaliser, parmi lesquelles la voie électrochimique partir d'une phase aqueuse, sous ses deux variantes essentielles l'électrolyte pour élaborer les revêtements électrolytiques, le dépôt chimique. Dans les deux cas, on cherche à provoquer une réaction de réduction. Le procédé de dépôt électrolytique, le caractère et les propriétés du dépôt dépendent en grande partie de la nature d'anion du sel utilisé comme électrolyte. Ces effets sont liés au changement de l'activité du cation du métal déposé (le pôle négatif), de la formation des complexes entre le cation et l'anion utilisés. Les bains d'électrodéposition utilisés par la préparation des compositions anioniques avec une concentration optimale de la composition du bain seront utilisés pour réussir la déposition de la poudre du zinc [43, 41].

II.7.4. Réactions aux électrodes

Les sels simples fournissent une haute activité en cations Zn^{+2} puisqu'ils sont entièrement dissociés. L'anode et la cathode sont alors le siège de réactions de la dissolution et de formation d'un dépôt :



II.7.5. Bains de zingage

Les électrolytes de zingage se répartissent en deux types : alcalins ou acides.

II.7.5.1. Bains alcalins

- **Alcalins cyanurés** : ils contiennent du zinc, du cyanure de sodium et de l'hydroxyde de sodium (soude). Le zinc est soluble sous forme de $Na_2Zn(CN)_4$ mais aussi sous forme zincate $Na_2Zn(OH)_4$. L'entretien consiste au contrôle régulier de la teneur en Zn, en NaOH et en NaCN. Le ratio NaCN/Zn peut varier de 2 à 3 en fonction de la température du bain. La composition de cet électrolyte est donnée dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Composition du bain de zingage cyanuré à température ambiante

Composition des électrolytes			
	Zinc	Hydroxyde de sodium	Cyanure de sodium
Faible cyanure	6-10 g/l	75-90 g/l	10-20 g/l
Moyen cyanure	15-20 g/l	75-90 g/l	25-45 g/l
Haut cyanure	25-35 g/l	75-90 g/l	80-100 g/l

Les brillanters disponibles dans le commerce utilisent des affineurs de grain aminés et du nicotinate de benzyle. À cause des risques importants d'hygiène et sécurité que font courir les bains cyanurés, ces électrolytes sont remplacés par les bains alcalins sans cyanure [44].

- **Alcalins sans cyanures** : ils sont constitués de zinc et de soude. Les affineurs de grain sont les mêmes que ceux des procédés cyanurés mais ils contiennent aussi des ammoniums quaternaires capables de réduire les différences d'épaisseur entre les zones de densités de courant différentes. Le contrôle s'effectue par le suivi rigoureux de la concentration du zinc et de la soude selon le tableau (II.3) ci-dessous. Une forte teneur en zinc privilégie le rendement faradique mais diminue le pouvoir [45].

Tableau II.3 : Suivi du zinc et de la soude de pénétration des dépôts aux faibles densités de courant

Composition des électrolytes		
	Zinc	Soude
Meilleure distribution métallique	6-14 g/l	120 g/l
Meilleure productivité	14-25 g/l	120 g/l

II.7.5.2. Bains acides

Bains à très haute vitesse : ils sont réservés au traitement en continu de fil, de feuillard ou de tube. Le substrat défile à très haute vitesse jusqu'à 200 m/min et impose des temps de zingage particulièrement courts. Les bains sont composés de sulfate ou de chlorure de zinc jusqu'aux limites de solubilité. Une addition d'acide borique pour les faibles concentrations permet de limiter la brûlure aux fortes densités de courant et joue un effet tampon sur le pH. Ils contiennent peu d'affineurs de grains dont la saccharine de sodium.

Bains traditionnels au chlorures : ce sont les plus répandus. D'abord lancés avec des bases ammonium, ces procédés ont évolué avec des bases potassium en Occident principalement à cause de la contamination des eaux usées. Ils contiennent du chlorure de zinc, du chlorure d'ammonium ou de potassium et de l'acide borique pour les bains potassiques. La teneur en zinc dépend du degré de productivité recherchée en traitement en vrac ou à l'attache. Elle varie en général de 20 g/l à 50 g/l. Le pH est de 4,8. Le tableau II.4 donne la composition usuelle d'un bain au chlorure.

Tableau II.4 : Composition usuelle d'un bain au chlorure

Paramètres	Teneur en gramme/litre
Zinc	40 g/l
Chlorure total	125 g/l
Chlorure de zinc anhydre	80 g/l
Chlorure de potassium	180 g/l
Acide borique	25 g/l

Les affineurs de grains sont des cétones ou des aldéhydes peu solubles. Il faut les solubiliser dans des solvants alcooliques ou mieux avec des tensioactifs hydrotropes. Ces molécules sont co-déposées avec le zinc et génèrent une brillance très élevée mais gênent la passivation et réduisent le pouvoir protecteur du zinc [3].



Chapitre III :
Matériels et méthodes

III.1. Elaboration des dépôts

III.1.1. Produits chimiques

Les produits utilisés pour la préparation des différents bains de traitements ainsi que leurs propriétés sont résumées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Propriétés des produits utilisés

Nom du produit	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)
Sulfate de zinc	ZnSO ₄	161.44
Chlorure de zinc	ZnCl ₂	136.29
Acide borique	H ₃ BO ₃	61.833
Dodécyl sulfate de sodium	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	288.372
Benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	106.1219
Monoéthanolamine	C ₂ H ₇ NO	61.08
Diéthanolamine	C ₄ H ₁₁ NO ₂	105.1356
Triéthanolamine	C ₆ H ₁₅ NO ₃	149.1882

III.1.2. Matériels et électrodes utilisés

III.1.2.1. Matériels

Le matériel utilisé pour l'électrodéposition est donné dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Matériels utilisés

Matériel	Type – Modèle
Générateur de courant	SINGLE OUTPUT ADJUSTABLE DC POWER SUPPLY (MCP)
Agitateur magnétique	Nahita 690/5
Balance électronique	Nahita
Thermomètre	HANNA HI9955502
pH-mètre	HANNA HI2210
Conductimètre	HANNA EC 215

III.1.2.2. Electrodes utilisés

III.1.2.2.1. Anodes

Comme substrat, nous avons utilisé une électrode de zinc de forme cylindrique (Figure III.1).



Figure III.1. Substrat de zinc.

III.1.2.2.2. Cathodes

Nous avons utilisé des plaques d'acier sous forme rectangulaire (figure III.3). La composition chimique en pourcentage massique est donnée dans le tableau III.3.

Pour cette opération utiliser Spectromètre d'émission optique modèle L'ARL 3460 est un analyseur de thermo-métaux en trois configurations. Ce matériau est adapté aux besoins des entreprises de transformation des métaux et des fonderies, étant compatible avec des matériaux tels que l'aluminium, l'acier et la fonte (Figure III.2).

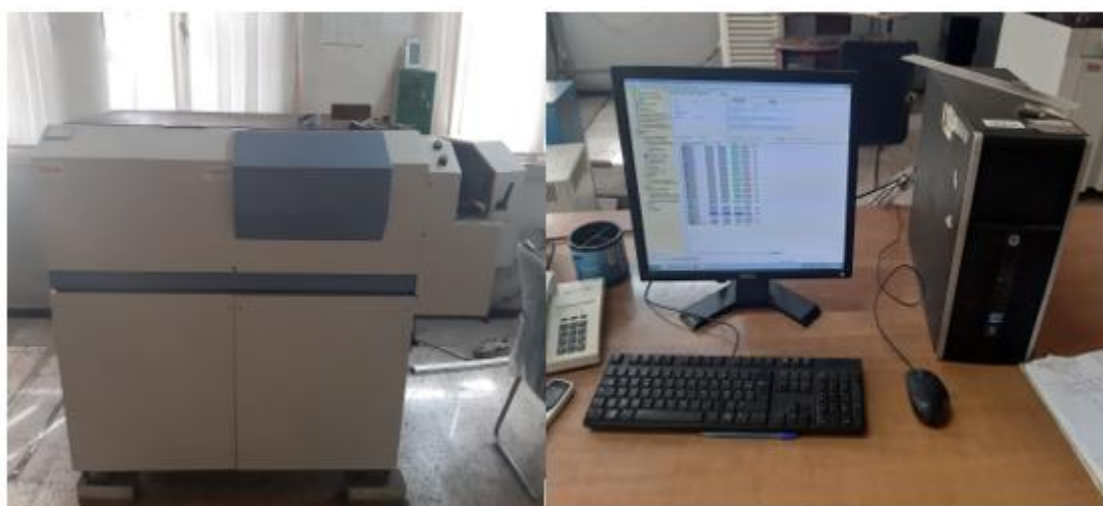


Figure III.2. Photo d'appareil utilisé pour déterminer la composition d'acier

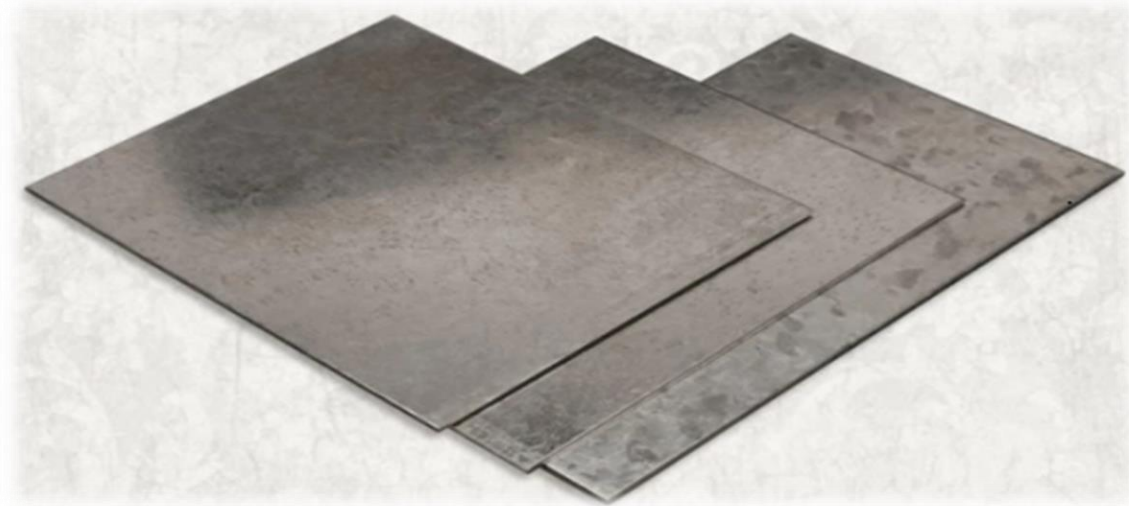


Figure III.3. Plaques d'acier

Tableau III.3 : Composition chimique des aciers utilisés.

