

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 Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire du Projet de fin d'étude
2^{ème} Année Master

ETUDE DE L'INFLUENCE DES SUBSTANCES ORGANIQUES
SUR L'ELECTRODEPOSITION DE ZINC

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Présenté par :
SLIMANI Lina
KHENTIT Khaoula

Sous la direction de :
Dr. MAHMOUDI Ourida

Juin 2022

Résumé

L'objectif principal de ce travail est d'élaborer un revêtement à base de zinc en utilisant un bain électrolytique de sulfate et chlorure en présence des additifs organiques pour la lutte contre la corrosion de l'acier. Une fois les conditions optimales conduisant à la formation d'un revêtement homogène et adhérent sont réunies, nous avons procédé à l'élaboration des dépôts de zinc par électrodéposition cathodique. Nous avons testé leurs efficacités de protection contre la corrosion dans un milieu corrosif de NaCl alors que la morphologie et la microstructure des dépôts obtenus ont été caractérisées par microscopie optique. Les techniques électrochimiques nous ont permis d'étudier la faisabilité et la cinétique de formation des revêtements, les résultats obtenus par les méthodes de polarisation et voltammétrie cyclique sont très proches ils ont montré que la résistance à la corrosion des dépôts a été fortement influencée par la composition et la morphologie des revêtements. Cette résistance est élevée dans les conditions : $I = 1.5 \text{ A/dm}^2$ $\text{pH} = 5$ $T = 20^\circ\text{C}$

Mots clés : corrosion, électrodéposition, additifs organiques, zinc.

Remerciements

En préambule à ce mémoire nous remerciant ALLAH qui nous aide et nous donne la patience et le courage.

Nous remercions chaleureusement nos parents qui nous ont soutenus tout au long de nos études, parfois au prix de quelques sacrifices et sans qui nous n'aurons pas pu atteindre ce niveau

*Nous exprimons nos profondes gratitudee et nos sincères remerciements à notre encadreur **Dr. Ourida MAHMOUDI**, maître de conférences B au département de Génie des procédés, Faculté ST à l'université 8 Mai 1945 de Guelma, pour ses conseils scientifiques et ses précieuses orientations qu'elle n'a cessé de nous apporter tout le long de la préparation de notre mémoire.*

*Nous tenons aussi à remercier le laboratoire d'électrochimie du département Génie des procédés qui nous a aidé à réaliser la partie expérimentale, sous la supervision des Ingénieurs: **Djalil DAHEL, Sihem HARIDI et Nissa EL MAADI***

*Nos remerciements s'adressent à **Mme Samia CHETTOUH, Mr Salah BOUAICHA, Mr Amine KHEROUFI et Dr M.T ABEDGHARS** pour l'aide pratique, le soutien moral et ses encouragements durant notre stage au niveau de l'URASM/CRTI -Annaba.*

Nos remerciements vont également à tous les membres du jury, qui nous ont fait l'honneur de juger ce travail. Nos sincères remerciements vont à tous les enseignants et le personnel du département génie des procédés faculté ST de l'Université 8 mai 1945 Guelma.

Enfin nous remercions gracieusement toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

*À ma très chère mère
À mon cher père
À ma sœur, À mes frères
À toute ma famille et à tous mes amis.*

Lina SLIMANI

Dédicace

*À ma très chère mère
À mon cher père
À mes sœurs, À mes frères
À toute ma famille et à tous mes amis.*

Khaoula KHENTIT

Sommaire

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. Définition de la corrosion	3
I.3. Importance de l'étude de la corrosion	4
I.4. Les différentes formes de corrosion	4
I.4.1. Corrosion uniforme	5
I.4.2. La corrosion localisée	5
I.4.3. Corrosion galvanique	5
I.4.4. Corrosion par piqûres.....	6
I.4.5. Corrosion caverneuse (par crevasses).....	7
I.4.6. Corrosion intergranulaire	8
I.4.7. Corrosion sélective (perte d'un élément d'alliage)	8
I.5. Les facteurs de la corrosion	9
I.6. Les modes de corrosion	10
I.6.1. Corrosion chimique.....	10
I.6.2. Corrosion électrochimique	11
I.6.3. Corrosion biologique	12
I.7. La lutte contre la corrosion	12
I.7.1. Protection par revêtements.....	12
I.7.1.1. Revêtement métallique	12
I.7.1.1.1. Revêtement cathodique	13
I.7.1.1.2. Revêtement anodique.....	13

Sommaire

I.7.1.2. Revêtement non métallique.....	14
I.7.1.2.1. Phosphatation	14
I.7.1.2.2. L'anodisation	14
I.7.1.2.3. Chromatation.....	14
Chapitre II : Electrodeposition des métaux	
II.1. Introduction	16
II.2. Définition	16
II.3. Principe de l'électrodeposition	16
II.3.1. Transfert de masse	19
II.3.2. Transfert de charge	19
II.3.3. Cinétique de l'électrodeposition	20
II.4. L'électrocristallisation	20
II.5. Les avantages et les inconvénients de l'électrodeposition	21
II.5.1. Les avantages de l'électrodeposition	21
II.5.2. Les inconvénients de l'électrodeposition	22
II.6. Influence des différents facteurs sur l'électrodeposition.....	22
II.6.1. Densité de courant	22
II.6.2. Potentiel d'hydrogène (pH)	23
II.6.3. Température.....	23
II.6.4. La concentration	23
II.6.5. Nature du métal à déposer	23
II.6.6. Agitation	24
II.6.7. Additifs organiques.....	24
II.6.7.1. Types d'additifs	24
II.7. Electrodeposition du zinc	26
II.7.1. Caractéristiques du zinc.....	26
II.7.1.1. Caractéristiques physico-chimiques du zinc.....	27

Sommaire

II.7.1.2. Caractéristique électrochimique	27
II.7.2. Electrolytes de zinc.....	28
II.7.3. Réactions aux électrodes du zinc	28
II.7.3.1. Réaction électrochimique	28
II.7.4. Bains de zingage	29
II.7.4.1. Bains alcalins	29
II.7.4.2. Bains acides	30

Chapitre III : Matériels et techniques expérimentales

III.1. Introduction	31
III.2. Matériels et protocole expérimentale	31
III.2.1. Produits chimiques	31
III.2.2. Bains électrolytiques	31
III.2.2.1. Rôle des agents minéraux.....	32
III.2.3. Composants d'électrolyse	32
III.2.3.1. Cellule d'électrolyse	32
III.2.3.2. Electrodes	33
III.2.3.2.1. Anode	33
III.2.3.2.2. Cathode.....	33
III.2.4. Préparation des échantillons	34
III.3. Caractérisation des revêtements électrodéposés	35
III.3.1. Voltampérométrie cyclique	35
III.3.2. Electrodes	36
III.4. Tests de corrosion.....	38
III.4.1. Droites de Tafel.....	38
III.5. Microscopie optique	39

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Choix de la composition du bain de base	41
---	----

Sommaire

IV.2. Détermination de la concentration de l'agent mouillant 'SDS'	41
IV.2.1. Influence des substances organiques sur la qualité des dépôts de zinc	42
IV.2.1.1. Effet de l'ajout du benzaldéhyde 'BA'	43
IV.2.1.2. Effet de l'ajout de l'éthylène glycol.....	44
IV.2.1.3. Effet de l'ajout de Diéthylène glycol	45
IV.2.1.4. Effet de l'ajout du Triéthylène glycol	46
IV.2.1.5. Effet de l'ajout du Polyéthylène glycol.....	47
IV.3. Analyse cinétique du dépôt	49
IV.3.1. Caractérisation de l'électrode d'acier dans différents milieux (acide borique, Chlorure de zinc, le sulfate de zinc, chlorure de zinc et sulfate de zinc)	49
IV.3.2. Etude cinétique voltampérométrique cyclique de l'électrode d'acier dans le bain A	49
IV.3.3. Influence de l'ajout du mouillant sur le voltampérogramme cyclique de l'électrode d'acier le bain A	50
IV.3.4. Influence de l'ajout des additifs organiques sur le voltampérogramme cyclique de l'électrode d'acier dans le bain 1	51
IV.4. Analyse des résultats des courbes des droites de Tafel.....	52
IV.5. Microscopie optique.....	55
Conclusion générale	58

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur la corrosion

Figure I.1 : Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion	4
Figure I.2 : Corrosion uniforme	5
Figure I.3 : Cas de corrosion galvanique d'un revêtement de zinc sur acier	6
Figure I.4 : Corrosion par piqûres	6
Figure I.5 : Représentation schématique du mécanisme de corrosion caverneuse entre deux plaques par création d'une cellule d'aération différentielle	7
Figure I.6 : Représentation schématique de particules des carbures de chrome qui ont précipité le long de joints de grains d'un acier inoxydable.....	8
Figure I.7 : Corrosion sélective.....	9
Figure I.8 : Revêtement cathodique	13
Figure I.9 : Revêtement anodique	14

Chapitre II : Electrodeposition des métaux

Figure II.1 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.....	16
Figure II.2 : Etapes élémentaires lors de la croissance électrochimique	16
Figure II.3 : Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse	20
Figure II.4 : Plusieurs plans cristallins de la structure cubique face centrée	21
Figure II.5 : Digramme de Pourbaix du système Zn-H ₂ O	26

Chapitre III : Matériels et techniques expérimentales

Figure III.1 : Montage de dépôt électrolytique.....	33
Figure III.2 : Substrat de zinc	33
Figure III.3 : Plaque d'acier.....	34
Figure III.4 : Guillotine utilisée.....	34

Figure III.5 : Polisseuse utilisée	35
Figure III.6 : Variation du potentiel entre deux valeurs limites à une certaine vitesse de balayage	36
Figure III.7 : Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques	36
Figure III.8 : Montage de voltampérométrie	38
Figure III.9 : Montage de test de corrosion (Laboratoire de corrosion, URASM/CRTI-Annaba)	38
Figure III.10 : Détermination de la densité courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel	39
Figure III.11 : Microscope optique utilisé (Laboratoire de métallographie et traitement thermique,URASM/CRTI-Annaba)	40

Chapitre IV : Résultats et discussion

Figure IV.1 : Voltamogrammes de l'électrode d'acier dans (a) $ZnSO_4$, (b) $ZnCl_2$, (c) H_3BO_3 , (d) $ZnSO_4+ZnCl_2$	49
Figure IV.2 : Voltamopérogramme cyclique de l'électrode d'acier dans le bain A ($ZnCl_2 + ZnSO_4 + H_3BO_3$)	50
Figure IV.3 : Voltamopérogramme cyclique de l'électrode d'acier dans le bain A, bain 1 (bain A + SDS)	51
Figure IV.4 : Voltammopérogrammes cyclique de l'électrode d'acier dans le bain 1, bain 2, (bain 2 + les additifs organiques EG, DEG, TEG, PEG)	52
Figure IV.5 : Droites de Tafel de dépôt de zinc à partir du bain A, bain 1 de zinc dans une solution de NaCl à 30g/l	53
Figure IV.6 : Droites de Tafel des dépôts de zinc à partir du bain A, bain 1, bain 2, bain 2+ (EG, DEG, TEG, PEG)	54

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur la corrosion

Tableau I.1 : Les facteurs de la corrosion	9
---	---

Chapitre II : Electrodeposition des métaux

Tableau II.1 : Le rôle de ces paramètres est complexe et dépend du système considéré..	22
---	----

Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques du zinc	27
--	----

Tableau II.3 : Composition du bain de zingage cyanuré à température ambiante.....	29
--	----

Tableau II.4 : Suivi du zinc et de la soude de pénétration des dépôts aux faibles densités de courant	29
--	----

Tableau II.5 : Composition usuelle d'un bain au chlorure	30
---	----

Chapitre III : Matériels et techniques expérimentales

Tableau III.1 : Caractéristiques des produits utilisés dans la partie expérimentale	31
--	----

Tableau III.2 : Compositions des bains utilisés	32
--	----

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau IV.1 : La composition du bain utilisé	41
--	----

Tableau IV.2 : Effet de la concentration de SDS sur la qualité de dépôt en fixant la densité de courant à 1.5A/dm^2	42
---	----

Tableau IV.3 : Les formules développées des additifs utilisés	43
--	----

Tableau IV.4 : Conditions de travail des dépôts obtenus pour la détermination de la concentration des additifs organiques	43
--	----

Tableau IV.5 : Effet de la concentration du BA sur la qualité de dépôt ($T=18^\circ\text{C}$; $i=1.5\text{ A/dm}^2$; $t=10\text{min}$)	44
---	----

Tableau IV.6 : Effet de la concentration de l'additif EG sur la qualité de dépôt ($T=20^\circ\text{C}$; $i=1.5\text{ A/dm}^2$; $t=10\text{min}$)	45
---	----

Tableau IV.7 : Effet de la concentration de l'additif DEG sur la qualité de dépôt	46
--	----

(T=20°C ; i=1.5 A/dm ² ; t=10min)	
Tableau IV.8 : Effet de la concentration de l’additif TEG sur la qualité de dépôt (T=20°C ; i=1.5 A/dm ² ; t=10min).	47
Tableau IV.9 : Effet de la concentration de l’additif PEG sur la qualité de (T=20°C ; i=1.5 A/dm ² ; t=10min) dépôt.	48
Tableau IV.10 : Les différents dépôts élaborés Bain A, Bain 1, Bain 2 ; EG 0.3ml, DEG 0.45ml, TEG 0.15ml, PEG 0.25ml à T=20°C ; i=1.5 A/dm ² ; t=10min.	48
Tableau IV.11 : Paramètres de corrosion des dépôts de zinc	54
Tableau IV.12 : Micrographies du microscope optique des revêtements de zinc avant les tests de corrosion avec un agrandissement de 100x.	55
Tableau IV.13 : Micrographies du microscope optique des revêtements de zinc après les tests de corrosion avec un agrandissement de 100x.	56

Liste des abréviations

CO₂	Dioxyde de carbone
O₂	Oxygène
Cu	Cuivre
ZnO	l'oxyde de zinc
Zn	Zinc
NaCl	Chlorure de sodium
HCl	Acide chlorhydrique
KCl	Chlorure de potassium
ZnSO₄	Sulfate de zinc
ZnCl₂	Chlorure de zinc
H₃BO₃	Acide borique
BA	Benzaldéhyde
PEG	Polyéthylène glycol
DEG	Diéthylène glycol
EG	Éthylène glycol
TEG	Triéthylène glycol
SDS	Dodécyl sulfate de sodium
ISO	Organisation internationale de normalisation

Introduction Générale

Introduction générale

Phénomène naturel complexe, la corrosion a toujours été un problème industriel majeur. Malgré les avancées scientifiques et les progrès technologiques accumulés au cours de ces dernières décennies, elle cause toujours un grand nombre de dommages et touche de nombreux domaines [1].

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions...etc ; sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques [2].

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 [3].

Depuis le milieu du XIX^{ème} siècle, le zinc électro-déposé 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 [4]. 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 apparu 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 [5].

Au début du XX^{ème} siècle, les premiers électrolytes faisaient appel aux composés cyanuré, 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. Le dépôt de zinc alcalin sans cyanure contient

peu de brillanceurs organiques et sa structure colonnaire permet une passivation épaisse plus protectrice...etc [5].

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 [5].

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) en présence des substances organiques qui sont les glycols.

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 (voltamétrie cyclique, test de corrosion et microscope optique).

Notre mémoire est composé de quatre chapitres.

Chapitre 1 : Généralités sur la corrosion

Chapitre 2 : Electrodéposition des métaux

Chapitre 3 : Matériels et techniques expérimentales

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Et enfin une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] <https://veillechimie.imist.ma/index.php/produits-technologies/technologies-procedes/303-la-corrosion-un-ennemi-industriel-redoutable>
- [2] A. Younsi, Etude électrochimique du comportement de l'alliage (Cu-38Zn) en milieu acide sulfurique, Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2014.
- [3] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/construction-et-travaux-publics-th3/techniques-du-batiment-connaître-les-matériaux-de-la-construction-43804210/la-corrosion-des-aciers-tba1054/>
- [4] T.J. TUAWERI, G.D. WILCOX, Surfaces & Coating Technology, 2006.
- [5] M.Moussi,A.Chettouh, Elaboration et caractérisation des couches minces de zinc, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra,2020.

Chapitre I :
Généralités sur la
corrosion

I.1. Introduction

Le phénomène de corrosion se produit lorsqu'un métal est soumis à un milieu agressif, la plupart du temps il s'agit de la combinaison de l'humidité et de l'oxygène, mais l'exposition accrue aux rayons UV ou à certaines formes d'usure peut représenter aussi une menace. Le matériau s'altère, quitte son état métallique pour se transformer en (Oxydes, sulfures, carbonates) et revient ainsi à son état naturel. La conséquence première, et la plus préjudiciable, est la perte de ses caractéristiques mécaniques. Le fer possède une forte réactivité dans ce processus électrochimique et les échanges ioniques à sa surface sont multiples. De plus, des facteurs aggravants peuvent augmenter le pouvoir corrosif d'une atmosphère, comme par exemple le degré de salinité dans l'air ou l'écaillage du métal. L'application de moyens de protection apporte des solutions pour enrayer ce phénomène, du moins le retarder.

Ainsi, traitement de surface, revêtement organique ou métallique, électrodéposition, galvanisation, et même transformation de la surface du métal, permettent à un grand nombre de produits en acier de résister à des conditions d'utilisation en extérieur. Toutefois, la préparation du support conditionne considérablement l'efficacité du traitement. L'acier doit être mis à nu, il peut être sablé, brossé, voire même brûlé. Ensuite, l'épaisseur du dépôt et son adhérence au support sont également fonction du mode d'application retenu : immersion, pulvérisation, électrodéposition, pinceau [1].

I.2. Définition de la corrosion

D'après la norme internationale **ISO 8044 :1999**, la corrosion est définie comme l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie [2].

Ou encore comme une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement [3, 4]. L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer ; elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives (**Figure I.1**).



Figure I.1 : Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion [5,6].

I.3. Importance de l'étude de la corrosion

L'importance de l'étude de la corrosion est double [7] :

- La première est économique, elle concerne de nombreuses installations : Tubes, bacs de stockage, échangeurs de chaleur, ...etc. Dans l'impact de la corrosion on distingue les pertes directes et les pertes indirectes, que nous allons examiner.
- **Pertes directes** : Les pertes directes prennent en compte le prix des pièces à changer, la main d'œuvre, le coût de l'entretien et du contrôle, le prix des revêtements, inhibiteurs...etc.
 - a. **Pertes de produits** : à la suite de perforation des installations, on peut assister à des pertes d'eau, d'huile, de gaz et d'autres produits.
 - b. **Pertes de production** : Diminution d'un transfert de masse ou de chaleur, par suite de l'accumulation de produits de corrosion à l'intérieur des canalisations.
 - c. **Pertes par contamination des produits** : Dans une unité de production de détergents le passage d'une petite quantité de cuivre provenant d'une faible corrosion de tubes en cuivre peut endommager un bain entier de savon.
- **Pertes indirectes** : Elles sont très délicates à évaluer ; elles sont relatives au manque à gagner, aux pertes de production et de productivité.
- La seconde est la conservation appliquée premièrement aux ressources de métal dont les réserves mondiales sont limitées et dont la destruction implique des pertes correspondantes d'énergie, et de réserves d'eau accompagnant la production et la fabrication des structures métalliques.

I.4. Les différentes formes de corrosion

I.4.1. Corrosion uniforme

La corrosion uniforme (**Figure I.2**) 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 [8].



Figure I.2 : Corrosion uniforme [9].

I.4.2. La corrosion localisée

La corrosion localisée intervenant sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un environnement corrosif, elle peut apparaître sous forme de piqûres, fissures, sillons, etc. En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problème donc, c'est l'aspect de corrosion le plus dangereux car l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal [10].

I.4.3. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique survient lorsque deux métaux, dont les potentiels de corrosion sont différents, restent en contact en présence d'un électrolyte : il se forme alors une pile de corrosion (**Figure I.3**). Le métal dont le potentiel de corrosion est le plus faible va se consommer préférentiellement, protégeant ainsi le métal « noble ».

Par exemple, une pièce d'aluminium non passivée en contact avec une pièce en acier se corrodera tandis que la pièce en acier sera épargnée. Sur un véhicule actuel, les pièces de carrosserie telles que les capots moteurs en aluminium doivent être isolés électriquement des parties en acier par des séparateurs isolants pour éviter ce phénomène.

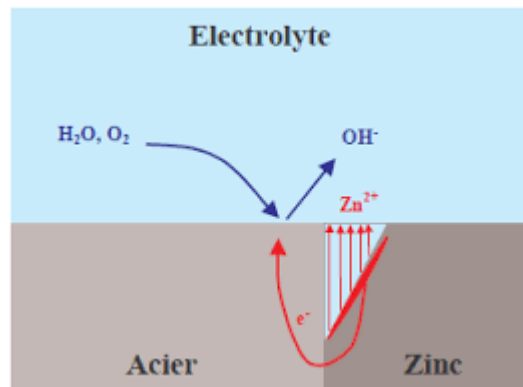


Figure I.3 : Cas de corrosion galvanique d'un revêtement de zinc sur acier. Le métal le plus actif (ou anodique) va se corroder rapidement tandis que le métal en contact le moins actif (ou cathodique, qui est l'acier dans notre exemple) sera préservé [11].

I.4.4. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres se produit lorsque la couche protectrice d'oxyde présente sur la surface de l'acier inoxydable se dégrade. Le métal ainsi exposé peut alors perdre des électrons par oxydation en présence d'une solution aqueuse corrosive. Cette réaction électrochimique déclenche la formation de petites cavités ou « piqûres ».

Ces piqûres, généralement décelables en procédant à un examen visuel approfondi, peuvent devenir suffisamment profondes pour perforer entièrement la paroi d'un tube. La corrosion par piqûres peut également faciliter l'apparition de fissures dans des composants soumis à des contraintes de traction. Une forte concentration en ions chlorures – créée notamment par l'évaporation de gouttelettes d'eau salée déposées sur une surface – favorisent la corrosion par piqûres, en particulier à des températures élevées.

Lorsque l'on examine un tube métallique pour y trouver les signes d'une corrosion par piqûres, on recherchera des dépôts bruns rougeâtres d'oxyde de fer ainsi que la présence éventuelle de cavités qui auront pu se former sur la surface du métal [12] (**Figure I.4**).



Figure I.4 : Corrosion par piqûres [13].

I.4.5. Corrosion caverneuse (par crevasses)

La corrosion caverneuse est le type de corrosion le plus dommageable pour un véhicule ; c'est en effet une corrosion localisée qui passe habituellement inaperçue durant les premiers stades car elle s'initie à l'intérieur des corps creux : l'attaque est souvent rapide et peut aller jusqu'à la perforation des pièces. La corrosion caverneuse peut provenir de petits volumes d'électrolyte piégés dans des trous, des interstices ou des joints d'étanchéité. Elle est due à un gradient de concentration en dioxygène dissous entre deux parties de la même pièce de métal, créant une pile de concentration électrochimique. La corrosion apparaît aux endroits où la concentration en oxygène est la plus faible. On décrit la corrosion caverneuse [11] par la création d'une cellule d'aération différentielle (abondance d'oxygène à la surface de l'électrolyte et déficience d'oxygène à la surface du métal). Le mécanisme proposé pour expliquer la corrosion caverneuse est illustré par la (Figure I.5).

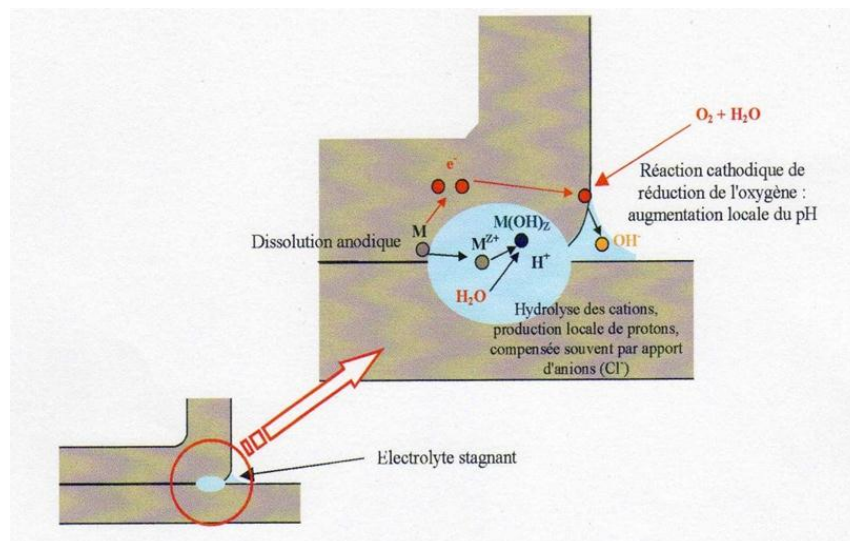
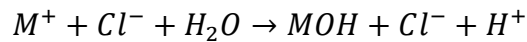


Figure I.5 : Représentation schématique du mécanisme de corrosion caverneuse entre deux plaques par création d'une cellule d'aération différentielle [11].

Le mécanisme de cette corrosion peut être décomposé en plusieurs étapes :

- L'oxygène initialement présent dans la cavité est consommé par la réaction cathodique de réduction de l'oxygène. Le confinement empêche le renouvellement de l'oxygène, la pile d'aération différentielle rend alors le métal encore plus anodique accélère la dissolution du métal et provoque l'accumulation de cations dans la cavité.
- L'accumulation de cations conduit à la diffusion d'anions (souvent des chlorures qui sont très mobiles) afin de conserver la neutralité électrique. Il en

résulte une concentration élevée de chlorures métalliques facilement hydrolysables :



- La diminution locale du pH conduit à l'accélération de la dissolution du métal. La réaction est alors autocatalytique.

I.4.6. Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire se produit généralement le long des joints de grains de certains alliages. Ce type de corrosion prévaut notamment dans certains aciers inoxydables qui deviennent, après avoir été chauffés assez longtemps à une température comprise entre 500C° et 800C°, vulnérable à une attaque intergranulaire. Ce traitement thermique favorise la formation de petites particules de précipité de carbure de chrome ($Cr_{23}C_6$) à la suite d'une réaction entre le chrome et le carbone dans l'acier inoxydable (**Figure I.6**). Ces deux éléments diffusent jusqu'aux joints de grains pour que se forment les précipités, ce qui engendre une zone appauvrie en chrome près du joint de grains. Cette région devient alors fortement sujette à la corrosion intergranulaire [8].

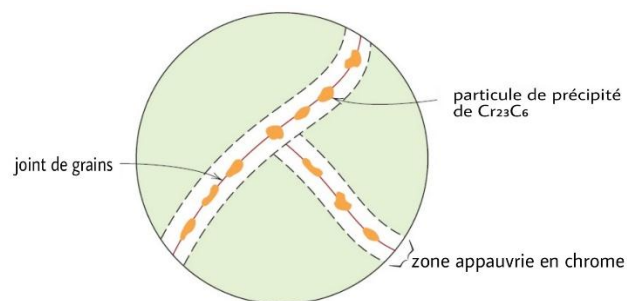


Figure I.6 : Représentation schématique de particules des carbures de chrome qui ont précipité le long de joints de grains d'un acier inoxydable [14].

I.4.7. Corrosion sélective (perte d'un élément d'alliage)

Dans le cas de la corrosion sélective (**Figure I.7**), l'un des métaux (le métal anodique) composant un alliage est sélectivement corrodé. Ce phénomène est observé dans le cas de la dézincification des laitons (alliages Cu-Zn) ou de la corrosion par le graphite dans les fontes grises.

La dézincification des laitons peut présenter deux formes : soit une corrosion uniforme pour laquelle l'alliage est détruit couche par couche. Elle concerne les laitons à haute

teneur en zinc en milieu acide ; soit une corrosion par piqûres pour laquelle on observe des résidus poreux de cuivre et de produits de la corrosion. Elle concerne les laitons à faible teneur en zinc en milieu chloruré et chaud. Pour prévenir ce type de corrosion, on peut réduire l'agressivité du milieu (utilisation d'inhibiteurs), mettre en place des dispositifs de protection cathodique ou encore utiliser des laitons plus résistants (laitons rouges à moins de 15% de zinc, laitons enrichis en étain ou arsenic qui sont des éléments d'alliages inhibiteurs). La corrosion par le graphite concerne les fontes grises dans les sols et dans l'eau. Le fer est attaqué préférentiellement. Le graphite étant cathodique par rapport au fer, il se constitue une pile galvanique dans laquelle l'anode de fer se dissout laissant une masse poreuse de graphite et de rouille. L'attaque est généralement longue et souvent peu apparente mais conduit à une perte de résistance mécanique très importante. Par contre, la géométrie de la pièce n'est pas modifiée [15].



Figure I.7 : Corrosion sélective [16].

I.5. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (**Tableau I.1**).

Tableau I.1 : Les facteurs de la corrosion.

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant de 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 -Tension mécanique -Modification des revêtements protecteurs

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques des deux paramètres, la température et le pH. Ils ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO_2 [17,18].

➤ **Effet de la température**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [19].

➤ **Effet de l'acidité**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction de pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution de pH du milieu [20].

➤ **Régime hydrodynamique**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [21].

➤ **La salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité une influence sur la conductivité du milieu [19].

I.6. Les modes de corrosion

Le phénomène de corrosion peut se développer suivant différents processus :

I.6.1. Corrosion chimique

Elle correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse ou une phase liquide [22] ; dans le premier cas on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus ou moins protecteur. Les cas de corrosion chimique par une phase liquide et ne relevant pas de la corrosion électrochimique sont extrêmement rares. On peut cependant citer l'exemple de la réaction d'un métal avec un autre métal liquide comme lors de la formation d'un amalgame entre le mercure liquide et des métaux tels que le cuivre, le cadmium, ...etc.

I.6.2. Corrosion électrochimique

C'est le mode le plus fréquent. Elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [23].