Elément	Unités %	Elément	Unités %
C2	0.0508	Mo	0.00237
Mn	0.40108	V	0.00168
Si	0.01663	Sn	0.00102
P1	0.0145	B	0.0028
S	0.00597	W	0.00196
Cu5	0.0254	Alsol	0.0451
Al7	0.0429	Aloxy	0.000
Ti	0.0059	FE	99.3663
Nb	0.00113	Ceq	0.117
Ni	0.00732	N	0.04478
Cr	0.01408	Ta	0.00161

III.1.3. Préparation des échantillons

Les plaquettes d'acier, que nous avons exploitées comme substrat de dépôt, ont été polies à l'aide d'une polisseuse, en utilisant du papier abrasif à différentes granulométries (80, 180, 1000, 1200, 2500), puis elles sont rincées à l'eau distillée et séchées à l'air pour éviter la formation des produits de corrosion. Ces différentes étapes ont permis d'obtenir des surfaces ayant un aspect miroir et brillant (Figure III.4).

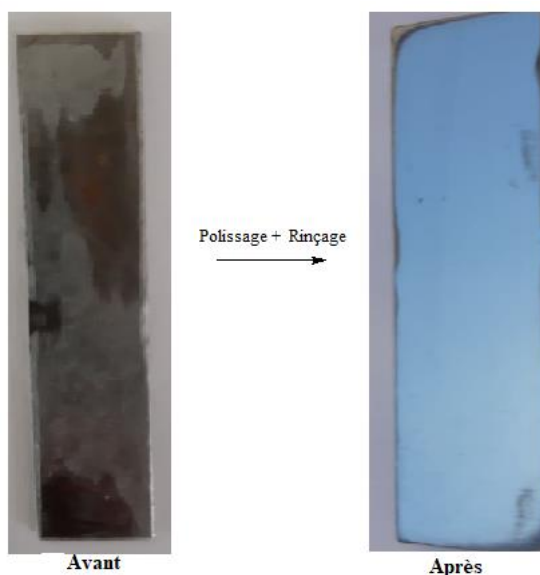


Figure III.4. Photos de plaque d'acier

III.1.4. Bain électrolytique

La composition des bains d'électrodéposition que nous avons utilisée sont présentées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Compositions des bains utilisés.

Bain 01		Mouillant		Additifs	
Constituants et formule	Concentration M	Constituants et formule	Concentration M	Constituants et formule	Concentration M
Sulfate de zinc $ZnSO_4$	1.114	Dodécyl sulfate de sodium (SDS) $NaC_{12}H_{25}SO_4$	0.069	Benzaldéhyde C_7H_6O	9.2723×10^{-3}
Chlorure de zinc $ZnCl_2$	0.102			Monoéthanolamine C_2H_7NO	15.3077×10^{-3}
Acide borique H_3BO_3	0.193			Diéthanolamine $C_4H_{11}NO_2$	8.9979×10^{-3}
				Triéthanolamine $C_6H_{15}NO_3$	5.4360×10^{-3}

III.1.4.1. Rôle de chaque constituant

- **Sulfate de zinc** : Principale source d'ions du zinc.
 - **Chlorure de zinc** : Deux rôles importants : il assure une bonne dissolution des anodes et il augmente la conductibilité de l'électrolyte et par là, la pénétration des dépôts à faible densités de courant.
 - **Acide borique** : faiblement ionisé $\text{H}_3\text{BO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{BO}_3 + \text{H}^+$
- Il agit comme tampon dans les électrolytes de zingage.
 - Il agit en régulant le pH dans le film cathodique.
 - Il évite la précipitation d'hydroxyde de zinc $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$. Son effet est maximal autour du pH 3.5 ± 1 .
 - Il minimise le dégagement d'hydrogène dans le voisinage immédiat de la cathode et permet ainsi de fixer le pH de la solution.

III.1.4.2. Montage de dépôt électrolytique

Une cellule d'électrolyse, d'environ 60 ml de volume contient deux électrodes : l'anode en zinc et la cathode en acier dont la surface immergée est de l'ordre de 3cm^2 .

La cellule d'électrolyse renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs,

Un ensemble d'appareils de mesure (pH-mètre, thermomètre, balance analytique, conductimètre) pour réaliser l'électrodéposition.

Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre (figure III.5).

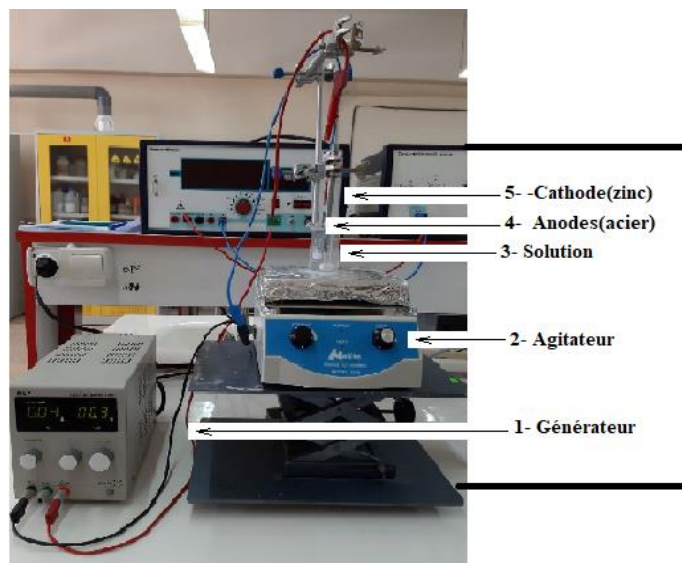


Figure III.5. Montage de dépôt électrolytique

III.2. Caractérisation des revêtements électrodéposés

III.2.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique électrochimique potentiodynamique. Elle permet de situer qualitativement, les différents processus électrochimiques qui peuvent avoir lieu à l'interface dans la zone du potentiel balayé.

L'objectif principal de cette méthode est d'obtenir une réponse en courant $I(t)$ du système étudié lors d'une variation progressive de potentiel $E(t)$. La courbe obtenue s'appelle voltamogramme (Figure III.6) et elle permet de tirer des conclusions sur la réversibilité des réactions mises en œuvre et sur leur cinétique.

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode.

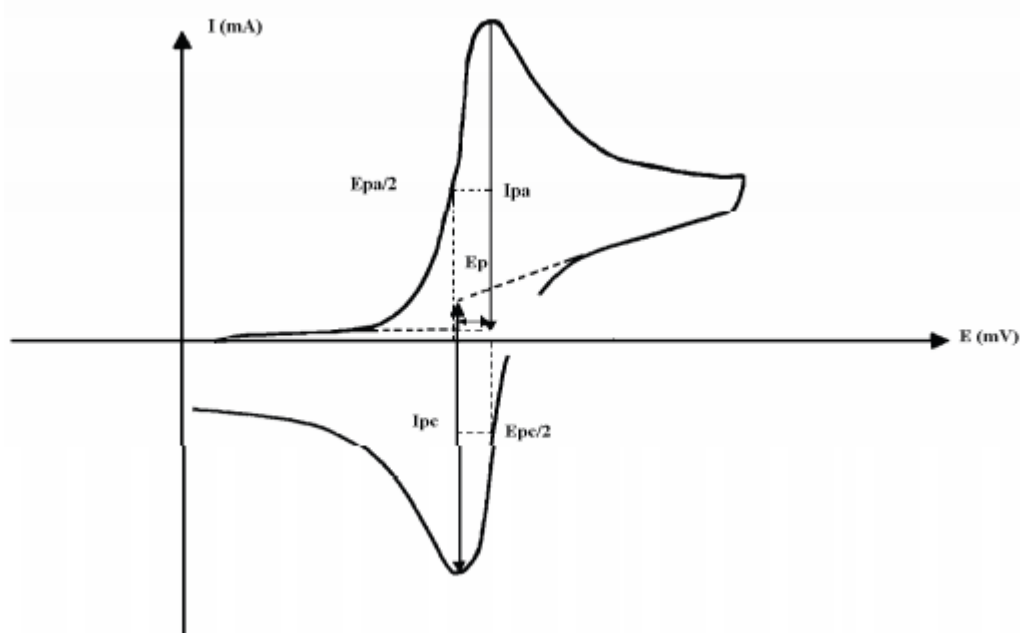


Figure III.6. L'allure générale de la courbe voltampérométrique

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

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

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

III.2.1.1. Electrodes

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

➤ **Electrode de référence**

L'électrode de référence est un composant clé dans toute cellule voltampérométrique.

L'électrode de référence utilisée au cours de toute manipulation réalisée dans ce travail est une électrode Ag/AgCl saturée de chlorure de potassium (KCl) (Figure III.7.). Afin de préserver l'électrode de référence, celle-ci a été munie d'une allonge remplie de KCl saturé.

Cette allonge fournit un élément de conduction ionique sans diffusion entre l'électrolyte étudiée et l'électrode de référence. A la fin de chaque manipulation, l'électrode a été soigneusement rincée et rangée dans son tube de protection qui contient une solution saturée de KCl. Toutes les mesures du potentiel sont prises par rapport à cette électrode.



Figure III.7. : Photo de l'électrode de référence Ag/AgCl

➤ **L'électrode de travail**

Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface de l'électrode de travail. La nature chimique et l'état de surface de ces électrodes conditionnent ces réactions.

Dans notre cas l'électrode de travail qui sert comme substrat de dépôt est un plaque d'acier avec une surface de 3 cm².