➤ **Mécanisme de la corrosion électrochimique :**

D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation du métal à l'anode, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution à la cathode, conduit à l'obtention d'un potentiel « mixte » de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel d'abandon, situé dans un domaine du diagramme potentiel-pH (diagramme de Pourbaix) où le métal est actif. La totalité de la surface du métal prend cette valeur de potentiel et est le siège d'une corrosion décrite par la réaction (I.1) :



Où *Red* désigne l'espèce réduite et Ox^{n+} l'oxydant associé.

La corrosion ne peut avoir lieu que si les électrons cédés par l'oxydation du métal sont captés par un autre couple oxydo-réducteur correspondant à la réaction de réduction du moteur de corrosion. En corrosion humide, les moteurs essentiels sont l'eau, les protons H^{+} (milieu désaéré, la concentration en O_2 dissous étant considérée négligeable devant celle en ions H^{+}) et l'oxygène dissous (milieu aéré, le courant de réduction de O_2 dissous supérieur à celui des ions H^{+}). Ainsi, dans ces différents milieux, les réactions ayant lieu [24] :

Réaction d'oxydation d'un métal *M* en ses ions M^{n+}

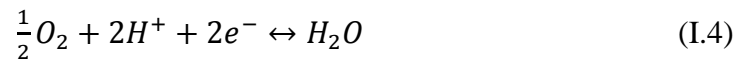


Réaction de réduction de l'agent oxydant, moteur de corrosion :

- En milieu acide et désaéré :



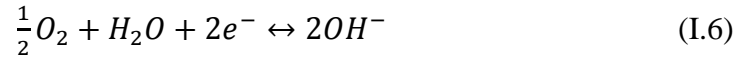
- En milieu neutre ou basique et désaéré :



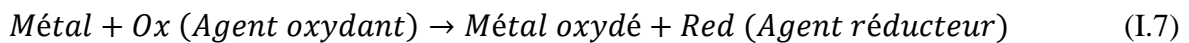
- En milieu neutre ou basique et désaéré :



- En milieu neutre ou basique et aéré :



La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



I.6.3. Corrosion biologique

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO_2 et SO_2 , sur le matériau métallique. Les canalisations enterrées sont sujettes à ce type de corrosion [22].

I.7. La lutte contre la corrosion

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs. Et, dès la phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation. [25].

Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci-après :

- Prévention par une forme adaptée des pièces
- Prévention par un choix judicieux des matériaux
- Protection par revêtements
- Protection par inhibiteurs

I.7.1. Protection par revêtements

I.7.1.1. Revêtement métallique

En présence d'un électrolyte, un métal peut être anodique ou cathodique par rapport à un autre métal [26].

Deux méthodes de protection découlent de ce phénomène :

- Protection par revêtement cathodique
- Protection par revêtement anodique

I.7.1.1.1. Revêtement cathodique

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. Ce peut être un dépôt de cuivre, plomb, étain, nickel, chrome, etc... sur du fer.

Si la couche protectrice est continue et non poreuse, aucune attaque n'aura lieu. Par contre, en cas de défaut du revêtement la couche de métal cathodique n'est pas attaquée mais par contre, le fer est corrodé sous la couche protectrice qui tend à se détacher du support. Pour ce type de revêtement, il est donc indispensable que le revêtement ne présente aucune discontinuité et que son épaisseur soit suffisante [26].

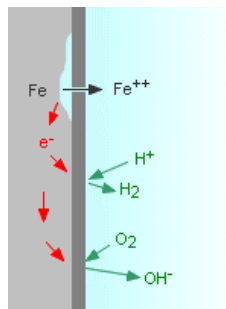


Figure I.8 : Revêtement cathodique [26].

I.7.1.1.2. Revêtement anodique

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) pour la protection du fer, mais ce peut être aussi un dépôt d'aluminium ou de cadmium.

En cas de discontinuité de la couche protectrice, le fer n'est pas attaqué. Seul le métal anodique est corrodé. La couche d'oxydes obtenue protège d'ailleurs le zinc d'une attaque ultérieure.

Ce revêtement est donc efficace même en cas de fissures ou d'épaisseurs trop faibles, à condition que les oxydes formés ne soient pas éliminés constamment par une action mécanique [26].

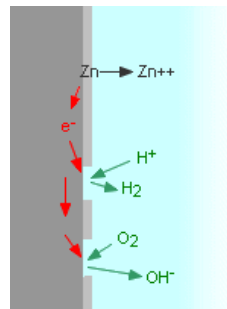


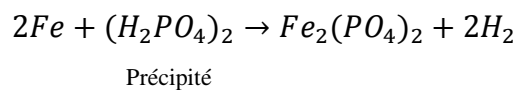
Figure I.9 : Revêtement anodique [26].

I.7.1.2. Revêtement non métallique

Cette protection consiste à recouvrir la surface du métal d'un véritable revêtement ou à modifier la couche superficielle afin de la rendre protectrice [8].

I.7.1.2.1. Phosphatation

La phosphatation consiste à plonger les pièces en acier dans une solution aqueuse contenant essentiellement un phosphate métallique diacide. Des produits de réaction précipitent à la surface formant une couche de phosphate :



La phosphatation n'apporte pas une grande protection contre la corrosion. Elle est utilisée en tant que base pour les peintures car elle donne une bonne adhérence à la peinture de l'acier [8].

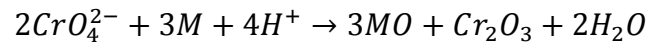
I.7.1.2.2. L'anodisation

Elle est appliquée essentiellement pour l'aluminium et ses alliages. Ce procédé consiste à renforcer le film d'oxydation (alumine) naturel par oxydation anodique, qui présente une bonne protection contre la corrosion atmosphérique. L'anodisation de l'aluminium est réalisée par l'immersion de ce dernier dans une solution appropriée, par exemple l'acide sulfurique, avec l'application d'une tension de 15 à 25V. Il se forme un film d'oxyde (Al_2O_3) [8].

I.7.1.2.3. Chromatation

La Chromatation s'applique principalement au zinc et à l'aluminium, souvent après un traitement préalable de phosphatation ou d'anodisation dont elle renforce l'effet. La

Chromatation est réalisée par l'immersion de l'objet dans une solution qui contient des ions chromate ou bichromate. La réaction suivante indique de manière simplifiée la réaction du métal formant un oxyde bivalent avec des chromates [8] :



Références bibliographiques

- [1] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/construction-et-travaux-publics-th3/techniques-du-batiment-connaître-les-matériaux-de-la-construction-43804210/la-corrosion-des-aciers-tba1054/>
- [2] A. Maillat, Interactions argilite de Tournemire / fer métal en contexte in situ : résultats à 10 ans de contact, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2012.
- [3] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Traité des Matériaux 12, Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [4] K. E. Heusler, D. Landolt, S. Trasatti, Electrochemical corrosion nomenclature, Pure and Applied Chemistry 61, 1989.
- [5] <https://www.bricolemar.com/blog/como-evitar-corrosion/>
- [6] <https://www.powerandmotoryacht.com/maintenance/how-keep-marine-growth-fouling-your-propellers>
- [7] L. Babouri, Etude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin, mémoire de magister, Université de 20 aout 1955 de Skikda, Algérie, 2008.
- [8] L. Saghi, Etude des paramètres de revêtement des aciers à chaud par le zinc, mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2010.
- [9] https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_uniforme.htm
- [10] L. Hamadi, Étude comparative de la corrosion localisée d'un acier ordinaire et d'un acier inoxydable, Mémoire de magister, Université Hadj Lakhdar-Batna, 2014.
- [11] B. Lefevre, Thèse de doctorat, Corrosion des aciers revêtus de zinc dans les zones Confinées des carrossiers, Métallurgie et Matériaux, Laboratoire de Physico-Chimie des Surface, ENSCP. Paris VI, 2004.
- [12] <https://www.swagelok.com/fr/blog/pitting-corrosion-crevice-corrosion-identifying-the-differences>
- [13] https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_piqure.htm
- [14] <https://www.theses.fr/2020UPSLC018.pdf>
- [15] <https://www.univ-chlef.dz/ft/wp-content/uploads/2020/04/Cours-de-Corrosion-2020-1.pdf>
- [16] <https://docplayer.fr/storage/64/52231486/52231486.pdf>
- [17] L. N. Putilova, S. A. Balezin, V. P Barranki Métallique corrosion inhibitors, Pergamon Press, New-York, USA, 1960.

- [18] I. A Ammar, F. M El Khorafi, Werkst., Corrosion, 1973.
- [19] S. Payan, Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux-France, 2001.
- [20] E. S. Ivanov, Inhibitors for Métal Corrosion in Acid Media, Metallurgy, Moscow, Russia, 1986.
- [21] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives Corros. Sci. 45, 2003.
- [22] R. Perin, J. Pierre Charff, Chimie industrielle, 2ème édition, 1999.
- [23] B. Sutter, Les conférences du CETIM corrosion et anticorrosion, 1998.
- [24] B. Messaoudi, Etude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques, Thèse de docteur d'état, Université de Sétif, 2003.
- [25] F. Constantin, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2011.
- [26] <http://processs.free.fr/Pages/VersionWeb.php?page=9120>

*Chapitre II:
Electrodéposition des
métaux*

II.1. Introduction

Parmi les moyens de protection anticorrosion des matériaux, la modification de l'interface métal-solution par élaboration d'un revêtement protecteur métallique (électrodéposition) 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 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 [1].

II.2. Définition

L'électrodéposition est une méthode électrochimique de formation de films aussi bien métalliques que sous forme d'oxydes. C'est un processus très utilisé dans l'industrie pour beaucoup de types d'applications [2]. Les termes "déposition" et "électrodéposition" sont des termes anglophones. Il serait plus correct d'utiliser "dépôt" ou "électro dépôt" pour parler de l'objet déposé, mais aussi de l'action de déposer [3].

II.3. Principe de l'électrodéposition

Un système électrochimique est constitué de deux électrodes (conducteur électronique), d'un électrolyte (conducteur ionique) contenant un couple redox (espèces électroactives) assurant une transformation chimique avec un transfert d'électrons [4]. L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution, afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé au niveau de la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer et selon le cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexants ou des additifs. Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre [5, 6].

L'électrodéposition a plusieurs avantages, entre autres sa simplicité de mise en œuvre, son coût peu élevé, la gamme de températures étendue utilisée et les possibilités de géométries complexes qu'elle offre. Les revêtements issus de l'électrodéposition sont destinés souvent à conférer de nouvelles propriétés au substrat, telle que la protection contre la corrosion, la brillance métallique, la rugosité nanométrique et l'amélioration de différentes propriétés, etc. Le choix du métal et le sel qui lui correspond dépend des objectifs de l'étude. Le schéma de principe (**Figure II.1**), présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition.

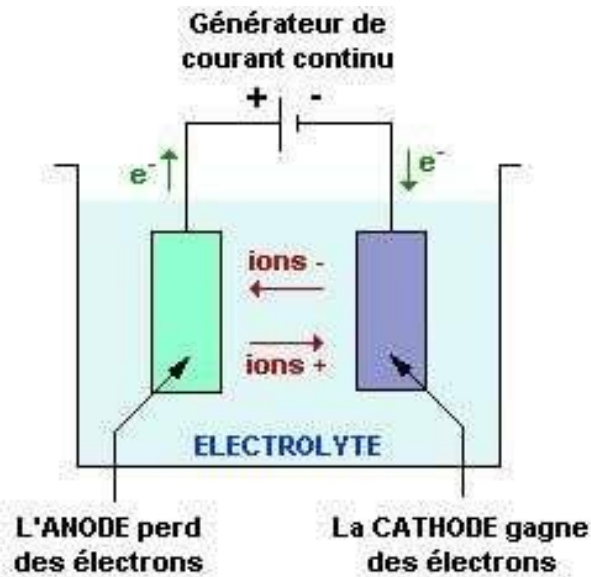


Figure II.1: Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse [7].

Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique. L'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat (Figure II.2). L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction (II.1) [8].

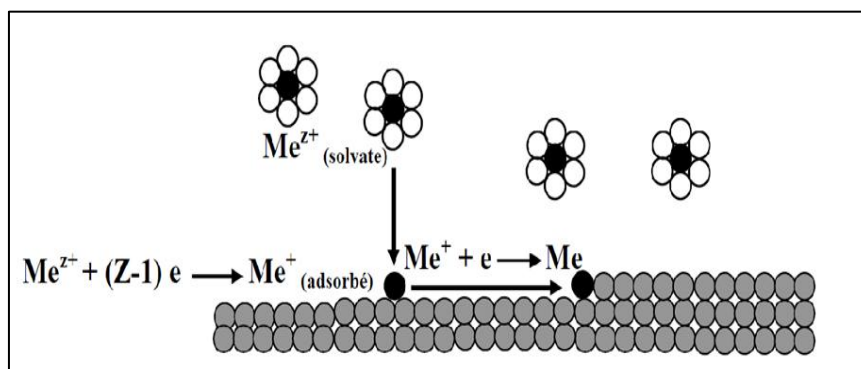


Figure II.2 : Etapes élémentaires lors de la croissance électrochimique [3].

La réduction de l'ion M^{n+} et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. L'équation susmentionnée est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (II.2)$$

E° : potentiel standard du couple ox/red (V),

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$),

T : température à laquelle s'effectue la réaction (K),

n : nombre d'électrons mis en jeu,

F : constante de Faraday ($96485,338 \text{ C / mole d'électrons}$),

a : activité du réactif ou du produit ($a = \gamma * \text{concentration [mol. l}^{-1}\text{]}$, où γ n'est que très rarement égal à un. On confond cependant très souvent activité et concentration).

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel E_I différent du potentiel E_{eq} , on favorise la réaction soit dans le sens 1 de la réduction, soit dans le sens 2 de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à E_{eq} , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode.

La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = E_I - E_{eq} \quad (II.3)$$

Où

E_I : le potentiel appliqué (V),

i : le courant d'électrolyse (A), considéré négatif par convention dans le cas d'une réduction.

Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode (η_{exp}) qui diffère de η par terme IR_S qui représente le terme de chute ohmique (La résistance de solution est propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes (travail- référence) selon l'équation :

$$\eta_{exp} = \eta + IR_S \quad (II.4)$$

Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions ou à partir des espèces dans lesquelles cet élément est au nombre d'oxydation n , la valeur de la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée avec l'expression de Faraday :

$$m = M \cdot I \cdot \frac{t}{nF} \quad (II.5)$$

Où : I est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisée pour déposer le métal ; F est le faraday.

La vitesse de déposition peut être déduite de l'expression précédente ; ainsi si on appelle ε l'épaisseur de métal déposée pendant un temps t , la vitesse aura la forme : $v = \varepsilon / t E$ [9].

La masse m peut être en fonction de la masse volumique ρ du métal et de la surface S du dépôt :

$$m = \rho \cdot S \cdot \varepsilon \quad (\text{II.6})$$

Où

$$m = M \cdot I \cdot t_m = M \cdot I \cdot \frac{t}{n \cdot F} = M \cdot i \cdot S \cdot \frac{t}{n \cdot F} \quad (\text{II.7})$$

$$\text{De (II.6) et (II.7), on déduit } v = \varepsilon/t = M \cdot i/n \cdot f \cdot \rho \quad (\text{II.8})$$

Où : i est la densité du courant (A)

➤ Mécanisme de l'électrodéposition

Si l'électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors possible, à un potentiel donné de déposer ce métal. Il est généralement admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires [10].

II.3.1. Transfert de masse

Il s'agit du transfert des ions hydratés depuis la solution jusqu'à l'interface métal-solution.

Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène [11,12] :

- La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode.
- La diffusion liée au mouvement des espèces, est due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode.
- La convection ou déplacement des particules sous l'influence du mouvement du milieu (agitations mécanique, thermique...).

II.3.2. 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. Dans ce contexte, plusieurs théories ont été mises en œuvre pour décrire un tel processus. Selon la théorie la plus ancienne de Lorenz [13], les ions présents dans la double couche électrochimique se déplacent directement vers la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent puis se déchargent pour former des atomes. L'atome ainsi obtenu, diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. L'autre théorie, plus majoritairement retenue, fut développée durant les années 60 par Bockris [13,14]. Elle précise que l'ion solvaté vient

s'absorber sur la surface et diffuse alors superficiellement, sous la forme d'adion (ion solvaté et adsorbé) vers un site d'incorporation où il se neutralise pour former un atome.

En résumé, les anciennes théories admettent que le transfert de charges et la cristallisation s'accomplissent simultanément : l'ion se décharge sur une imperfection du métal. Les théories actuelles admettent deux réactions séparées : transfert et cristallisation ; l'ion se décharge en n'importe quel point d'une surface et diffuse vers un point privilégié pour s'intégrer au réseau cristallin (**Figure II. 3**).

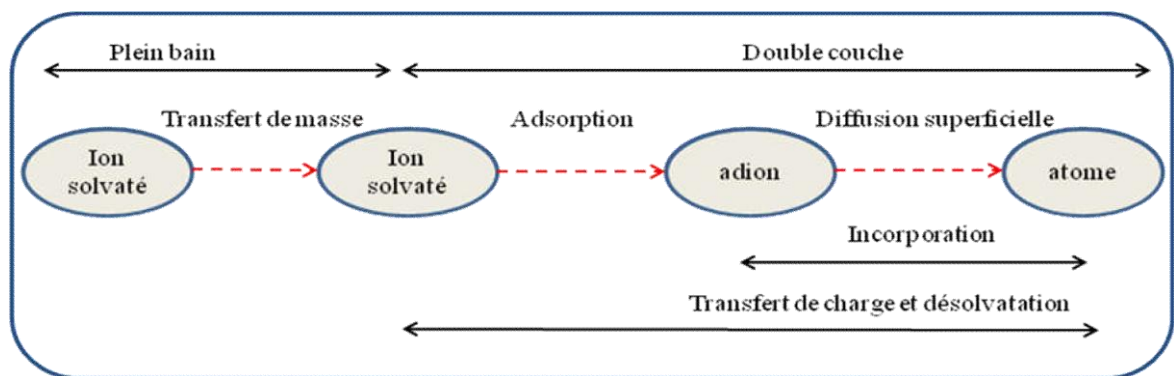


Figure II.3: Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse [4, 13].

II.3.3. 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 limitante [5, 6].

II.4. L'électrocristallisation

On désigne l'état intermédiaire où l'atome métallique est adsorbé à la surface de l'électrode par le nom d'« adatome » ou d'« adion » (par abréviation de « ion adsorbé »). L'intégration de cet adion au réseau cristallin fait intervenir deux processus fondamentaux : la nucléation et la croissance cristalline.

Le film métallique résultant de l'électrocristallisation est un assemblage de cristaux qui s'organisent entre eux selon différentes directions cristallographiques. Les cristaux peuvent être représentés comme un empilement ordonné d'atomes formant un réseau. Ce réseau

cristallin est lui-même constitué d'un assemblage de mailles élémentaires, qui constituent la plus petite entité permettant de le décrire.

Les mailles élémentaires présentent par ailleurs différents plans atomiques qui sont désignés par les indices de Miller. Lorsque certains plans sont privilégiés par rapport à d'autres, le revêtement possède alors une orientation cristalline préférentielle.

En général, l'énergie de formation du cristal varie en fonction des plans cristallographiques. Pour la structure cristalline de l'argent (cubique face centrée), l'énergie d'activation des différents plans décroît selon l'ordre suivant : $(110) > (100) > (111)$ (**Figure II.4**).

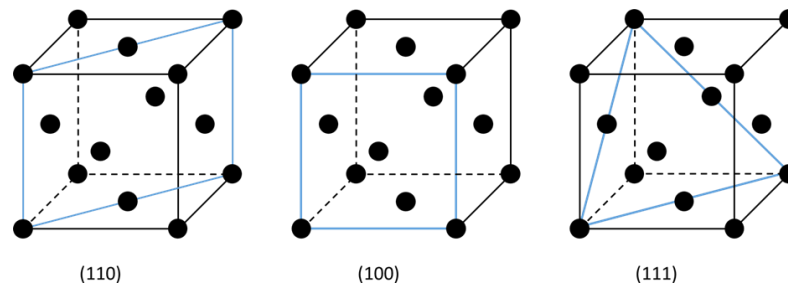


Figure II.4 : Plusieurs plans cristallins de la structure cubique face centrée [15].

Des revêtements d'un même métal sont donc susceptibles de cristalliser non seulement dans des réseaux différents, mais peuvent également présenter des orientations préférentielles diverses pour un réseau identique. Ceci témoigne de la complexité du phénomène d'électrocristallisation [15].

II.5. Les avantages et les inconvénients de l'électrodéposition

II.5.1. Les avantages de l'électrodéposition

Les avantages de l'électrodéposition sont :

- La production en une seule étape de pièces ayant des formes complexes répondant à des normes précises.
- Ce processus peut être utilisé aussi bien à l'échelle industrielle qu'à l'échelle artisanale.
- Le plan de base et les équipements pour la protection de certaines pièces précises n'est relativement pas cher.
- L'habileté de la production des produits recouverts par des couches très minces et sans porosité [16].

II.5.2. Les 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 [16].

II.6. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition

Différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques de dépôts. Ces paramètres sont généralement classés suivant deux catégories : les conditions initiales qui sont imposées par l'expérimentateur et les conditions dites temporelles (**Tableau II.1**) qui dépendent de l'évolution du système. Le rôle de ces paramètres est complexe et dépend du système considéré [17].

Tableau. II.1 : Conditions influençant les caractéristiques des revêtements [17].

Conditions initiales	Conditions temporelles
- Nature du substrat	- Electrolyte (concentration, pH..)
- Préparation du substrat	- Evolution de la surface
- Type d'anode	- Paramètres électriques
- Electrolyte (concentrations, pH, additifs, pureté des sels, ...)	- Réactions parasites
- Paramètres électriques	- Autres conditions
- Distance entre cathode et anode	
- Agitation	
- Température du bain	
- Autres conditions	

II.6.1. Densité de courant

Une augmentation de la densité de courant facilite la formation de nouveaux germes, en augmentant le nombre d'ions déchargés par unité de surface. Elle provoque également une baisse de la concentration des cations dans la couche de diffusion, de telle sorte que ces ions se trouvent plus éloignés des surfaces de croissance des cristaux déjà formés. Par ailleurs la polarisation cathodique augmente, et de ce fait les grains cristallins du dépôt sont plus fins. Cependant, si la densité de courant dépasse une certaine valeur, la taille des grains ne diminue

plus et généralement dans ce cas, le dépôt devient poreux et spongieux et souvent peu adhérent à la cathode [18].

II.6.2. Potentiel d'hydrogène (pH)

Lorsqu'on dépose électrolytiquement un métal sur une cathode le dépôt des ions du métal est souvent accompagné par un dépôt d'ion d'hydrogène. Lorsque le dégagement d'hydrogène est très important, il influe négativement sur le rendement de courant. L'emprisonnement de l'hydrogène dans dépôt produit des tensions internes qui peuvent provoquer des déchirures dans un revêtement et parfois même un décollement du revêtement [19].

II.6.3. Température

L'élévation de la température produit deux effets opposés sur la structure du dépôt. Elle entraîne accroissement la vitesse de diffusion, s'opposant à l'épuisement de la couche de diffusion favorisant ainsi une structure à grains fins, et une diminution de la surtension, donc de la polarisation cathodique. Or, les dépôts fins sont toujours accompagnés d'une polarisation levée c'est donc un dépôt à gros grains qui aurait tendance à se former aux températures élevées (en général, aux températures moyennes, c'est la première action qui emporte, alors qu'aux températures élevées, la seconde prédomine) [18].

II.6.4. La concentration

Il est préférable d'avoir dans un électrolyte peu d'ions électro actifs libres et de disposer en même temps de beaucoup de molécules non dissociées, servant de réservoir d'ions métalliques à déposer. Pour les électrolytes bien ionisés, qui contiennent à l'état libre beaucoup d'ions électroactifs, on ajoute généralement des sels conducteurs qui réduisent la dissociation du sel métallique, diminuant aussi la concentration d'ions libres tout en maintenant une réserve importante qui peut se dissocier en cas de besoin. Dans les électrolytes complexes, la concentration d'ion libre est très faible.

La tension d'équilibre est alors déplacée vers des valeurs plus négatives, du fait de la diminution de la concentration des ions électro actifs libres, et la surtension augmente, entraînant la formation de dépôts constitués de cristaux très lins [20].

II.6.5. Nature du métal à déposer

La structure d'un dépôt dépend du métal et des conditions d'électrolyse. Andropov [21] classe les métaux en trois groupes suivant leur structure, leur attitude à donner des dépôts plus ou moins fins :

- 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.6.6. 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 [22]. L'agitation du bain a pour but [23] de :

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

II.6.7. Additifs 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, etc). Donc ce sont des ajoutées pour améliorer les propriétés finales des dépôts ou pour avoir des propriétés nouvelles [24].

II.6.7.1. 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 [25].

➤ 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 certain nivellement du dépôt [17].

➤ 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-SO₄... etc [26].

• 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≡C, C-OH, C=C-C-O,

C=N, C≡N, N=N, N-C=S et -(CH₂-CH₂-O-) tel que le butanediol, la coumarine et la thiourée, ...etc [27].

II.7. Electrodéposition du 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.5).

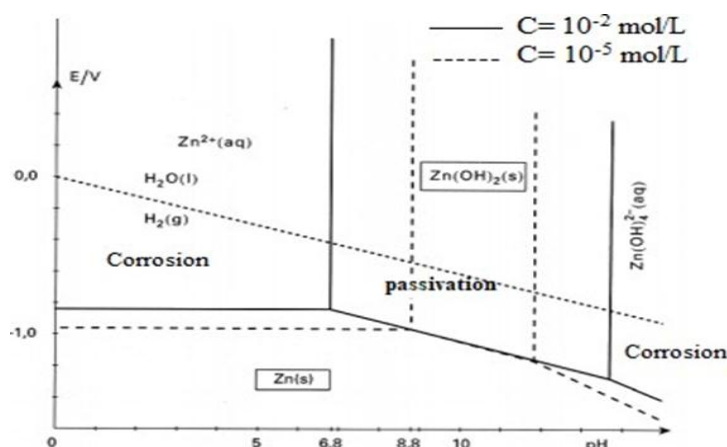


Figure II.5. Diagramme de Pourbaix du système Zn-H₂O [28].

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 [28].

II.7.1. Caractéristiques du zinc

Le mot zinc vient de l'allemand "zinke" qui signifie pointe en français. Même s'il ne représente que 0,012% de la croûte terrestre, il est présent dans l'eau, le sol et l'air ; de plus il est une composante essentielle et indispensable du corps humain. Le zinc est, dans la nature, habituellement associé à d'autres métaux tels que le cuivre et le plomb. Des siècles avant d'être découvert sous sa forme "pure", le minerai de zinc était connu à l'état d'alliage avec le cuivre et l'étain. Parmi ces composés, citons : l'oxyde de zinc ZnO (blanc de zinc ou blanc de neige), le chlorure ZnCl₂, le sulfure ZnS (blende), le sulfate ZnSO₄. Le Zinc est un solide dont la température normale d'ébullition est voisine de 907 C°, c'est-à-dire que c'est un corps

assez volatil. C'est un métal usuel assez mou, à chaud le zinc réagit vivement avec l'oxygène, les halogènes et le soufre. A l'état pur le zinc n'est pas toxique et il est utilisé soit sous forme massive, soit sous forme de revêtement pour la protection contre la corrosion atmosphérique. Le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) est difficile à préparer à l'état anhydre. Ces sels sont principalement utilisés comme flux de galvanisation et comme composant de l'électrolyte des piles [29].

II.7.1.1. Caractéristiques physico-chimiques du zinc

Le zinc est une ressource non renouvelable. Les principales caractéristiques physico-chimiques du zinc sont reportées dans le (Tableau II.2) [30] :

Tableau II.2 : 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'ebullition	907	(°C)
Conductivité thermique	101.9	(x. m ⁻¹ . K ⁻¹)
Capacité thermique massique entre 20 et 100 C°	397.6	(J. Kg ⁻¹ . K ⁻¹)
Conductivité électrique	16,6x16 ⁶	S.m ⁻¹
Énergie de fusion	7,322	kJ.mol ⁻¹
Structure cristalline	Hexagonal compact	-
État(s) d' oxidation	2	-
Rayon atomique	0.138	(nm)
Dureté	2.5	(Mohs)
Tension superficielle (zinc liquide)	7.58	(mN/cm)
Conductivité thermique	113	(W.m ⁻¹ . K)

Le zinc est un métal dont l'utilisation est largement ré pondue 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.7.1.2. Caractéristique électrochimique

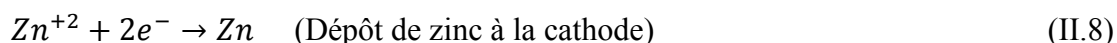
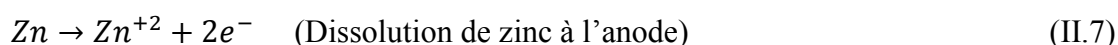
Au point de vue électrochimique, le zinc est réducteur vis-à-vis de la plupart des métaux sauf de l'aluminium et du magnésium. Par rapport au fer ($E^0_{Fe} = -0,44 \text{ V}$), il présente un potentiel normal inférieur de $0,32 \text{ V}$ ($E^0_{Zn} = -0,76 \text{ V}$) par rapport à l'électrode normale à hydrogène), d'où ses emplois pour la protection des métaux ferreux contre la corrosion [30,31].

II.7.2. 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 à 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 à partir de bain de cobalt [31,32].