➤ Contre électrode

La contre électrode permet la mesure et le contrôle de l'intensité de courant qui passe dans la cellule électrochimique. Elle est constituée d'une grille de platine, inerte dans le milieu et disposée parallèlement à l'électrode de travail afin d'obtenir une homogénéité du champ électrique.

III.2.2. Mesure de corrosion

L'étude du comportement à la corrosion des dépôts a été réalisée dans un bain de HCl à 0.1M. Le milieu d'étude est naturellement aéré et à une température ambiante. Les courbes de polarisation $i(E)$ sont tracées à une vitesse de balayage 0.5mV/s sur une gamme de potentiel de ± 250 mV/ECS autour du potentiel d'abandon, les courbes sont obtenues après 30 min d'immersion en milieu salin.

En premier lieu, on commence par l'application d'un potentiel bas ($E < E_{\text{corr}}$), le métal constitue alors la cathode de la cellule, puis on fait varier le potentiel jusqu'à atteindre ($E > E_{\text{corr}}$), le métal constitue alors l'anode de la cellule. Si l'électrode de travail est un matériau corrodable, on a alors couplage de deux systèmes redox avec le potentiel du métal.

D'après la loi de Tafel, ces courants varient en fonction du potentiel E , on obtient des courbes élémentaires qui ne sont pas accessibles par l'expérience. C'est la courbe globale (résultante des courbes élémentaire) qui donne $i = i_a - |i_c|$ en fonction de E . Le courant est le courant qui passe entre l'électrode de travail et électrode auxiliaire. Le potentiel de corrosion E_{corr} correspondant au cas où en ce point la vitesse de corrosion est donnée.

$$|i_c| = |i_a| = i_{\text{corr}}$$

III.2.2.1. Droites de Tafel

Les droites de Tafel (Figure III.8) servent à déterminer le courant et le potentiel de corrosion d'un métal seul.

Dans la théorie, il convient de tracer les tangentes à la courbe obtenue dans les domaines anodique et cathodique où l'on observe un début de linéarité. L'intersection de deux courbes $i=f(E)$ donne la valeur du courant et de potentiel de corrosion le courant de corrosion et le potentiel du couplage de deux métaux (figure III.8).

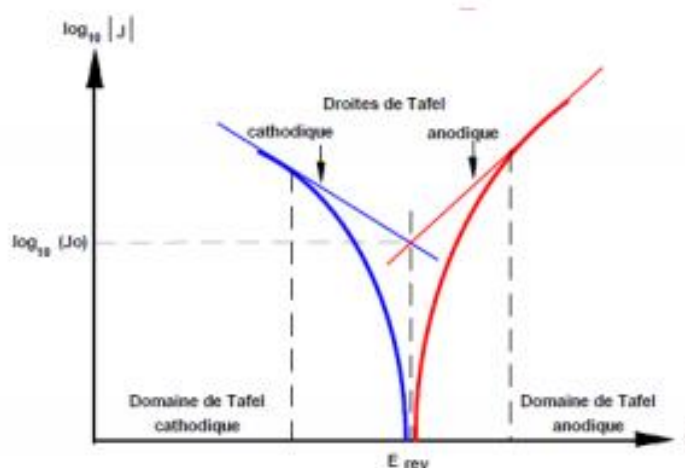


Figure III.8. L'allure générale des droites de Tafel

III.2.3. Microscopie optique

Les sections polies de matériau sont observées à l'aide d'un microscope optique, équipé du contraste de Normaski, les images sont acquises numériquement. Son intérêt est double, suivant l'agrandissement de l'optique choisi (de 50 à 2000 fois) : d'une part, l'agencement des renfort et les défauts structuraux (fissures) sont observés d'un faible et moyen grandissement, d'autre part, la morphologie et la texture des renforts et des précipités et secondes phases de la matrice sont révélées d'un fort agrandissement.

Les zones potentielles d'études de l'évolution de la corrosion en surface du matériau sont d'abord choisies au microscope optique. Une observation plus fine au microscope électronique à balayage permet de sélectionner finalement les surfaces à étudier d'après divers paramètres micro structuraux.

III.2.3.1. Principe du microscope optique

Le principe du microscope métallographique repose sur la réflexion de la lumière par les échantillons métalliques et l'agrandissement des images effectué par un jeu de lentilles disposées dans les objectifs et les oculaires. Une source lumineuse émet une lumière focalisée grâce à un condenseur et éclaire l'échantillon pour donner une image agrandie grâce à la lentille objectif. Un miroir permet de transformer l'image sur l'oculaire et sur la caméra. L'étalonnage de mesure des dimensions réelles après agrandissement est effectué au moyen d'une réglette, fournie avec le microscope, de 1 mm de taille, divisée en 100 subdivisions.

Le microscope optique utilisé est illustré sur la Figure III.9. Il est de marque ; « Mic 1062 », modèle ; « euromex. HOLLAND ».



Figure III.9. Microscope optique utilisé



Chapitre IV :
Résultats et discussion

IV.1. Choix de la composition du bain de base

L'électrodéposition du zinc est réalisée à partir d'une multitude d'électrolytes. Les plus importants sont les électrolytes cyanurés, zincates, chlorides et sulfates.

L'utilisation des électrolytes cyanurés est en recul en raison de leur toxicité et les contraintes qui en découlent en ce qui concerne le traitement des effluents.

L'étude bibliographique [46-48] a montré que le bain chlorure est le plus étudié et le plus exploité par les entreprises afin d'obtenir des revêtements de zinc et c'est la raison pour laquelle nous l'avons choisi comme électrolyte de travail avec modification dans la composition en introduisant le sulfate de zinc.

Ainsi l'électrolyte de travail est obtenu par dissolution des sels suivants :

La composition du bain utilisé est la suivante :

ZnSO₄	180g/l
ZnCl₂	14g/l
H₃BO₃	12g/l

Ce bain de base sera nommé bain 1 tout le long du travail.

IV.2. Détermination de la concentration de l'agent mouillant 'SDS'

IV.2.1. Influence de la densité de courant

Afin de déterminer la concentration de l'agent mouillant utilisé Dodécyl sulfate de sodium ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$) 'SDS', nous avons examiné l'influence de la densité du courant sur la qualité de dépôt avec changement de la concentration de SDS et variation de la densité de courant de 0.5 à 1.5 A/dm².

Les conditions de travail des dépôts obtenus en utilisant le bain 1 sont données dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Conditions de travail des dépôts obtenus pour la détermination de la concentration de l' SDS

Paramètres d'électrodéposition	Conditions
Potentiel (V)	0.1 – 0.4
Densité de courant (A/cm ²)	0.5; 1.0 et 1.5
pH	5.14
Température du bain (°C)	22
Distance entre les électrodes (cm)	1.3
Temps (min)	10
Surface (cm ²)	3

Les résultats de l'analyse visuelle de la qualité du dépôt en utilisant le bain 1 tout en variant la concentration de SDS et en fixant la densité de courant à 0.5 ; 1.0 et 1.5 sont regroupés dans les tableaux (2, 3 et 4).

Tableau IV.2 : Effet de la concentration de SDS sur la qualité de dépôt en fixant la densité de courant à 0.5A/dm²

Paramètre	Masse (g)		Concentration de SDS		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
	Avant	Après	g/50ml	g/l	Couleur	Constatation	
Electrode							Stable
1	0.824	0.834	0.1	2	Noir	semi brulé	
2	1.143	1.162	0.2	4	Noir	brulé	
3	1.076	1.081	0.3	6	Noir	brulé	
4	1.391	1.397	0.4	8	Noir	semi brulé	
5	1.178	1.183	0.5	10	Noir	brulé	
6	0.871	0.871	0.6	12	Noir	brulé	
7	1.293	1.300	0.7	14	Noir	brulé	
8	1.193	1.200	0.8	16	Noir	brulé	
9	1.164	1.168	0.9	18	Noir	brulé	
10	0.988	0.993	1	20	Noir	brulé	

Tableau IV.3 : Effet de la concentration de SDS sur la qualité de dépôt en fixant la densité de courant à 1.0 A/dm²

Paramètre	Masse (g)		Concentration de SDS		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
	Avant	Après	g /50ml	g/l	Couleur	Constatacion	
Electrode							Stable
1	1.380	1.395	0.1	2	Noir	Semi-brulé	
2	1.138	1.174	0.2	4	Noir	Semi-brulé	
3	1.075	1.082	0.3	6	Grise/noir	Semi couvrant / semi-brulé	
4	1.174	1.188	0.4	8	Grise/noir	Semi couvrant / semi-brulé	
5	0.825	0.834	0.5	10	Grise/noir	Semi couvrant / semi-brulé	
6	1.153	1.165	0.6	12	Grise	Couvrant / bords brûlés	
7	0.776	0.792	0.7	14	Grise	Couvrant / bords brûlés	
8	1.092	1.109	0.8	16	Grise/noir	Semi couvrant	
9	0.985	0.993	0.9	18	Grise	couvrant	
10	0.860	0.874	1	20	Grise	couvrant	

Tableau IV.4 : Effet la concentration de SDS sur la qualité de dépôt en fixant la densité de courant à 1.5A/dm²

Paramètre	Masse (g)		Concentration du SDS		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
	Avant	Après	g/50ml	g/l	Couleur	Constatacion	
Electrode							Stable
1	1.184	1.200	0.1	2	Grise	Couvrant/ bords brûlés	
2	0.824	0.838	0.2	4	Grise	couvrant/ bords brûlés	
3	0.983	1	0.3	6	Grise	semi couvrant	
4	1.151	1.170	0.4	8	Grise	couvrant	
5	0.775	0.791	0.5	10	Grise	couvrant	
6	1.175	1.190	0.6	12	Grise	couvrant	
7	1.087	1.107	0.7	14	Grise	couvrant	
8	1.069	1.084	0.8	16	Grise	couvrant	
9	1.376	1.402	0.9	18	Grise	couvrant	
10	1.285	1.302	1	20	Grise	Très couvrant	

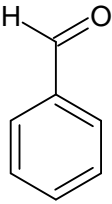
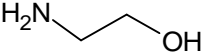
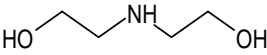
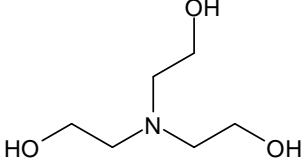
D'après les résultats obtenus mentionnés dans les tableaux précédents on note bien que la meilleure couverture de l'électrode d'acier que nous ayons obtenue est à la densité de courant 1.5 A/dm^2 et à la concentration 20g/l du SDS. Donc la concentration retenue de l'agent mouillant SDS est 20g/l et c'est avec cette concentration qu'on va travailler dans ce qui suit et le bain sera nommé bain 2.