II.7.3. Réactions aux électrodes du zinc

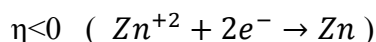
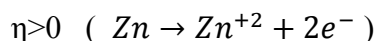
Les sels simples fournissent une haute activité en cations Zn^{+2} puisqu'ils sont entièrement dissociés. L'anode et la cathode sont alors le siège de réactions de la dissolution et de formation d'un dépôt :



II.7.3.1. Réaction électrochimique

Pour réaliser une réaction électrochimique, il faut placer le couple Zn^{+2}/Zn en dehors de sa situation d'équilibre. Ainsi, le polariser, afin de modifier la valeur d' E_{eq} . La polarisation consiste à appliquer une nouvelle tension E au couple Zn^{+2}/Zn . On définit la différence $E - E_{eq}$ comme étant la surtension d'électrode, cette grandeur s'exprime en volts et notée : $\eta = E - E_{eq}$. Le système réagit vers un nouvel état d'équilibre.

Ceci induit une réaction électrochimique qui implique une fonction à l'électrode. La fonction anodique ou cathodique dépend donc du signe de la surtension [33].



II.7.4. Bains de zingage

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

II.7.4.1. 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 $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ mais aussi sous forme zincate $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$. 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.3).

Tableau II.3 : 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 [34].

➤ 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.4).

Tableau II.4 : 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.7.4.2. 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 aux 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 20g/l à 50g/l. Le pH est de 4,8. Le **Tableau II.5** donne la composition usuelle d'un bain au chlorure.

Tableau II.5 : 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 [35].

Références bibliographiques

- [1] B. Jean, Élaboration et caractérisation de revêtements anti-corrosion par voie sol-gel sur l'acier inoxydable martensitique X13VD, Thèse de Doctorat. Université de Paris, 2012.
- [2] J. Mallet, Électrodéposition et Propriétés magnétiques de Nanofils d'alliage CoPt_x 1, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne –Ardenne, 2004.
- [3] Z. Fekih, Électrodéposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co ...) sur Silicium et Silicium Poreux, Thèse de Doctorat, Université Abou Bakr Belkaid -Tlemcen, 2013.
- [4] S. Boudinar, Électrodéposition du système manganèse-bismuth : cinétique du dépôt, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2015.
- [5] A. Godon, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique. Thèse de Doctorat, Université de la Rochelle, 2010.
- [6] L. Mentar, Effets des Additifs Organiques sur les Propriétés de Films Minces Granulaires de Co-Cu, Thèse de Doctorat, Université de Sétif-1, 2013.
- [7] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-electrolyse-339/>
- [8] A. Faiza, Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages ZnCo, Thèse de Doctorat, Université de Sétif, 2016.
- [9] E. Guettaf Temam, Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et ses Composite Ni/Mo Elaboré par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de Corrosion, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [10] M. Paunovic, M. Schlesinger, D.-D. Snyder, Modern Electroplating, Fifth Edition, John Wiley & Sons, 2010.
- [11] M. Moharana, A. Mallik, Nickel electrocrystallization in different electrolytes: An in process and post synthesis analysis, *Electrochimica Acta*, 98, 2013.
- [12] N. Kanani, Electroplating – Basic Principles Processes and Practice, Elsevier, 2004.
- [13] E. ROY, Élaboration électrochimique et caractérisations de nanofils d'antimoine et d'or, Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2002.
- [14] J. Bockris, G.A. Razumney, "Fundamental aspects of electrocrystallization", Plenum press, New-York, 1967.
- [15] A. Nevers, Effets des ultrasons sur l'élaboration de revêtements électrolytiques d'argent et d'argent-étain : nucléation, croissance et structures cristallines, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne Franche-Comté, 2017.

-
- [16] H. Kheraz, Contribution à l'étude électrochimique des dépôts du nickel sur le cuivre, Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira –Bejaia, 2010.
- [17] M. Natacha, Etude de la corrosion et maintenance des installations pétrolières de Shell Sénégal : cas du dépôt de jetée nord, Université de Dakar, 2003.
- [18] A. Bouzriba, Etude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide, Mémoire d'ingénieur d'état en Chimie, Université Badji Mokhtar Annaba, 1997.
- [19] Y. Amina, Etude électrochimique du comportement de l'alliage (Cu-38Zn) en milieu acide sulfurique, Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2014.
- [20] D. Wahib & B. Khaled,,Electrodéposition de l'alliage Zn-Mn en milieu citrate ; Application dans le béton armé , Mémoire de Master, Université de Bejaia, 2015.
- [21] F. Hafaidia, Electrodéposition d'alliages Zn-Ni en milieu alcalin et leur propriété électrocatalytique, Mémoire de Magister, Université, Badji Mokhtar, Annaba, 2010.
- [22] L. Lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique, technique de l'ingénieur, M 1591, 1989.
- [23] R. E. Camley and J. Barnas, Phys. Rev. Lett.63, 1998.
- [24] 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.
- [25] A. Dinia, G. Schmerber, C. Ulhaq, T. El Bahraoui, Materials Sciences and Engineering B97, 2003.
- [26] L.N. Mendome, Surfaces nanostructures de nickel électrodéposé sur divers substrats de dépôt : Etude de la croissance d'interface et des caractéristiques magnétiques, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2007.
- [27] J. M. West, Electrodéposition and corrosion processes, Van Nostrand Reinhold, London, 1970.
- [28] R. Amira, F.Z. Zeaim, Influence des substances organiques sur l'électrodéposition du zinc, Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2021.
- [29] S. Derbal, Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn, Mémoire de Magister, Université Ferhat ABBAS- Setif 1, 2014.
- [30] P. Dreulle, Zinc, M458, Technique de l'ingénieur, 1983.
- [31] P. Piessen, Zingage, M1600, Technique de l'ingénieur, 1980.
- [32] J. M West, Electrodéposition and corrosion processes, Van Nostrand Reinhold, London, 1970.

[33] M.R. Khelladi, Etude des mécanismes de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2012.

[34] 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.

[35] T. J. Tuaweri, G.D. Wilcox, Surfaces & Coating Technology, 2006.

Chapitre III :
Matériels Et Techniques
Expérimentales

III.1. Introduction

Ce chapitre sera consacré à une description des différentes conditions et techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation des dépôts électrolytiques de zinc réalisées.

III.2. Matériels et protocole expérimentale

Dans cette section, nous allons décrire la préparation des bains de travail ainsi que le procédé utilisé pour l'élaboration des revêtements de zinc.

III.2.1. Produits chimiques

Dans le cadre de cette étude ; les produits chimiques ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus, sans aucune purification. Les produits utilisés pour la préparation des différents bains de traitements ainsi que leurs caractéristiques sont résumés dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1 : Caractéristiques des produits utilisés dans la partie expérimentale.

Nom du produit	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Marque de produit
Sulfate de zinc	ZnSO ₄	161.44	Riedel-deHaën
Chlorure de zinc	ZnCl ₂	136.29	Panreac
Acide borique	H ₃ BO ₃	61.833	SIGMA-ALDRICH
Dodécyl sulfate de sodium	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	288.372	SIGMA-ALDRICH
Benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	106.1219	SIGMA-ALDRICH
Ethylène glycol	C ₂ H ₆ O ₂	62.07	MERCK
Diéthylène glycol	C ₄ H ₁₀ O ₃	106.12	Fluka
Triéthylène glycol	C ₆ H ₁₄ O ₄	150.173	Fluka
Polyéthylène glycol	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}	60 000	Fluka

III.2.2. Bains électrolytiques

La composition des bains d'électrodéposition que nous avons utilisée sont présentées dans le **Tableau III.2** :

Tableau III.2 : Compositions des bains utilisés.

Bain A		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	9.8565×10^{-3}
				Ethylène glycol $C_2H_6O_2$	17.8830×10^{-3}
Diéthylène glycol $C_4H_{10}O_3$	10.5540×10^{-3}				
Triéthylène glycol $C_6H_{14}O_4$	7.3248×10^{-3}				
Polyéthylène glycol $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$	166.6666×10^{-3}				
Chlorure de zinc $ZnCl_2$	0.102				
Acide borique H_3BO_3	0.193				

III.2.2.1. Rôle des agents minéraux

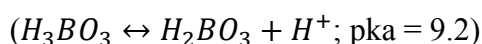
➤ **Sulfate de zinc :**

- source essentielle des ions de zinc

➤ **Chlorure de zinc :**

- Il assure une bonne dissolution des anodes
- Il augmente la conductibilité de l'électrolyte

➤ **Acide borique :** L'acide borique faiblement ionisé :



- Agit comme un tampon dans les électrolytes de zincage. Il agit en régulant le pH dans le film cathodique et y évite la précipitation d'hydroxyde de zinc ; son effet est maximal autour de pH 4 ± 1 .

III.2.3. Composants d'électrolyse

III.2.3.1. Cellule d'électrolyse

L'électrodéposition de zinc se déroule dans une cellule à compartiment unique, l'anode en zinc et la cathode en acier étant immergées ensemble dans l'électrolyte et séparées l'une de l'autre par une distance de 1.5 cm.

Un ensemble d'appareils de mesure (pH-mètre, thermomètre, balance analytique, conductimètre) pour réaliser l'électrodéposition (**Figure III.1**).

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



Figure III.1 : Montage de dépôt électrolytique.

III.2.3.2. Electrodes

III.2.3.2.1. Anode

En tant que substrat, nous avons utilisé une électrode cylindrique en zinc (**Figure III.2**).



Figure III.2 : Substrat de zinc [1].

III.2.3.2.2. Cathode

Nous avons utilisé une plaque d'acier sous forme rectangulaire de surface 5 cm^2 (Figure III.3).



Figure III.3 : Plaque d'acier [2].

III.2.4. Préparation des échantillons

➤ Découpage :

En utilisant une cisaille guillotine (Figure III.4), nous avons découpé la tôle d'acier en petites plaques de dimensions indiquées ci-dessus.



Figure III.4: Guillotine utilisée.

➤ Polissage

Les plaques d'acier, que nous avons utilisées, ont été polies mécaniquement à l'aide d'une polisseuse de marque **Struers Dap-V** (Figure III.5), en utilisant du papier abrasif à différentes granulométries (80, 500, 600, 1000, 1200) ; elles sont ensuite rincées à l'eau distillée et séchées à l'air afin d'éviter la formation immédiate des produits de corrosion.



Figure III.5 : Polisseuse utilisée.

III.3. Caractérisation des revêtements électrodéposés

III.3.1. Voltampérométrie cyclique

La voltammétrie cyclique est la plus universelle des méthodes électrochimiques pour étudier les réactions électrochimiques. Elle peut être utilisée pour déterminer la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution. Cette méthode permet également la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur. Lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique, cette technique est adéquate pour mesurer les paramètres cinétiques électrochimiques. Cette technique consiste à faire varier le potentiel (pris par rapport à une référence) entre deux valeurs limites avec une certaine vitesse de balayage (en $V \cdot s^{-1}$), lors d'un balayage aller et d'un balayage retour soit un cycle (**Figure III.6**), et de mesurer l'évolution du courant lors de ces balayages (un cycle ou plusieurs cycles). L'étude des courbes intensité-potentiel enregistrées, appelées communément voltammogrammes cycliques, rend compte des caractéristiques du système étudié [3].

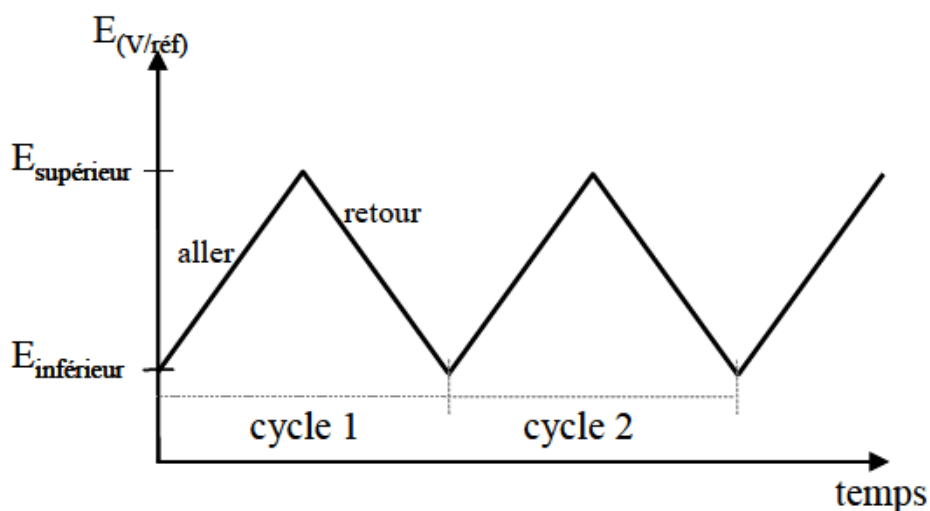


Figure III.6 : Variation du potentiel entre deux valeurs limites à une certaine vitesse de balayage [4].

L'allure générale de la courbe voltampérométrique, ainsi que ces principales grandeurs sont représentées sur la **Figure III.7**. Ces grandeurs sont :

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

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

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

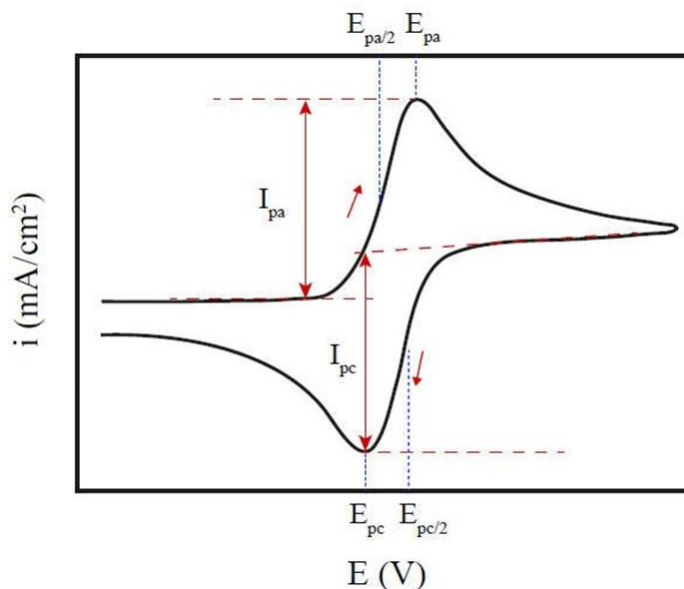


Figure III.7: Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques [3].

III.3.2. Electrodes

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes (**Figure III.8**) :

➤ **Electrode de référence**

Les électrodes de référence sont des demi-cellules correspondant à des systèmes électrochimiques réversibles et dont le potentiel reste invariable quelle que soit la composition en solutés de la solution dans laquelle elles sont plongées. Elles incluent une jonction ionique qui sert d'interface entre la solution de remplissage interne et la solution à analyser dans laquelle elles sont plongées. L'utilisation d'une électrode de référence permet de comparer les potentiels d'électrodes indicatrices différentes plongées dans une même solution ou celui d'une même électrode indicatrice immergée dans différentes solutions [5].

L'électrode de référence utilisée au cours de toutes les manipulations de ce travail est une électrode Ag/AgCl saturée de chlorure de potassium (KCl).

➤ **L'électrode de travail**

L'électrode de travail est l'électrode d'un système électrochimique sur laquelle se produit la réaction d'intérêt. L'électrode de travail est souvent utilisée en conjonction avec une électrode auxiliaire et une électrode de référence dans un système à trois électrodes [6]. Pour toutes les manipulations réalisés, l'électrode de travail est une plaque d'acier avec une surface de immergée de 3 cm².