IV.2.2. Influence des substances organiques sur la qualité des dépôts de zinc

En général, les additifs organiques sont responsables de la brillance, de l'affinement des dépôts et de la stabilité des électrolytes. C'est pourquoi, il est indispensable d'étudier leur influence sur le processus d'électrodéposition du zinc.

Ces substances sont introduites en petites quantités dans les bains. Parmi les substances testées, nous avons retenu le benzaldéhyde noté **BEN** ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$) à base d'aldéhyde comme agent nivelant et trois substances à base d'amine: la **monoéthanolamine** ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$), la **diéthanolamine** ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$) et la **triéthanolamine** ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) dont la première contient une seule fonction amine notée '**MONO**', la deuxième contient deux fonction amine notée '**DI**' et la troisième contient trois fonction amine notée '**TRI**' comme brillanteur dont les formules développées sont données par (Tableau IV.5).

Tableau IV.5 : Les formules développées des additifs utilisés dans les bains

Benzaldéhyde	Monoéthanolamine	Diéthanolamine	Triéthanolamine
 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	 $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	 $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$	 $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$

Les conditions de travail pour l'étude de l'influence des substances organiques sur la qualité des dépôts de zinc sont données dans le tableau suivant :

Tableau IV.6 : Conditions de travail des dépôts obtenus pour la détermination de la concentration des additifs organiques

Paramètres de l'électrodéposition	Conditions
Bain 2	Bain 1 + SDS
Potentiel (V)	0.1 – 0.4
Densité de courant A/dm ²	1.5
pH	5.27
Température du bain (°C)	18
Distance entre les électrodes (cm)	1.3
Temps (min)	10
Surface (cm ²)	3

IV.2.2.1. Effet de l'ajout du benzaldéhyde 'BEN'

Nous avons préparé une solution bain 2 puis dans 50 ml nous avons ajouté une quantité de 0.05 ml de BEN après homogénéisation nous lançons la manipe de l'électrodéposition du zinc sur l'électrode en acier pendant une durée de 10 minutes à température ambiante. Nous avons pris 10 échantillons de l'électrode d'acier et à chaque fois on varie la concentration du BEN d'un intervalle de 0.05 ml jusqu'à ce que l'on atteigne 0.5 ml avec mesure du pH et de la conductivité avant et après l'opération.

Tableau IV.7 : Effet de la concentration du BEN sur la qualité de dépôt(T=18°C ; i=1.5 A/dm² ; t=10min)

Paramètre	BEN (ml)	Masse (g)		pH		Conductivité		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Couleur	Constatat ion	
Electrode										
1	0.05	6.317	6.329	5.30	5.31	41.2	41.0	Grise clair	Semi-couvrant	Stable
2	0.1	6.475	6.480	5.34	5.35	41.1	41.8	Grise clair	Couvrant	
3	0.15	6.292	6.302	5.35	5.38	41.6	41.2	Grise clair	Semi-Couvrant	
4	0.2	5.296	5.309	5.40	5.42	40.7	40.8	Grise clair	Couvrant	
5	0.25	5.680	5.693	5.40	5.43	40.9	40.5	Grise clair	Très couvrant	
6	0.3	6.389	6.398	5.44	5.45	40.2	40.3	Grise clair	Couvrant	
7	0.35	7.002	7.009	5.47	5.47	39.9	39.5	Grise clair	Semi-couvrant	
8	0.4	6.530	6.538	5.50	5.51	39.4	39.4	Grise clair	Semi-couvrant	
9	0.45	5.987	5.997	5.53	5.54	39.0	39.0	Grise clair	Semi-couvrant	
10	0.5	6.047	6.059	5.55	5.55	38.6	38.3	Grise clair	Semi-couvrant	

À la fin des dix échantillons de l'électrode d'acier, on remarque que les électrodes 2, 4 et 6 avec une concentration de 0.1 ml, 0.2 ml et 0.3 successivement sont les meilleurs échantillons (tableau IV.7) qui ont été entièrement couverts de dépôt de zinc et ont une couleur grise claire. Seulement, nous avons remarqué un léger changement dans le pH et dans la conductivité.

IV.2.2.2. Effet de l'ajout du Monoéthanolamine 'MONO'

Nous avons préparé une solution bain 2 puis dans 50 ml nous avons ajouté une quantité de 0.05 ml de l'additif MONO et nous procédons de la même manière comme pour le BEN.

Tableau IV.8 : Effet de la concentration de l'additif MONO sur la qualité de dépôt
(T=18°C ; i=1.5 A/dm² ; t=10min)

Paramètre	Additif MONO (ml)	Masse (g)		pH		Conductivité		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Couleur	Constata-tion	
Electrode										
1	0.05	4.186	4.195	5.46	5.45	42.2	42	Grise/Noir	Semi-couvrant/Semi-brulé	Stable
2	0.1	4.812	4.822	5.54	5.58	42.1	42	Grise/Noir	Semi-brulé	
3	0.15	4.679	4.689	5.64	5.65	41.5	41.7	Grise/Noir	Semi-brulé	
4	0.2	4.333	4.339	5.69	5.69	41.4	41.3	Grise clair	Couvrant	
5	0.25	4.133	4.143	5.71	5.70	41	41.4	Grise clair	Couvrant	
6	0.3	4.696	4.710	5.70	5.71	41.2	40.9	Noir	Brulé	
7	0.35	4.374	4.392	5.75	5.69	41	40.4	Grise foncée	Semi-couvrant	
8	0.4	4.253	4.268	5.71	5.70	40.6	40.4	Grise	Semi-couvrant	
9	0.45	4.231	4.246	5.70	5.70	40.3	40.1	Grise clair	Couvrant	
10	0.5	4.595	4.605	5.71	5.68	39.8	39.8	Grise/Noir	Brulé un peu/couvrant	

À la fin des dix échantillons de l'électrode d'acier, on remarque que les échantillons 4 et 5, 9 avec une concentration de 0.2 ml et 0.25 ml, 0.45 successivement sont les meilleurs échantillons (tableau IV.8) qui ont été entièrement couverts de dépôt de zinc et ont une couleur grise claire. Nous avons remarqué un léger changement dans le pH et dans la conductivité.

IV.2.2.3. Effet de l'ajout de Diéthanolamine 'DI'

Nous avons préparé une solution bain 2 puis dans 50 ml nous avons ajouté une quantité de 0.05 ml de l'additif DI et nous procédons de la même manière comme pour le BEN.

Tableau IV.9 : Effet de la concentration de l'additif DI sur la qualité de dépôt
(T=18°C ; i=1.5 A/dm² ; t=10min)

Paramètre	Additif DI (ml)	Masse (g)		pH		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
		Avant	Après	Avant	Après	Couleur	Consta tation	
Electrode								Stable
1	0.05	6.309	6.317	5.47	5.43	Grise / Noir	Brulé un peu	
2	0.1	5.773	5.783	5.56	5.51	Grise clair	couvra nt	
3	0.15	6.291	6.302	5.53	5.51	Grise / Noir	Brulé un peu	
4	0.2	6.533	6.542	5.61	5.58	Grise	Semi-couvra nt	
5	0.25	6.750	6.760	5.56	5.65	Grise	Semi-couvra nt	
6	0.3	5.912	5.919	5.66	5.64	Grise clair	Couvra nt	
7	0.35	4.144	4.155	5.67	6.63	Grise	Semi-couvra nt	
8	0.4	4.064	4.077	5.63	5.64	Grise	Semi-couvra nt	
9	0.45	4.224	4.234	5.67	5.63	Grise clair	couvra nt	
10	0.5	4.529	4.539	5.65	5.65	Grise clair	Très couvra nt	

À la fin des dix échantillons de l'électrode d'acier, on remarque que les échantillons 2 et 6 ,9 avec une concentration de 0.1 ml et 0.3 ml, 0.45 successivement sont les meilleurs échantillons (tableau IV.9) qui ont été entièrement couverts de dépôt de zinc et ont une couleur grise claire. Nous avons remarqué un léger changement dans le pH et dans la conductivité.

IV.2.2.4. Effet de l'ajout de Triéthanolamine 'TRI'

Nous avons préparé une solution bain 2 puis dans 50 ml nous avons ajouté une quantité de 0.05 ml de l'additif TRI et nous procédons de la même manière comme pour le BEN.

Tableau IV.10 : Effet de la concentration de l'additif TRI sur la qualité de dépôt
(T=18°C ; i=1.5 A/dm² ; t=10min)

Paramètre	Additif TRI (ml)	Masse (g)		pH		Conductivité		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Couleur	Constata-tion	
Electrode										Stable
1	0.05	6.459	6.471	5.64	5.68	41.1	41.6	Noir	Brulé	
2	0.1	6.334	6.345	5.73	5.76	41.4	41.6	Grise foncée	Brulé	
3	0.15	6.900	6.909	5.74	5.74	41.8	41.4	Grise	Semi-couvrant	
4	0.2	6.323	6.333	5.76	5.61	41.3	41.0	Grise	Semi-couvrant	
5	0.25	6.572	6.585	5.68	5.69	40.9	40.8	Grise	Semi-couvrant	
6	0.3	6.535	6.544	5.72	5.75	40.8	40.7	Grise	Semi-couvrant	
7	0.35	6.351	6.354	5.68	5.64	40.3	40.2	Grise	Semi-couvrant	
8	0.4	5.782	5.796	5.64	5.66	40.1	40.0	Grise clair	couvrant	
9	0.45	5.930	5.940	5.69	5.62	39.9	39.8	Grise clair	couvrant	
10	0.5	6.23	6.530	5.58	5.66	39.2	39.2	Grise clair	Très couvrant	

À la fin des dix échantillons de l'électrode d'acier, on remarque que les échantillons 8 et 9, 10 avec une concentration de 0.4 ml et 0.45 ml, 0.5 successivement sont les meilleurs échantillons (tableau IV.10) qui ont été entièrement couverts de dépôt de zinc et ont une couleur grise claire. Nous avons remarqué un léger changement dans le pH et dans la conductivité.