➤ **Contre électrode**

Cette électrode est constituée d'une grille de platine qui est un métal inerte. Son rôle consiste à mesurer l'intensité de courant qui traverse la cellule électrochimique. Ce type d'électrode fonctionne en anode lors d'un processus de dépôt sur la cathode, elle est souvent placée parallèlement à l'électrode de travail pour obtenir une homogénéité du champ électrique (une bonne répartition des lignes de courant). Ce qui favoriserait l'obtention des dépôts uniformes [7].



Figure III.8: Montage de voltampérométrie

III.4. Tests de corrosion

Afin de garantir la qualité des revêtements élaborés sur un substrat. Plusieurs analyses de contrôle sur les dépôts sont effectuées. Les tests de corrosion sont souvent utilisés dans le but de déterminer la résistance à la corrosion de ces dépôts élaborés. A cet effet, Ces revêtements vont être testés dans un milieu agressif pendant un temps et une température bien déterminés pour voir à quel point ce produit peut tenir à la corrosion. Ce qui nous permet en fin de sélectionner les bains donnant des dépôts possédant des qualités meilleures [8].

Dans notre travail, les tests de corrosion sont effectués sur les dépôts de zinc (**Figure III.9**). Ces tests ont été réalisés dans une solution NaCl à 30 g/l. L'immersion des échantillons revêtus dans les solutions corrosives a été effectué pendant une heure.

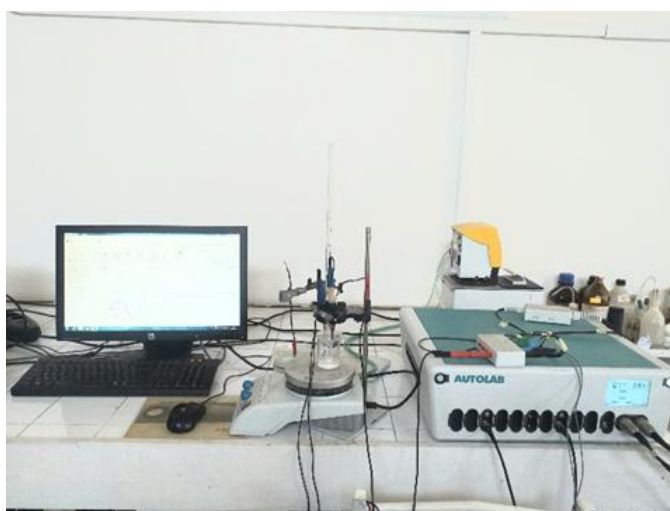


Figure III.9 : Montage de test de corrosion

III.4.1. Droites de Tafel

La mesure de la densité de courant de corrosion a été effectuée par la méthode de droites de Tafel. Il s'agit d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation de Butler-Volmer.

Elle est établie en se basant sur la réaction d'oxydoréduction représentative de la corrosion d'un métal. En réalité, la corrosion provient de couplage de deux électrodes et est constituée par deux réactions électrochimiques couplées correspondant à l'oxydation du métal à l'anode et la réduction de l'oxydant présent dans la solution. La courbe obtenue est appelée courbe de polarisation et résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et la courbe cathodique de l'oxydant. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log(i) = f(E)$, l'intersection des droites anodique et cathodique donne la densité de courant de corrosion i_{corr} ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) et le potentiel de corrosion E_{corr} (V) qui est défini comme le potentiel de l'électrode mixte lorsque le circuit est fermé, (**Figure III.10**). Contrairement au potentiel à circuit ouvert qui est une quantité thermodynamique, le potentiel de corrosion est une quantité cinétique dont la valeur dépend des paramètres qui dictent la rapidité des réactions anodiques et cathodiques présentes [9].

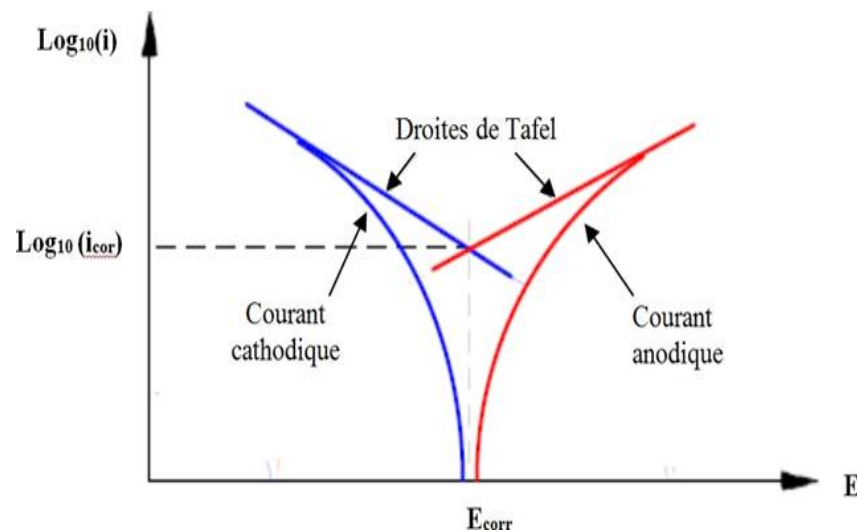


Figure III.10 : Détermination de la densité de courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel [9].

III.5. Microscopie optique

Pour l'analyse de la microstructure, nous avons eu recours à la microscopie optique qui repose sur la réflexion de la lumière par les échantillons métalliques et l'agrandissement des images effectuées par un jeu de lentilles disposées dans les objectifs et les oculaires.

Dans notre travail, nous avons utilisé un microscope optique type **Nikon Eclipse LV150N** doté d'une caméra **SD-Fi2** avec un logiciel d'acquisition **NIS-Elements D**. L'agrandissement utilisée est 100x.

La **Figure III.11** représente le microscope utilisé pour la caractérisation de surface de l'acier avant et après l'immersion dans l' NaCl à 30 g/l en présence des additifs organiques.

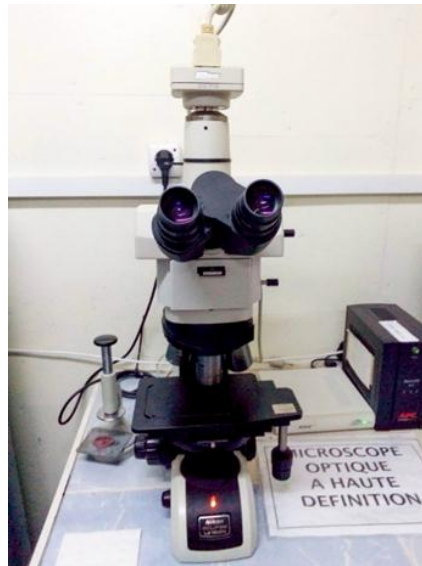


Figure III.11 : Microscope optique utilisé.

Références bibliographiques

- [1] <https://www.amazon.fr/%C3%89lectrode-Mixeur-l%C3%A9lectrolyte-galvanik-victimes/dp/B0786QKTYM>
- [2] <https://www.directindustry.fr/prod/bene-inox/product-8514-970443.html>
- [3] I. Abacha, Influence des traitements thermiques sur les couches électrodéposés de Ni-Cu-Zn, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2020.
- [4] https://www.researchgate.net/figure/5-Evolution-du-potentiel-en-fonction-du-temps-en-voltametrie-cyclique_fig3_235409596
- [5] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-electrochimiques-42388210/potentiometrie-p2115/electrodes-de-reference-p2115v2niv10004.html>
- [6] https://stringfixer.com/fr/Working_electrode
- [7] H. Medjani, Influence de certains additifs organiques sur les caractéristiques d'un revêtement à base de zinc élaboré par voie électrochimique, application : « Evaluation de la résistance à la corrosion dans un milieu NaCl à 3 % en poids », Mémoire De Master, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2018.
- [8] T. Derabla, Elaboration électrolytique et étude des propriétés physico-chimiques des dépôts et codépôts de chrome, Thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2019.
- [9] L. Jaubert, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et onoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, Thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon France, 2004.

Chapitre IV:
Résultats Et discussions

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 [1].

L'étude bibliographique [2,3] 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 donnés dans le (Tableau IV.1) dont la composition du bain utilisé est la suivante :

Tableau IV.1 : La composition du bain utilisé.

Constituants	Concentration (g/l)
ZnSO ₄	180
ZnCl ₂	14
H ₃ BO ₃	12

Ce bain de base sera nommé Bain A.

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

Les résultats de l'analyse visuelle de la qualité du dépôt en utilisant le bain A tout en variant la concentration de SDS et en fixant la densité de courant à 1.5 A/dm² sont regroupés dans le (Tableau IV.2) [1].

Tableau IV.2 : Effet de la concentration de SDS sur la qualité de dépôt en fixant la densité de courant à $1.5A/dm^2$.

Paramètre	Masse (g)		Concentration de SDS		Résultats de l'analyse Visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
	Avant	Après	g/50ml	g/l	Couleur	Constataion	
1	1.184	1.200	0.1	2	Grise	Couvrant bords brulés	Stable
2	0.824	0.838	0.2	4	Grise	Couvrant bords brulés	
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	

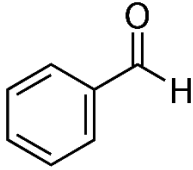
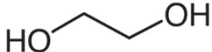
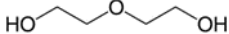

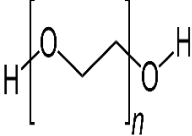
D'après les résultats obtenus mentionnés dans le tableau précédent on note bien que la meilleure couverture de l'électrode d'acier que nous avons obtenue est à la concentration 20g/l du SDS et c'est avec cette concentration qu'on va travailler dans ce qui suit et le bain sera nommé bain1.

IV.2 .1. 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 BA à base d'aldéhyde comme agent nivelant et les glycols (éthylène glycol, diéthylène glycol, triéthylène glycol et polyéthylène glycol) notés (EG, DEG, TEG, PEG) successivement (**Tableau IV.3**).

Tableau IV.3: Les formules développées des additifs utilisés.

BA	EG	DEG	TEG	PEG
				
C_7H_6O	$C_2H_6O_2$	$C_4H_{10}O_3$	$C_6H_{14}O_4$	$C_2nH_{4n}+2O_n+1$

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.4 : Conditions de travail des dépôts obtenus pour la détermination de la concentration des additifs organiques.

Paramètres de l'électrodéposition	Conditions
Bain 1	Bain A+SDS
Potentiel (V)	0.1 - 0.4
Densité de courant A/dm ²	1.5
pH	5.27
Température du bain (°C)	20
Distance entre les électrodes (cm)	1.5
Temps (min)	10
Surface (cm ²)	3

IV.2.1.1. Effet de l'ajout du benzaldéhyde 'BA'

Nous avons préparé une solution du bain 1 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 [1].

Tableau IV.5 : Effet de la concentration du BA sur la qualité de dépôt ($T=18^{\circ}\text{C}$; $i=1.5$ A/dm² ; $t=10\text{min}$).

Paramètre	BA (ml)	Masse (g)		pH		Conductivité		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
Electrode		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Couleur	Constatation	
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	

Parmi les 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.5**) 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.2.1.2. Effet de l'ajout de l'éthylène glycol

Nous avons préparé une solution bain 2 (bain A+SDS+BA) puis dans 60 ml nous avons ajouté une quantité de 0.05 ml de EG après homogénéisation nous lançons la manipe de l'électrodéposition du zinc sur l'électrode en acier pendant une durée de 5 minutes à température ambiante. Nous avons pris 10 échantillons de l'électrode d'acier et à chaque fois on varie la concentration du EG d'un intervalle de 0.05 ml jusqu'à ce que l'on atteigne 0.5 ml en mesurant le pH et la conductivité avant et après l'opération.

Tableau IV.6 : Effet de la concentration de l'additif EG sur la qualité de dépôt
(T=20°C ; i=1.5 A/dm² ; t=10min).

Paramètre	Additif EG (ml)	pH		Conductivité		Potentiel (mV)		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Couleur	Constat-tion	
Électrode										
1	0.05	5.08	5.27	11.2	11.3	115	105	Grise claire	Couvrant	Stable
2	0.1	5.35	5.37	11.3	11.1	102	100	Grise claire	Semi couvrant	
3	0.15	5.45	5.44	11	10.9	96	97	Grise claire	Couvrant	
4	0.2	5.64	5.62	10.7	10.5	84	87	Grise claire	Semi couvrant	
5	0.25	5.61	5.61	10.5	10.4	88	86	Grise claire	Semi couvrant	
6	0.3	5.60	5.70	10.3	10.1	86	84	Grise claire	Très couvrant	
7	0.35	5.71	5.72	9.7	9.6	81	80	Grise claire	Semi couvrant	
8	0.4	5.72	5.66	9.5	9.4	83	84	Grise claire	Semi couvrant	
9	0.45	5.70	5.72	9.4	9.3	81	80	Grise claire	Semi couvrant	
10	0.5	5.66	5.75	8.7	8.7	83	78	Grise claire	Semi couvrant	

Parmi les dix échantillons ; on remarque que les échantillons 1, 3 et 6 avec les concentrations 0.05 ml, 0.15 ml et 0.3 ml successivement sont les meilleurs échantillons qui ont été entièrement couverts de dépôt de zinc et ont une couleur grise claire. Nous avons remarqué un léger changement dans le pH, le potentiel et dans la conductivité.

IV.2.1.3. Effet de l'ajout de Diéthylène glycol

Nous avons préparé une solution bain 2 puis dans 60 ml nous avons ajouté une quantité de 0.05 ml de DEG après homogénéisation nous lançons la manipe de l'électrodéposition du zinc sur l'électrode en acier pendant une durée de 5 minutes à température ambiante. Nous avons pris 10 échantillons de l'électrode d'acier et à chaque fois on varie la concentration du DEG d'un intervalle de 0.05 ml jusqu'à ce que l'on atteigne 0.5 ml en mesurant le pH et la conductivité avant et après l'opération.

Tableau IV.7 : Effet de la concentration de l'additif DEG sur la qualité de dépôt
(T=20°C ; i=1.5 A/dm² ; t=10min).

Paramètre	Additif DEG (ml)	pH		Conductivité		Potentiel (mV)		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Couleur	Constatation	
Électrode										Stable
1	0.05	5.15	5.29	10.4	10.7	113	106	Grise foncée	Un peu brûlé	
2	0.1	5.37	5.46	10.4	10.5	98	96	Grise	Semi couvrant	
3	0.15	5.48	5.51	10.5	10.3	95	93	Grise foncée	Semi couvrant	
4	0.2	5.50	5.47	10.1	10.3	93	94	Grise	Semi couvrant	
5	0.25	5.52	5.45	10.2	10.4	93	96	Grise claire	Semi couvrant	
6	0.3	5.50	5.56	9.8	9.9	93	89	Grise claire	Semi couvrant	
7	0.35	5.49	5.57	9.5	9.6	93	86	Grise claire	Semi couvrant	
8	0.4	5.55	5.59	9.5	9.3	90	88	Grise claire	Semi couvrant	
9	0.45	5.54	5.63	9.1	9.1	90	85	Grise claire	Couvrant	
10	0.5	5.60	5.62	8.8	8.8	87	87	Grise claire	Semi couvrant	

Parmi les dix échantillons ; on remarque que l'échantillon 9 avec une concentration de 0.45 ml est le meilleur échantillon qui a été entièrement couvert de dépôt de zinc et a une couleur grise claire. Nous avons remarqué un léger changement dans le pH, le potentiel et la conductivité.