IV.2.3. Détermination de la concentration des substances organiques (MONO, DI et TRI) dans les compositions (BEN+MONO, BEN+DI et BEN+TRI)

Etant donné qu'une seule substance organique ne permet pas d'avoir un électrolyte chimiquement et électrochimiquement stable, nous avons pensé à introduire des mélanges de ces substances, formant ainsi des compositions de brillantage. Ainsi, nous avons pris les concentrations des substances organiques (MONO, DI et TRI) sélectionnées ci-dessus comme les meilleurs et nous avons mené l'expérience de l'électrodéposition sur l'électrode d'acier en utilisant le bain 2 + BEN +MONO, bain 2 + BEN +DI et le bain 2 + BEN +TRI tout en fixant la concentration de BEN.

IV.2.3.1. La première expérience

Fixation de la concentration [BEN]=0.1ml

Nous avons pris 50 ml de solution Bain 2 avec 0.1 ml du BEN et changement de l'additif MONO (DI, TRI) et sa concentration. Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux suivants :

Tableau IV.11 : Effet de la composition 'BEN + MONO' avec [BEN]=0.1ml sur la qualité du dépôt

Paramètre	Additif MONO (ml)	Masse (g)		pH		Conductivité		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Couleur	Constata-tion	
Electrode										Stable
1	0.2	6.142	6.150	5.50	41.5	41.3	Grise	Couvrant		
2	0.25	4.218	4.232	5.61	4.1	41.4	Grise	Couvrant		
3	0.45	6.266	6.278	5.67	40.5	40.7	Grise	Couvrant		

Tableau IV.12 : Effet de la composition 'BEN + DI' avec [BEN]=0.1ml sur la qualité du dépôt

Paramètre	Additif DI (ml)	Masse (g)		pH		Conductivité		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Couleur	Constata-tion	
Electrode										Stable
1	0.1	4.143	4.150	5.48	5.47	42.4	42.5	Grise	Couvrant	
2	0.3	4.116	4.128	5.57	5.59	41.7	42	Grise	Couvrant	
3	0.5	6.261	6.271	5.69	5.66	41.4	41.3	Grise	Couvrant	

Tableau IV.13: Effet de la composition 'BEN + TRI' avec [BEN]=0.1ml sur la qualité du dépôt

Paramètre	Additif TRI (ml)	Masse (g)		pH		Conductivité		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Couleur	Constata-tion	
Electrode										Stable
1	0.4	4.160	4.166	5.55	5.50	40.4	40.7	Grise	Couvrant	
2	0.45	6.317	6.327	5.57	5.61	40.3	40.1	Grise	Couvrant	
3	0.5	6.783	6.793	5.62	5.66	40.1	40.4	Grise	Couvrant	

D'après les résultats des tableaux (11, 12 et 13), nous remarquons que toutes les électrodes utilisées sont couvertes et de couleur grise pour les trois compositions étudiées.

IV.2.3.2. Deuxième expérience

Fixation de la concentration [BEN]=0.2ml

Nous avons pris 50 ml de solution Bain 2 avec 0.2 ml du BEN et changement de l'additif MONO (DI, TRI) et sa concentration. Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux suivants :

Tableau IV.14: Effet de la composition 'BEN + MONO' avec [BEN]=0.2ml sur la qualité du dépôt

Paramètre	Additif MONO (ml)	Masse (g)		pH		Conductivité		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Couleur	Constata tion	
Electrode										Stable
1	0.2	5.967	5.979	5.60	5.58	42	42	Grise	Couvrant	
2	0.25	6.514	6.524	5.60	5.64	41.7	42	Grise	Couvrant	
3	0.45	6.477	6.487	5.69	5.70	41.3	41.6	Grise	Couvrant	

Tableau IV.15 : Effet de la composition 'BEN + DI' avec [BEN]=0.2ml sur la qualité du dépôt

Paramètre	Additif DI (ml)	Masse (g)		pH		Conductivité		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Couleur	Constata tion	
Electrode										Stable
1	0.1	6.217	6.229	5.50	5.55	41.8	42.1	Grise	Couvrant	
2	0.3	4.39	4.651	5.60	5.62	41.5	41.5	Grise	Couvrant	
3	0.5	4.007	4.015	5.64	5.67	41	40.9	Grise	Couvrant	

Tableau IV.16 : Effet de la composition 'BEN + TRI' avec [BEN]=0.2ml sur la qualité du dépôt

Paramètre	Additif TRI (ml)	Masse (g)		pH		Conductivité		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Couleur	Constata tion	
Electrode										Stable
1	0.4	6.384	6.397	5.54	5.54	41.2	41.3	Grise	Couvrant	
2	0.45	6.612	6.624	5.57	5.51	41.2	41.5	Grise	Couvrant	
3	0.5	6.239	6.252	5.5	5.59	40.9	41.2	Grise	Très Couvrant	

D'après les résultats des tableaux (14, 15 et 16), nous remarquons que toutes les électrodes utilisées sont couvertes et de couleur grise pour les trois compositions étudiées seulement pour la dernière composition les électrodes sont très couvertes.

IV.2.3.3. Troisième expérience

Fixation de la concentration [Ben]=0.25ml

Nous avons pris 50 ml de solution Bain 2 avec 0.25 ml du BEN et changement de l'additif MONO (DI, TRI) et sa concentration. Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux suivants :

Tableau IV.17 : Effet de la composition 'BEN + MONO' avec [BEN]=0.25ml sur la qualité du dépôt

Paramètre	Additif MONO (ml)	Masse (g)		pH		Conductivité		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Couleur	Constata-tion	
Electrode										Stable
1	0.2	6.186	6.198	5.60	5.60	41.8	41.9	Grise	Très Couvrant	
2	0.25	6.688	6.700	5.66	5.64	41.6	41	Grise	Couvrant	
3	0.45	6.248	6.259	5.66	5.65	41.2	41.4	Grise	Couvrant	

Tableau IV.18 : Effet de la composition 'BEN + DI' avec [BEN]=0.25ml sur la qualité du dépôt

Paramètre	Additif DI (ml)	Masse de l'électrode (g)		pH		Conductivité		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Couleur	Consta-tion	
Electrode										Stable
1	0.1	4.118	4.129	5.50	5.50	42	42.1	Grise	Très Couvrant	
2	0.3	5.909	5.919	5.64	5.64	41.3	41.7	Grise	Très Couvrant	
3	0.5	4.550	4.560	5.70	5.67	40.8	41	Grise	Très Couvrant	

Tableau IV.19 : Effet de la composition 'BEN + TRI' avec [BEN]=0.2ml sur la qualité du dépôt

Paramètre	Additif TRI (ml)	Masse de l'électrode (g)		pH		Conductivité		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Couleur	Consta-tion	
Electrode										Stable
1	0.4	4.054	4.066	5.52	5.50	41	41.3	Grise	Très Couvrant	
2	0.45	4.143	4.152	5.53	5.54	40.7	4.8	Grise	Très Couvrant	
3	0.5	4.706	4.715	5.57	5.60	40.4	40.6	Grise	Très Couvrant	

D'après les résultats des tableaux (17, 18 et 19), nous remarquons que toutes les électrodes utilisées sont couvertes et de couleur grise pour les trois compositions étudiées seulement pour les compositions (BEN+DI) et (BEN+TRI) les électrodes sont très couvertes.

En conclusion pour une densité de courant 1.5A/cm^2 on peut dire que :

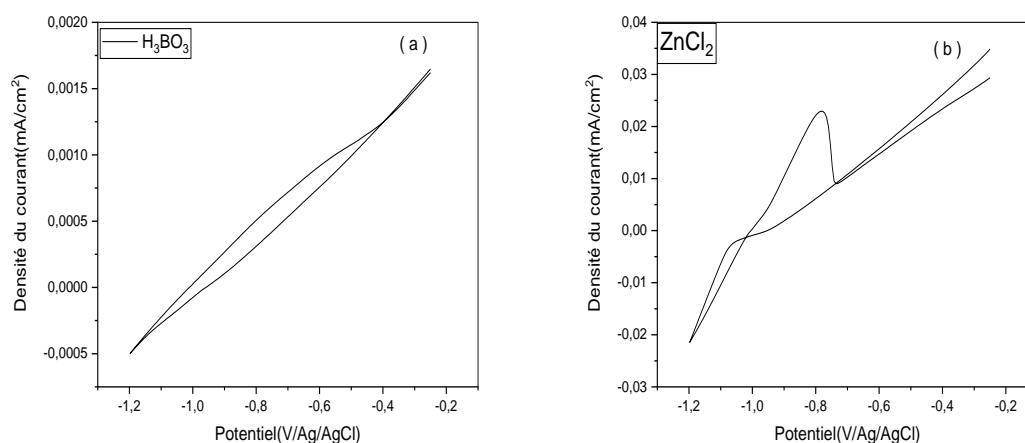
- La meilleure concentration de l'SDS est fixée à 20g/l de bain 1.
- La meilleure concentration du 'BEN' choisie est de 0.25 ml pour 50ml du bain 2.

-Pour les compositions des substances organiques (BEN+MONO, BEN+DI et BEN+TRI) les meilleurs dépôts obtenus sont avec une concentration de 0.25 ml du 'BEN' et (0.5, 0.5 et 0.5) ml pour les additifs organiques MONO, DI et TRI respectivement.

IV.3. Analyse cinétique du dépôt

IV.3.1. Caractérisation de l'électrode d'acier dans différents milieux (acide borique, chlorure de zinc et le sulfate de zinc)

La caractérisation de l'électrode d'acier dans l'acide borique, le chlorure de zinc et le sulfate de zinc individuellement dans l'intervalle de potentiel $[-0.2 ; -1.2]$ via l'électrode de référence Ag/AgCl (Figure IV.1) montre que l'allure des courbes est conforme à la bibliographie [1.2] ce qui confirme que notre acier est de bonne qualité.



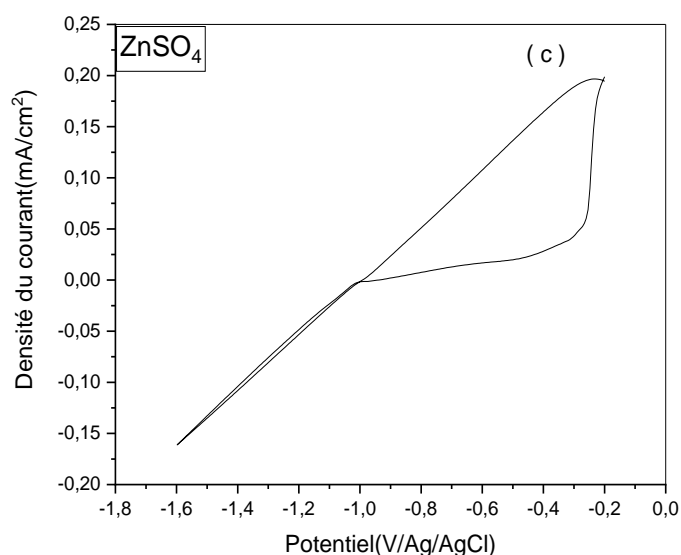
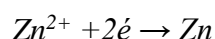


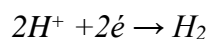
Figure IV.1. Voltammogrammes de l'électrode d'acier (a) dans l'acide borique 0.2 M, (b) dans chlorure de zinc 0.1 M et (c) dans le sulfate de zinc 1.1 M

IV.3.2. Etude cinétique voltampérométrique cyclique de l'électrode d'acier dans le bain 1

L'étude cinétique de l'électrode d'acier dans la solution d'acide borique, chlorure de zinc et le sulfate de zinc qui constitue le bain 1 dans l'intervalle de potentiel $[-0.2 ; -1.2]$ via l'électrode de référence Ag/AgCl (Figure IV.2) montre que le pic de réduction de zinc :



Se trouve interféré avec la réduction des ions H^+ selon la réaction :



Dans l'intervalle de -1.0 à -1.2V. Dans le sens retour, on observe vers le potentiel -0,8V un pic qui correspond à l'oxydation du zinc selon la réaction :



Alors que l'oxydation de l'oxygène se commence à partir de -0.2 jusqu'à -0.65V.

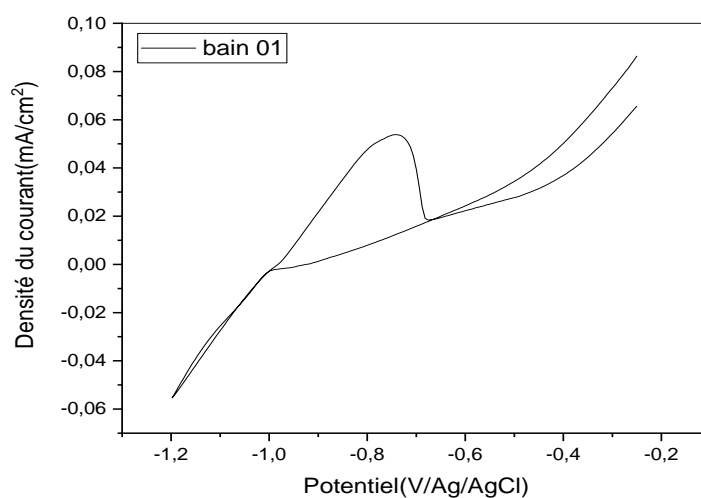


Figure IV.2. Voltampérogramme cyclique de l'électrode d'acier dans le bain 1

H_3BO_3 0.2 M, ZnCl_2 0.1 M et ZnSO_4 1.1 M

IV.3.3. Influence de l'ajout du mouillant sur le voltampérogramme cyclique de l'électrode d'acier dans le bain 1

L'étude cinétique de l'électrode d'acier dans le bain 1 avec addition de 20g/l du mouillant SDS dans l'intervalle de potentiel [-0.2 ; -1.2] via l'électrode de référence Ag/AgCl (Figure IV. 3) montre un déplacement du dégagement d'hydrogène ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) (-0.98 ; -1.19) de la réduction du zinc [-0.67 ; -0.98] vers les potentiels positifs ce qui confirme qu'il y'a inhibition du dégagement d'hydrogène et de la réduction du zinc.

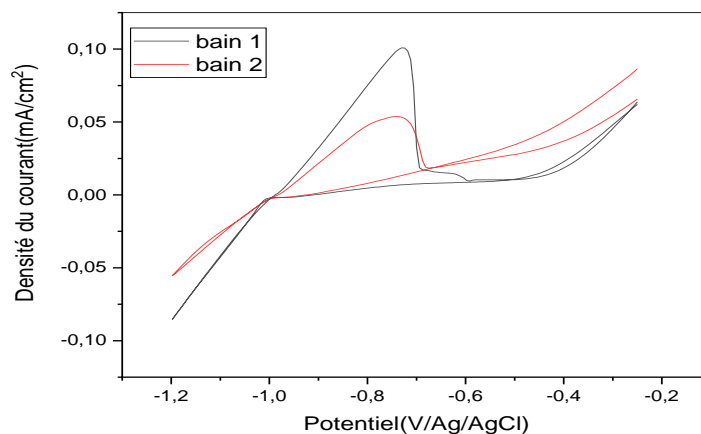


Figure IV. 3. Voltampérogramme cyclique de l'électrode d'acier dans le bain 1+bain 2 (bain 1 + SDS) : H_3BO_3 0.2 M, ZnCl_2 0.1 M, ZnSO_4 1.1 M et SDS 0.06 M

IV.3.4. Influence de l'ajout des additifs organiques sur le voltampérogramme cyclique de l'électrode d'acier dans de bain 2

Pour L'étude cinétique de l'électrode d'acier dans le composition BEN+MONO; composition BEN+DI ; composition BEN+TRE dans l'intervalle de potentiel [-0.2 ; -1.2] via l'électrode de référence Ag/AgCl montre un déplacement du dégagement d'hydrogène ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) (-1.2 ; -1)

- Composition BEN+MONO : On observe vers le potentiel -0,75 V un pic qui correspond à l'oxydation du zinc (-1 ; -0.76)
- Composition BEN+DI : On observe vers le potentiel -0,76 V un pic qui correspond à l'oxydation du zinc (-1 ; -0.72)
- Composition BEN+TRE : On observe vers le potentiel -0,78 V un pic qui correspond à l'oxydation du zinc (-1 ; -0.74)

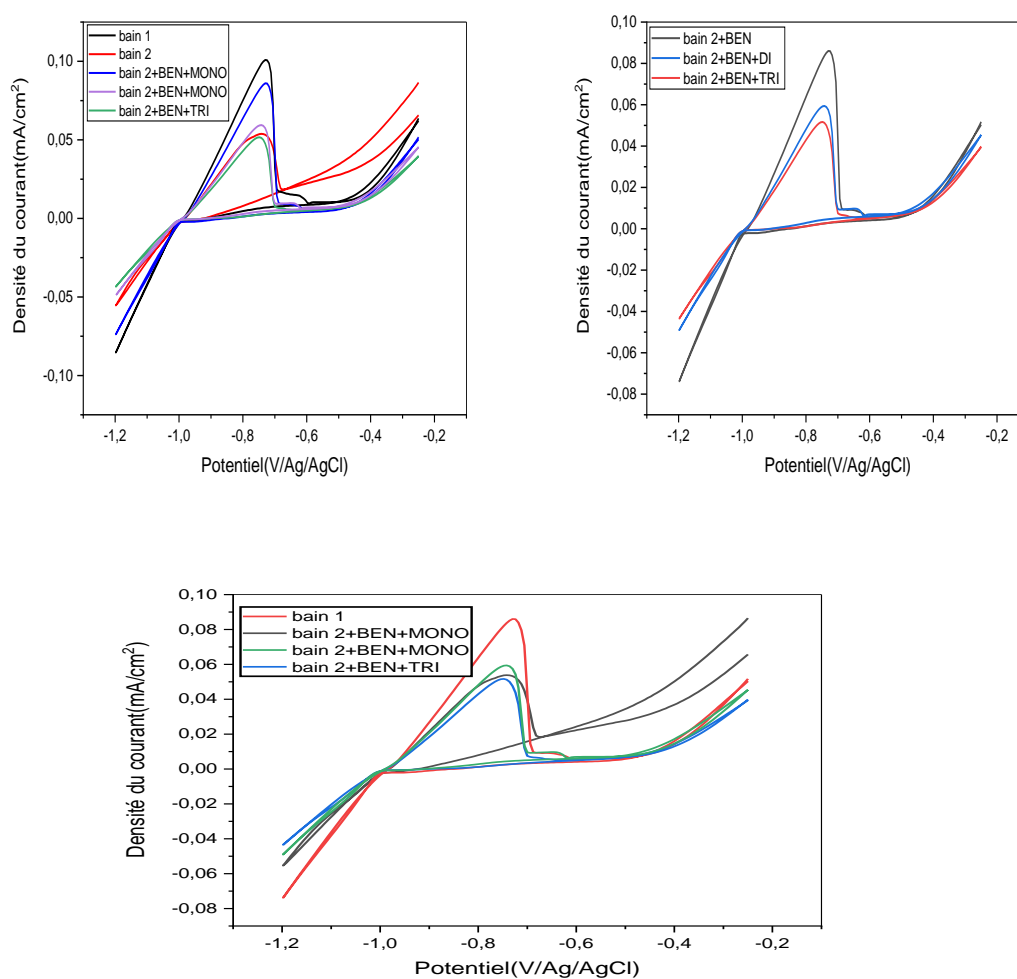


Figure IV.4. Voltammopérogrammes cyclique de bain 1 + bain 2 + les additifs organiques (BEN+MONO, BEN+DI, BEN+TRI)

IV.4. Analyse des résultats des courbes des droites de Tafel

Les tests de corrosion ont été effectués afin de comparer les effets des additifs Mono et DI, TRI sur la résistance à la corrosion, lors de l'élaboration des dépôts de zinc. Les tracés des courbes de polarisation ont été réalisés pour des dépôts de zinc élaborés à partir de différents bains. Avant chaque test, les électrodes revêtues en présence des additifs MONO et DI, TRI ont été immergées dans une solution de HCl 30% à température ambiante. Les courbes de polarisation obtenues (Figure IV 5,6) ont été enregistrées à une vitesse de balayage de 10 mV s⁻¹. La méthode des droites de Tafel a été utilisée pour calculer les paramètres de corrosion ; le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (i_{corr}) et le rendement d'inhibition (tableau IV.1).