IV.2.1.4. Effet de l'ajout du Triéthylène glycol

Nous avons préparé une solution bain 2 puis dans 60 ml nous avons ajouté une quantité de 0.05 ml de TEG après homogénéisation nous lançons la manipe de l'électrodéposition du zinc sur l'électrode en acier pendant une durée de 5 minutes à température ambiante. Nous avons pris 10 échantillons de l'électrode d'acier et à chaque fois on varie la concentration du TEG d'un intervalle de 0.05 ml jusqu'à ce que l'on atteigne 0.5 ml en mesurant le pH et la conductivité avant et après l'opération.

Tableau IV.8 : Effet de la concentration de l'additif TEG sur la qualité de dépôt
(T=20°C ; i=1.5 A/dm² ; t=10min).

Paramètre	Additif TEG (ml)	pH		Conductivité		Potentiel (mV)		Résultats de l'analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Couleur	Constatation	
Électrode										
1	0.05	5.11	5.35	10.5	10.6	115	102	Grise	Couvrant	Stable
2	0.1	5.33	5.34	10.4	10.6	106	103	Grise	Couvrant	
3	0.15	5.36	5.33	10.7	10.8	101	103	Grise	Très Couvrant	
4	0.2	5.40	5.47	10.2	10.1	99	95	Grise foncée	Semi couvrant	
5	0.25	5.42	5.46	10.2	10.2	97	96	Grise foncée	Semi couvrant	
6	0.3	5.43	5.43	9.8	10.3	97	97	Grise foncée	Semi couvrant	
7	0.35	5.46	5.44	10	10.0	96	96	Grise foncée	Couvrant	
8	0.4	5.47	5.44	9.5	9.3	95	95	Grise foncée	Couvrant	
9	0.45	5.46	5.54	9.2	9.4	95	91	Noir	Brulé	
10	0.5	5.51	5.49	9.1	9.0	93	91	Noir	Brulé	

Parmi les dix échantillons ; on remarque que les échantillons 1, 2 et 3 avec les concentrations 0.05 ml, 0.1 ml et 0.15 ml successivement sont les meilleurs échantillons qui ont été entièrement couverts de dépôt de zinc et ont une couleur grise. Nous avons remarqué un léger changement dans le pH, le potentiel et la conductivité.

IV.2.1.5. Effet de l'ajout du Polyéthylène glycol

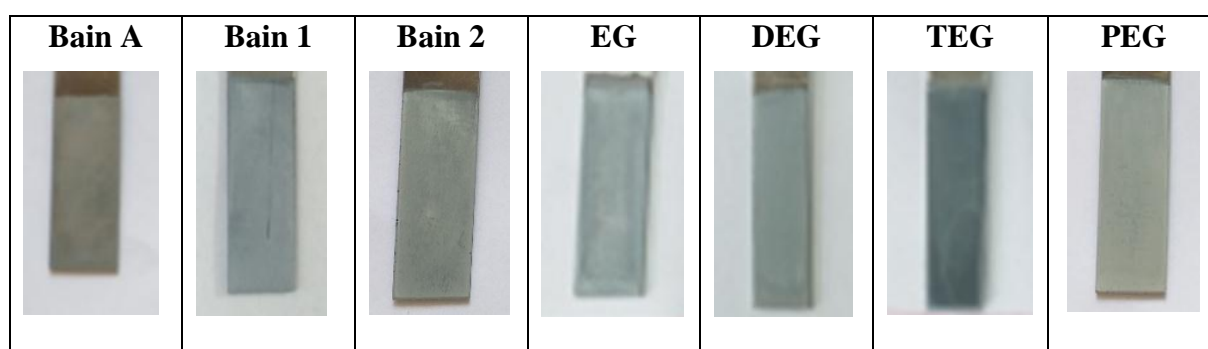
Nous avons préparé une solution bain 2 puis dans 60 ml nous avons ajouté une quantité de 0.1 ml de PEG après homogénéisation nous lançons la manipe de l'électrodéposition du zinc sur l'électrode en acier pendant une durée de 5 minutes à température ambiante. Nous avons pris 9 échantillons de l'électrode d'acier et à chaque fois on varie la concentration du PEG d'un intervalle de 0.05 ml jusqu'à ce que l'on atteigne 0.5 ml en mesurant le pH et la conductivité avant et après l'opération.

Tableau IV.9 : Effet de la concentration de l’additif PEG sur la qualité de dépôt
(T=20°C ; i=1.5 A/dm² ; t=10min).

Paramètre	Additif PEG (ml)	pH		Conductivité		Potentiel (mV)		Résultats de l’analyse visuelle du dépôt		Stabilité chimique du bain
		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Couleur	Constatacion	
Électrode										
1	0.1	5.46	5.46	10.1	10.1	95	92	Grise	Couvrant	Stable
2	0.15	5.47	5.46	10.1	10.2	90	90	Grise claire	Couvrant	
3	0.2	5.48	5.47	10.2	10.3	98	89	Grise claire	Couvrant	
4	0.25	5.41	5.49	16.1	16.1	94	87	Grise claire	Très couvrant	
5	0.3	5.53	5.53	15.8	15.6	91	86	Grise claire	Couvrant	
6	0.35	5.52	5.63	15.6	15.6	91	86	Grise claire	Semi couvrant	
7	0.4	5.64	5.61	15.2	15.2	84	87	Grise claire	Semi couvrant	
8	0.45	5.58	5.57	14.7	14.7	82	86	Grise claire	Semi couvrant	
9	0.5	5.60	5.59	14.4	14.3	81	85	Grise claire	Semi couvrant	

Parmi les dix échantillons ; on remarque que les échantillons 2, 3, 4 et 5 avec les concentrations 0.1 ml, 0.15 ml, 0.2 ml et 0.25ml successivement sont les meilleurs échantillons qui ont été entièrement couverts de dépôt de zinc et ont une couleur grise claire. Nous avons remarqué un léger changement dans le pH, le potentiel et la conductivité.

Tableau IV.10 : Les différents dépôts élaborés Bain A, Bain 1, Bain 2 ; EG 0.3ml, DEG 0.45ml, TEG 0.15ml, PEG 0.25ml à T=20°C ; i=1.5 A/dm² ; t=10min.



Les résultats des tableaux (2 et 5) ont montré que pour une densité de courant 1.5A/cm² on peut dire que :

- La meilleure concentration de l’SDS est fixée à 20g/l.
- La meilleure concentration du ‘BA’ choisie est de 0.25 ml.

D'après les résultats des tableaux (6, 7, 8 et 9), nous remarquons que toutes les électrodes utilisées sont couvertes et de couleur grise, et les meilleurs dépôts obtenus sont avec une concentration de 0.3ml, 0.45ml, 0.15ml et 0.25ml pour EG, DEG, TEG, PEG respectivement. Le polyéthylène glycol et le diéthylène glycol ont montré une couverture supérieure comparativement à l'éthylène glycol et le triéthylène glycol.

IV.3. Analyse cinétique du dépôt

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

La caractérisation de l'électrode d'acier dans l'acide borique, le chlorure de zinc et le sulfate de zinc individuellement et la composition de chlorure de zinc et de sulfate de zinc dans l'intervalle de potentiel [-1.35 ; 0.1] via l'électrode de référence Ag/AgCl (**Figure IV.2**) montre que l'allure des courbes est conforme à la bibliographie [4,5] ce qui confirme que notre acier est de bonne qualité.

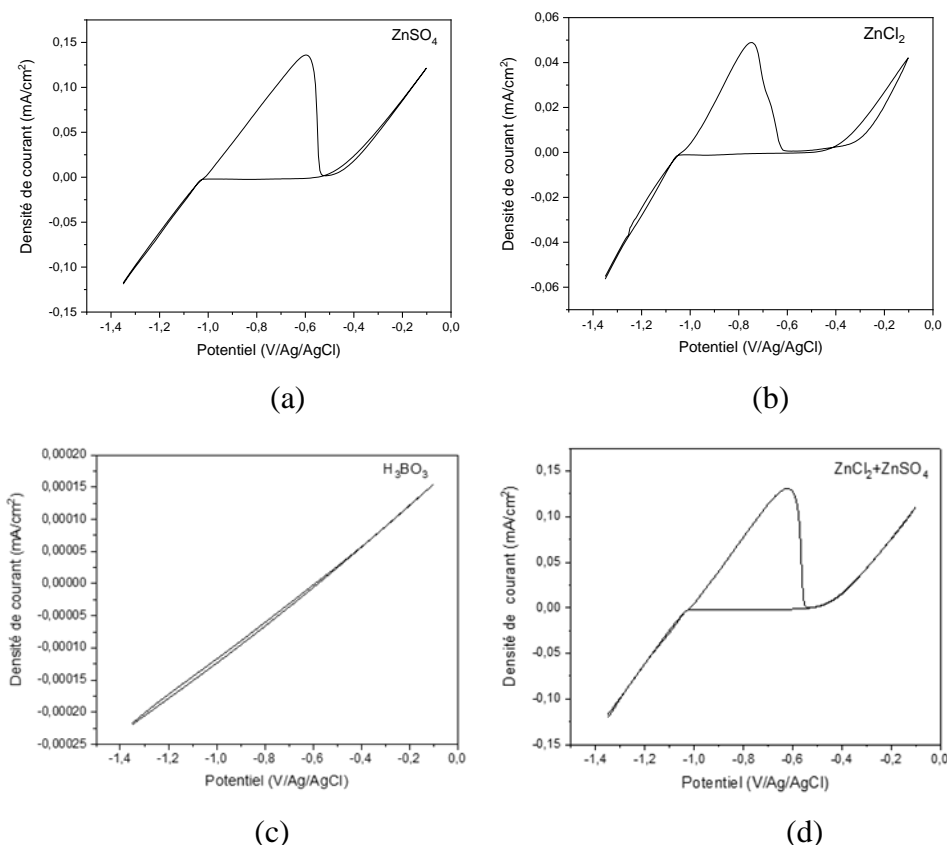
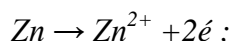


Figure IV.1 : Voltammogrammes de l'électrode d'acier dans (a) $ZnSO_4$, (b) $ZnCl_2$, (c) H_3BO_3 , (d) $ZnSO_4+ZnCl_2$.

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

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 A dans l'intervalle de potentiel [-1.35 ; -0.1] via l'électrode de référence Ag/AgCl (**Figure IV.2**) montre dans le sens aller un grand pic d'oxydation dans l'intervalle [-1.05 ; -0.60] correspondant à l'oxydation du zinc selon la réaction :



Et un petit pic allant de [-0.5 ; -0.3] qui peut être attribué à l'oxydation du fer provenant de l'électrode d'acier selon :



Alors que l'oxydation de l'oxygène ne commence qu'à partir de -0.1V.

Dans le sens retour, on observe un petit pic allant de [-0.5 ; -0.3] correspondant à la réduction du fer qui a été oxydé.

Alors que le pic de réduction de zinc selon la réaction $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ n'apparaît car il se trouve interféré avec la réduction des ions H^+ selon la réaction $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ qui commence à partir de -1.05V.

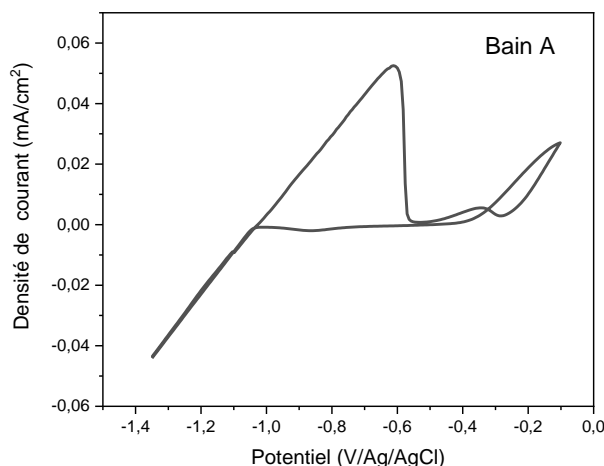


Figure IV.2 : Voltampérogramme cyclique de l'électrode d'acier dans le bain A ($\text{ZnCl}_2 + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$).

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 (bain A + 20g/l de l'SDS) dans l'intervalle de potentiel [-1.35 ; -0.1] via l'électrode de référence Ag/AgCl (**Figure IV. 3**) montre une diminution de la densité de courant du dégagement d'hydrogène ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$)

ce qui confirme qu'il y'a inhibition du dégagement d'hydrogène chose qui a pour effet d'améliorer la qualité du dépôt.

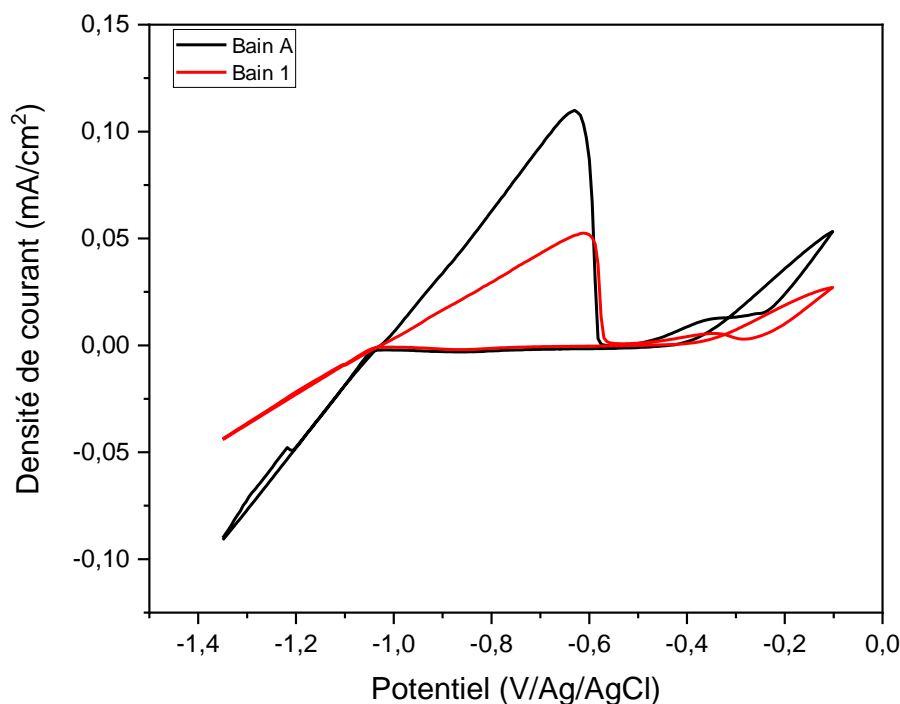


Figure IV. 3 : Voltampérogramme cyclique de l'électrode d'acier dans le bain A, bain 1 (bain A + SDS).