IV.4.1. Effet de SDS sur la résistance à la corrosion des dépôts de zinc

Nous pouvons remarquer sur le Tableau IV.20 que les potentiels de corrosion des revêtements Zn élaborés en présence de différents additifs cités ci-dessus sont plus négatifs que celui de l'acier revêtu sans additifs et l'acier revêtu en présence de l'SDS (Figure IV 5), cela confère à ces dépôts une résistance meilleure à la corrosion. Aussi ces revêtements peuvent jouer le rôle d'anodes sacrificiels en cas de piqûration ou de fissuration de ces revêtements. En plus, la densité de courant de corrosion de l'acier est très inférieure à celles des revêtements, inversement à la résistance de polarisation ce qui confirme donc que ce sont des revêtements sacrificiels.

De plus, la densité du courant de corrosion varie en présence des additifs. Cela signifie que ce dernier dépend fortement de la composition de revêtements élaborés. En effet, on constate que la densité de courant augmente lorsque l'SDS est ajouté au bain 1. En même temps, la résistance la polarisation varie en sens inverse à i_{corr} . En d'autres termes, la résistance diminue lorsque le SDS est ajouté. Une telle évolution est le signe d'une augmentation significative de la Résistance à la corrosion des revêtements composites dans la salle de bain 1 qui peuvent signifie une augmentation de la durée de vie et de l'efficacité de la protection pour ces revêtements sur acier.

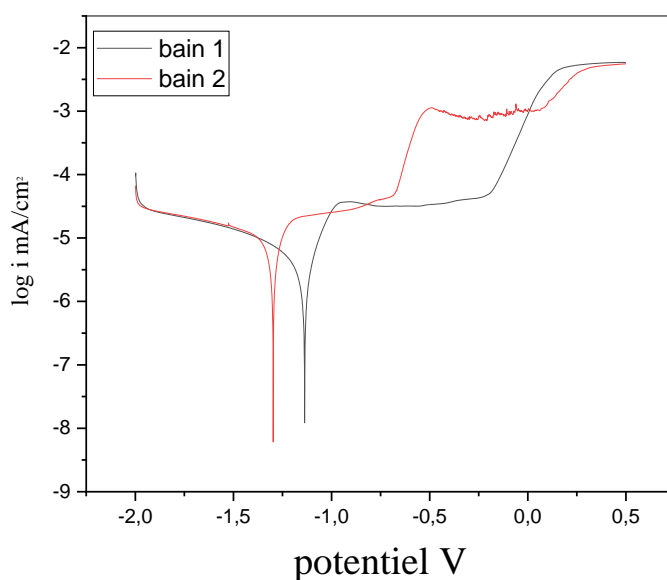


Figure IV.5. Droites de Tafel de dépôt de zinc à partir du bain 1, bain 2 de zinc trivalent dans une solution de HCl à 30%

IV.4.2. Effet des additifs organiques (MONO, DI, TRI) sur la résistance à la corrosion des dépôts de zinc

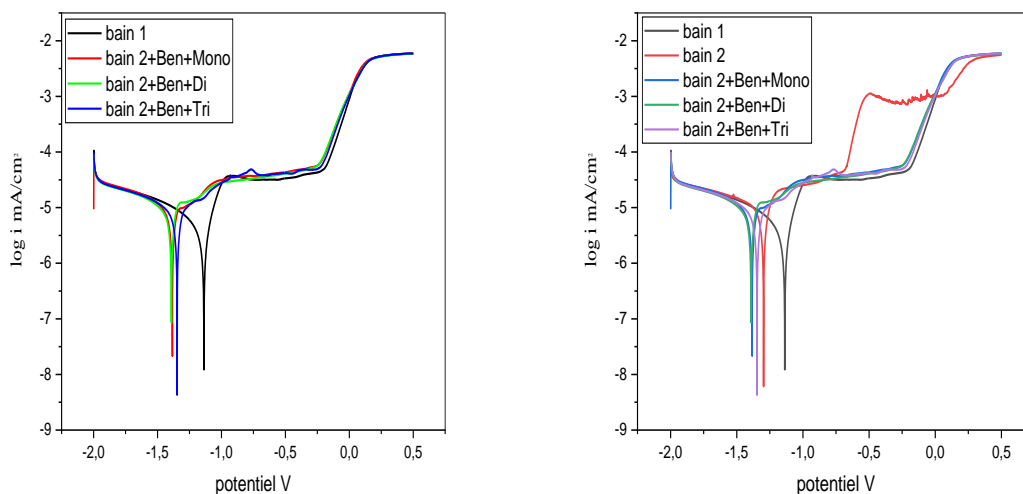


Figure IV.6. Droites de Tafel de dépôt de zinc à partir du bain 1, bain 2 et (Bain 2+BEN+MONO), (Bain 2+BEN+DI) et (Bain 2+BEN+TRI) de zinc dans une solution de HCl à 30%

On constate (Tableau IV.20) que la densité de courant de corrosion (i_{corr}) diminue en ajoutant les additifs organiques dans le bain 2. Aussi, la résistance de polarisation varie en sens inverse de i_{corr} . Autrement dit, la résistance augmente lorsqu'on ajoute les additifs organiques au bain 2 pour le BEN+MONO et le BEN+TRI sauf pour le BEN+DI elle diminue. Cette évolution indique une résistance à l'usure plus élevée du revêtement de zinc dans le bain 2 en présence du BEN+MONO et BEN+TRI, ce qui signifie une augmentation de la durée de vie et de l'efficacité de protection de ces revêtements sur l'acier.

On note aussi qu'il y a une différence dans la densité de courant de corrosion croissante entre les additifs car on note que $i_{corDI} < i_{corTRI} < i_{corMONO}$, en même temps la résistance de polarisation varie en sens inverse à i_{corr} , sauf pour le DI, qui est le moins résistif, car on observe que $R_{pDI} < R_{pMONO} < R_{pTRI}$. En d'autres termes, le dépôt obtenu en présence DI est le moins résistant et celui obtenu en présence de TRI est le plus résistant. Une telle évolution est signe que la résistance à l'usure accrue au revêtement obtenu pour le bain 2 +BEN+TRI, ce qui pourrait indiquer une augmentation de la durée de vie et de l'efficacité protectrice de ce revêtement sur l'acier.

Tableau IV.20 : paramètres de corrosion des dépôts de zinc

Paramètre de corrosion	Bain 1	Bain 2	Bain 2+ BEN	Bain2+ BEN+MONO	Bain 2+ BEN+DI	Bain2+ BEN+TRI
i_{corr} (A)	1.3277 $\times 10^{-6}$	6.2893 $\times 10^{-6}$	1.4777 $\times 10^{-6}$	6.1905×10^{-6}	3.1396×10^{-6}	5.1536×10^{-6}
Taux de corrosion (mm/ans)	0.015428	0.073081	0.017171	0.071933	0.036482	0.059885
R_p (Ω)	15781	9308	13476	11927	7593.8	13091

IV.5. Microscopie optique

Les dépôts élaborés à partir des bains de zinc, ont été analysés par microscopie optique pour discerner l'état de surface des pièces avant et après qu'elles soient revêtues d'une couche de zinc. Les photos des différents dépôts sont présentées sur la figure IV.7 et tableau IV.21. Nous nous sommes surtout intéressés aux fissures des dépôts. L'agrandissement du microscope utilisé est de l'ordre de 50x. C'est un agrandissement faible mais nous avons pu distinguer la présence de fissures sur certains dépôts, d'autres sont exempts de fissures (tableau IV.3).



Figure IV.7. Photos de microscopie optique avec un agrandissement de 50x de l'électrode d'acier avant le revêtement en zinc

Tableau IV.21 : Photos des différents dépôts élaborés











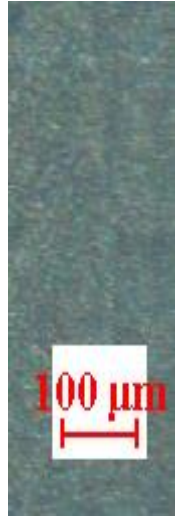

Bain 1	Bain 2	Les additifs			
		Ben	Mono	Di	Tri
					

Tableau IV.22 : Photos de microscopie optique avec agrandissement de 50x

Bain 1	Bain 2	Les additifs			
		Ben	Mono	Di	Tri
					

Le substrat en acier (Figure IV.7) a une structure fibreuse poreuse dépourvue de toute forme de sédiment et aucun dépôt n'est observé. Le tableau IV.21 montre les images de microscope optique des dépôts de zinc sur électrode d'acier obtenus dans le bain 1, le bain 2, le bain 2+BEN, le bain 2+BEN+MONO, le bain 2+BEN+DI et le bain 2+BEN+TRI. On constate que ces dépôts sont caractérisés par la présence de particules blanches de différentes tailles déposées sur la surface du substrat en acier. A noter que la couverture du substrat d'acier augmente avec l'augmentation du nombre d'additif.

- Dans le bain 1, on observe une couverture partielle du substrat d'acier par des particules de zinc de petite taille.
- Dans le bain 2, une meilleure couverture a été observée que la première couverture du substrat avec de grosses particules.
- Dans le bain 2+BEN, une couverture complète du substrat par des particules de zinc de petite taille est observée avec de petites particules qui ne sont pas des revêtements.

- Dans le bain 2+ BEN+MONO, une meilleure couverture a été observée que celle du bain 2+BEN du substrat avec de grosses particules mais pas complètement recouvertes et il y a des rayures.
- Dans le bain 2+BEN+DI, on observe une couverture complète du substrat par des particules de zinc de grande taille avec de très petits points qui ne se superposent pas.
- Dans le bain 2+BEN+TRI, une bonne couverture que celle du bain 2+BEN+DI a été observée pour le substrat avec des particules de petite taille.



Conclusion générale

Conclusion générale

Le zingage électrolytique est un processus électrochimique permettant d'améliorer les propriétés de certaines surfaces métalliques. L'ajout de substances organiques dans le bain d'électrolyse pendant l'électrodéposition conduit à des changements importants sur le dépôt recherché. La quantité nécessaire de ces additifs organiques est relativement faible et leurs actions sont souvent spécifiques pour un bain donné.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'élaboration de revêtement de zinc en utilisant un bain électrolytique : sulfaté et chloruré en présence de substances organiques variées : SDS, benzaldéhyde, monoéthanolamine, diéthanolamine et triéthanolamine.

La première partie de ce travail est consacrée à la détermination de :

- La densité de courant appropriée en utilisant le bain 1 : **ZnSO₄ (180g/l), ZnCl₂ (14g/l) et H₃BO₃ (12g/l)** ;
- La concentration de l'agent mouillant SDS ;
- La concentration du benzaldéhyde BEN qui joue le rôle d'agent nivelant et brillanture primaire ;
- La concentration des différentes substances organiques azotées MONO, DI et TRI utilisé seul et utilisé dans la composition avec le BEN.

Les résultats obtenus ont montré que :

- La meilleure densité de courant qui donne un bon dépôt est de l'ordre de 1.5A/cm².
- La meilleure concentration de l'SDS qui permet l'obtention d'un dépôt lisse et sans piqûres est de 20g/l.
- La meilleure concentration choisie pour le 'BEN' est de 0.25 ml pour 50ml du bain 2.
- Pour les compositions des substances organiques élaborées (BEN+MONO, BEN+DI et BEN+TRI) les meilleurs dépôts obtenus sont avec une concentration de 0.25 ml du 'BEN' et (0.5, 0.5 et 0.5) ml pour les additifs organiques MONO, DI et TRI respectivement.

La deuxième partie consacrée à l'étude cinétique par voltampérométrie cyclique a montré, que les compositions élaborées ont le même effet : toutes les trois compositions inhibent aussi bien le processus d'électrocrystallisation du zinc que celui du dégagement

Conclusion générale

d'hydrogène. Seulement la troisième composition (BEN+TRI) inhibe mieux les deux phénomènes.

Aussi, le test de corrosion via le tracé des droites de Tafel ainsi que la microscopie optique confirment bien que la troisième composition est la meilleure. A l'issue de cette étude, on conclut l'existence d'une relation état de surface (brillance), chaîne de la molécule et le nombre d'hydroxyde (OH) greffés : plus le nombre de carbone (chaîne longue et ramifiée) et plus le nombre d'hydroxyde est grand (mono, di et triéthanolamine), par conséquent l'énergie de résonance augmente, plus l'adsorption de la molécule considérée est plus importante. Ainsi, pour obtenir un bon dépôt, la concentration de brillantage C_B doit être petite.

$$C_{B, TRI} < C_{B, DI} < C_{B, MONO}$$

Chose qui a été confirmée par notre étude où on a trouvé que :

$$C_{B, TRI} = 5.436 \cdot 10^{-3} M$$

$$C_{B, DI} = 8,997 \cdot 10^{-3} M$$

$$C_{B, MONO} = 15.307 \cdot 10^{-3} M$$

Perspectives

Reste à faire :

1- L'étude de l'influence de quelques paramètres afin de déterminer la composition convenable de l'électrolyte :

- Concentration de ZnCl_2 ;
- Concentration de ZnSO_4 ;
- Concentration de H_3BO_3 ;
- La température, le pH, la densité de courant et le rendement en courant.
- Faire une étude comparative avec un électrolyte industriel.

2- Faire l'XPS afin de déterminer la nature de la liaison mono, di et triéthanolamine avec l'acier.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Athmani, Mémoire de Magister, Université.Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, 2013
- [2] P. Hlavackova, Thèse de doctorat, Univ.UMR CNRS 2392 de l'Ecole des Mines d'Albi – Carmaux, 2005.
- [3] T. J. Tuaweri, G.D.Wilcox, Surfaces & Coating Technology, 2006.
- [4] S. Pineau, Influence de la protection cathodique sur la colonisation de la flore sulfurogène en milieu marin, Matériaux et techniques, 2002.
- [5] R. Karima, C. Khaoula, Effets des paramètres d'électrodéposition sur le dépôts de cérium sur le zinc, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [6] M. Ratiba, Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs dits non polluants sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium, Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2008.
- [7] S. Bensaada, Technologie, 2^{ème} Edition, Ben Aknoon, 160, 2009.
- [8] E. Hicham, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par antibiotique organique, Thèse de Doctorat, Université de Oujda, 2000.
- [9] <https://www.slideshare.net/LauraSofiaRamirez/corrosion-uniforme-y-galvanica>.
- [10] A.Yacine, Optimisation des méthodes d'inspection des pipes, Thèse de Doctorat, Université de Annaba, 2014.
- [11] B. Fatima et D. Iabbassen, Etude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de plante d'oritie, Mémoire de Master, Université de Bejia, 2017.
- [12] A. Khireches, Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Sn dans une solution à 3% en poids NaCl, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, (2011).
- [13] H. Bensabra., Cours de corrosion et protection des métaux, Université de Jijel, 2016.
- [14] B. Maamar et Messai Ahmed Yakoub, Etude l'effet inhibitrice de (N-mésitylimidazole) contre la corrosion d'acier (XC70) dans un milieu acide (H₂SO₄ 0.5M) par la méthode de dosage volumétrique, Mémoire de Master, Université de Ouargla, 2013.
- [15] M. Zarour, Elaboration et caractérisation des dépôts composites Cu/WC électrodéposés, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2016.
- [16] L. Achouri, Etude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide, Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2017.

Références bibliographiques

- [17] H. MARMI, Elaboration et caractérisation des dépôts composites Ni-Co par voie électrolytique, Mémoire de Magister, Université Mohamed khider-Biskra, 2008.
- [18] S. Derbal, Electrodeposition et caractérisation de couche minces métalliques ternaires CuZnSn, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2014.
- [19] G. Laala, Tenue à la corrosion d'un dépôt de chrome électrolytique sur un substrat en acier xc45, Mémoire de Magister, Université Hadj Lakhdar de Batna, 2008.
- [20] A. El. Djeribaa, Influence des traitements de surface sur les propriétés mécaniques, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2007.
- [21] A. B., Mémoire d'ingénieur d'état en chimie, Université Badji Mokhtar, Annaba, 1997.
- [22] J. S. Santos, R. Matos, F. Trivinho-Strixino, E.C. Pereira, Titre de l'article, *Electrochimica Acta* 53, pp 644-649, 2007.
- [23] L. L. Barbosa, Guilherme Antonio Finazzi et La Carlos, *J Applied Electrochemistry* 38, pp115-125, 2008.
- [24] A. Godon, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique, Thèse de l'Université de La Rochelle, 2010.
- [25] E.Toufik, Etude des propriétés structurales magnétiques et de transport des couches minces et multicouches, préparées par électrodeposition, Thèse de doctorat, Université Mohammed V - Agdal -Rabat, 2007.
- [26] W. Herzallah, Préparation et Caractérisation de Dépôts Composites Electrodeposés en Présence d'Inhibiteurs Organiques, mémoire de Magister, Université Mohamed Khider de Biskra, 2006.
- [27] N. Shakibinia, Relations état métallurgique-propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructures, Thèse de doctorat, Université de la Rochelle, 2014.
- [28] M.R. Khelladi, Etude des mécanismes de l'électrodeposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2012.
- [29] I. Djaghout, Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel, Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2016.
- [30] H. Wendt, G. Kreysa, Génie électrochimie. Principe et procédés T1, Ed. Dunod, Paris, 2001.
- [31] M. Benaïcha, Elaboration de couches minces ternaires par voie électrochimique, caractérisation physico- chimique et électrique, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif, 2010.
- [32] H. Kheraz, Contribution à l'étude électrochimique des dépôts du nickel sur le cuivre, Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira – Bejaia, 2010.

Références bibliographiques

- [33] F. Hafaidia, Electrodeposition d'alliages Zn-Ni en milieu alcalin et leur propriété électro-catalytique, Mémoire de Magister, Université, Badji Mokhtar, Annaba, 2010.
- [34] L. Lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique, technique de l'ingénieur, M 1591, 1989.
- [35] R. E. Camley and J. Barnas, Phys. Rev. Lett.63, p664 1998.
- [36] B. L. Mentar, Effets des additifs organiques sur les propriétés de films minces granulaires de Co-Cu, Thèse de doctorat, Université de Sétif 1, 2013.
- [37] I. Djaghout, Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel, Mémoire de Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2016.
- [38] A.Dinia, G. Schmerber, C. Ulhaq, T. El Bahraoui Materials Sciences and Engineering B97 231-234 , 2003 .
- [39] H. Kheraz, Contribution à l'étude électrochimique des dépôts du nickel sur le cuivre, Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira – Bejaia, 2010.
- [40] L.N. Mendome, surfaces nanostructures de nickel électrodeposé sur divers substrats de dépôt: étude de la croissance d'interface et des caractéristiques magnétiques, Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2007.
- [41] J. M. West, Electrodeposition and corrosion processes, Van Nostrand Reinhold, London pl23. 1970.
- [42] P. Dreulle, zinc. M458.technique de l'ingénieur,1983.
- [43] P. Piessen, zingage M1600 Technique de l'ingénieur 1980.
- [44] E.M. Oliveira, G.A. Finazzi, I.A. Carlos, Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology, Surface & Coatings Technology, 200, 2006, 5978–5985
- [45] E. Sezer, B. Ustamehmetoglu, R. Katirci, Effects of a N,N-dimethyl-N-2-propeny-2-propene-1-ammonium chloride-2-propenamamide copolymer on bright nickel plating, Surface and Coatings Technology, 213 (2012) 253-263.
- [46] I. Abacha, Influence des traitement thermiques sur les couches électro-déposés de Ni-Cu-Zn , These de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2020
- [47] H. B. Hayet, Etude de l'effet des polyphénols du daphne gnidium L sur les propriétés des dépôt électrolytiques de nickel, Université 8 mai 1945 Guelma, 2018.
- [48] M. Messaouda, Elaboration et caractérisation des couches minces de zinc, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, 2020.