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

L'étude cinétique de l'électrode d'acier dans la composition Bain 2+EG ; composition Bain 2+DEG ; composition Bain 2+TEG et composition Bain2+PEG dans l'intervalle de potentiel [-1.35 ; -0.1] via l'électrode de référence Ag/AgCl montre une diminution de la densité de courant du dégagement d'hydrogène ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$), celle de l'oxydation du zinc et un déplacement de l'oxydation de l'oxygène vers les potentiels positifs.

Tout cela a pour effet l'inhibition de l'oxydation du zinc, de l'oxygène et de l'hydrogène qui a pour effet de diminuer la vitesse de déposition de zinc donc améliorer la qualité du dépôt révélant que qu'en présence du PEG l'inhibition est la plus grande.

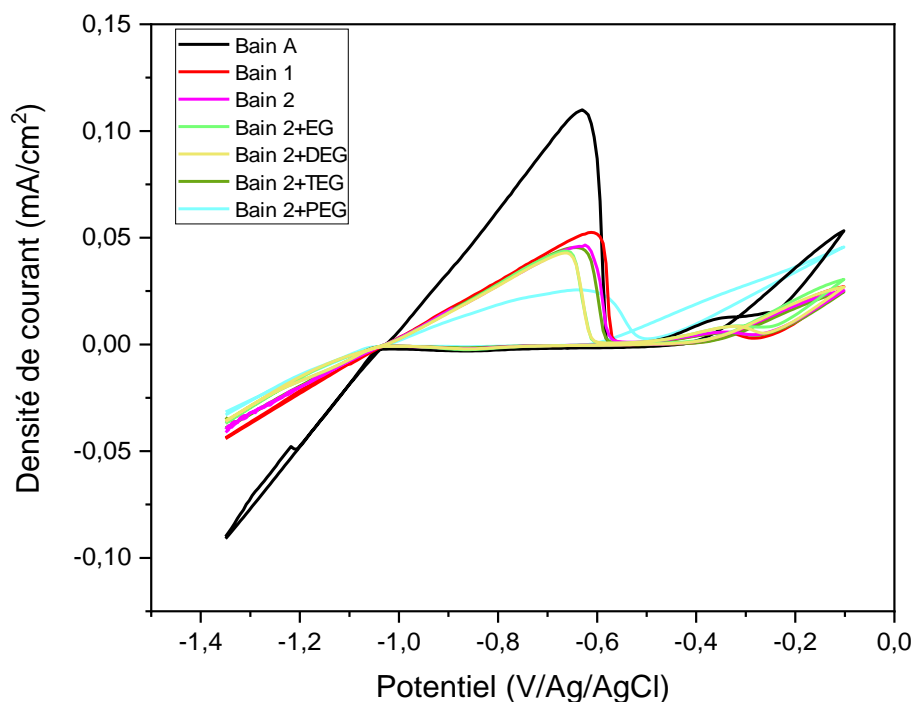


Figure IV.4 : Voltammopérogrammes cyclique de l'électrode d'acier dans le bain 1, bain 2, (bain 2 + les additifs organiques EG, DEG, TEG, PEG).

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

Une réaction électrochimique sur une électrode est gouvernée par la surtension η appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution E et le potentiel d'équilibre de la réaction. L'intensité du courant à travers ce matériau est une fonction du potentiel E , représentée par une courbe $i = f(E)$ ou $\log i = f(E)$ qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode. Sa détermination en milieu corrosif permet entre autres l'étude des phénomènes de corrosion, il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation Butler-volmer.

Dans le but de connaître le comportement des dépôts brillants envers la corrosion, on a présenté les résultats sous la forme $\log(i)$ en fonction de la surtension, en utilisant l'extrapolation de Tafel concernant des valeurs de surtension suffisamment grandes, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion et du courant de corrosion (mA/cm^2).

Les tests de corrosion ont été effectués afin de comparer les effets des additifs EG, DEG, TEG et PEG sur la résistance à la corrosion, lors de l'élaboration des dépôts de zinc. Les tracés des

courbes de polarisation ont été réalisées pour des dépôts de zinc élaborés à partir de différents bains. Avant chaque test, les électrodes revêtues en présence des additifs ont été immergés dans une solution de NaCl à 30g/l à température ambiante.

Les conditions de fonctionnement sont les suivantes :

- Temps d'attente avant polarisation de l'échantillon : 60 min.
- Plage de balayage : $E_i=0$ à ± 250 mV/E.C.S.
- Vitesse de balayage : 1 mV/s.
- Surface de l'électrode de travail : 1 cm²

➤ **Effet de SDS sur la résistance à la corrosion des dépôts de zinc**

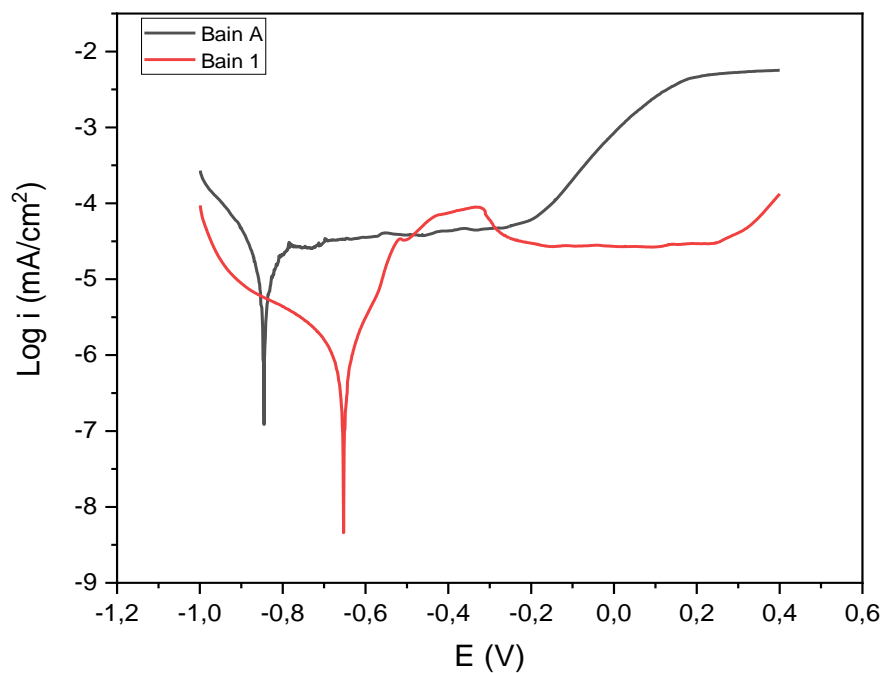


Figure IV.5 : Droites de Tafel de dépôt de zinc à partir du bain A, bain 1 de zinc dans une solution de NaCl à 30g/l.

- Effet des additifs organiques (EG, DEG, TEG, PEG) sur la résistance à la corrosion des dépôts de zinc

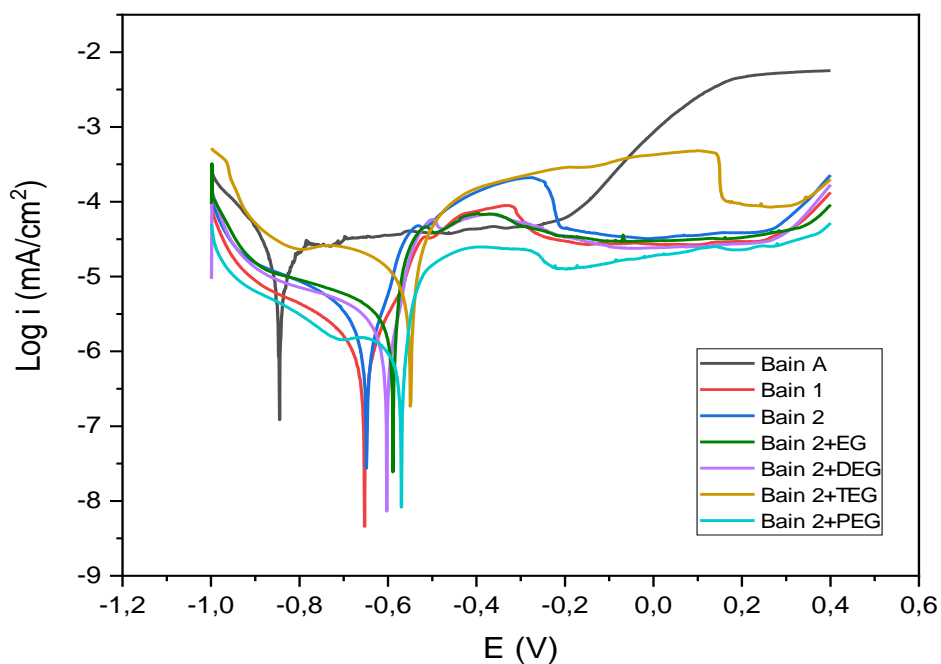


Figure IV.6 : Droites de Tafel des dépôts de zinc à partir du bain A, bain 1, bain 2, bain 2+ (EG, DEG, TEG, PEG).

Par extrapolation ; nous avons obtenu les paramètres représentés dans le Tableau IV.11 :

Tableau IV.11 : Paramètres de corrosion des dépôts de zinc.

Echantillons	$R_{cor}(\Omega)$	$I_{cor}(A)$
Bain A	2227,8	8.2224×10^{-6}
Bain 1	3134,6	4.9565×10^{-6}
Bain 2	5731,3	7.5665×10^{-6}
Bain 2+EG	14158	4.0831×10^{-6}
Bain 2+DEG	17315	4.0001×10^{-6}
Bain 2+TEG	2954,7	8.0871×10^{-6}
Bain 2+PEG	17653	1.114×10^{-6}

A partir des (Figure IV.5), (Figure IV.6) et (Tableau IV.11) on constate que :

La densité de courant de corrosion (i_{cor}) diminue en ajoutant les additifs organiques dans le bain 1. Aussi, la résistance à la corrosion varie en sens inverse de (i_{cor}). Autrement dit, la résistance augmente lorsqu'on ajoute les additifs organiques au bain 1 pour le Bain 2+PEG, le Bain 2+DEG et le Bain 2+EG sauf pour le Bain 2+TEG elle diminue. Cette évolution indique une résistance à l'usure plus élevée du revêtement de zinc dans le bain 2 en présence de PEG, DEG et EG, 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 entre les additifs car on note que $i_{cor} PEG < i_{cor} DEG < i_{cor} EG < i_{cor} TEG$, en même temps la résistance à la corrosion varie en sens inverse à i_{cor} , sauf pour le TEG, qui est le moins résistif, car on observe que $R_{cor} TEG < R_{cor} EG < R_{cor} DEG < R_{cor} PEG$. En d'autres termes, le dépôt obtenu en présence TEG est le moins résistant ceci peut être expliqué par l'encombrement stérique de la molécule et celui obtenue en présence de PEG est le plus résistant et qui peut être expliqué par la formation d'un film protecteur.

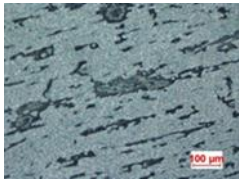
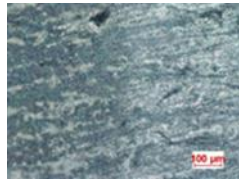
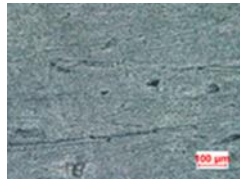
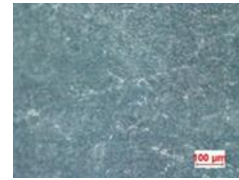

Il est clair que c'est le bain 2+ PEG qui combine les meilleurs résultats ; ce qui pourrait indiquer une augmentation de la durée de vie et de l'efficacité protectrice de ce revêtement sur l'acier.

IV.5. Microscopie optique

Les dépôts élaborés à partir des bains de zinc, ont été analysés par microscopie optique (agrandissement de l'ordre de 100x) pour discerner l'état de surface des pièces avant et après l'immersion dans l'NaCl à 30 g/l en présence des additifs organiques, les résultats sont portés dans le Tableau IV.12 et la Tableau IV.13.

➤ Microscopie optique des dépôts élaborés avant les tests de corrosion

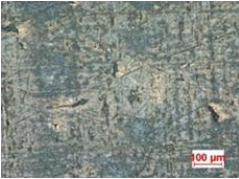
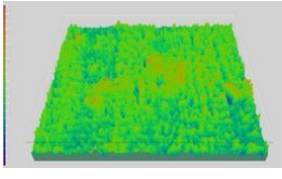

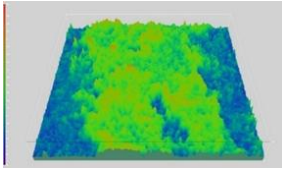
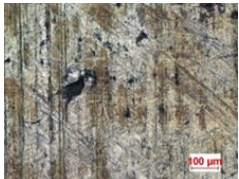
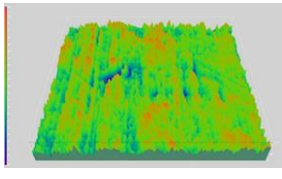
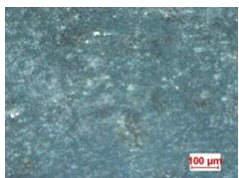
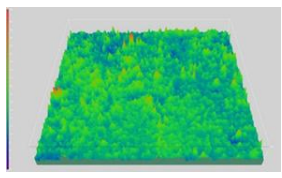
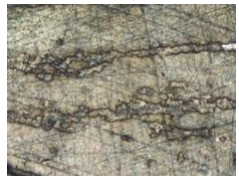
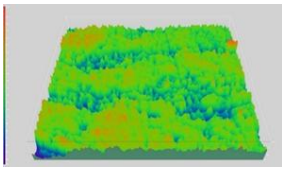
Tableau IV.12 : Micrographies du microscope optique des revêtements de zinc avant les tests de corrosion avec un agrandissement de 100x.

Bain 2	Bain 2+EG	Bain 2+DEG	Bain 2+TEG	Bain 2+PEG
				

Les résultats d'analyses morphologiques représentés sur le **Tableau IV.12** montrent que les meilleurs revêtements sont obtenus dans le Bain 2+PEG, Bain 2+DEG et Bain 2+EG et c'est le bain 2+PEG qui a donné une couverture supérieure.

➤ **Microscopie optique des dépôts élaborés après l'immersion dans l'NaCl à 30g/l**

Tableau IV.13 : Micrographies du microscope optique des revêtements de zinc après les tests de corrosion avec un agrandissement de 100x.

	100x	3D (100x)
Bain 2		
Bain 2+EG		
Bain 2+DEG		
Bain 2+TEG		
Bain 2+PEG		

A partir des micrographies représentées dans la **Tableau IV.13** on remarque que :
En présence des additifs organiques les revêtements sont plus résistants à la corrosion pour le

Bain 2+PEG, Bain 2+DEG, Bain 2+EG sauf pour le Bain 2+TEG est moins résistant. On note que le Bain 2+PEG est le moins corrodé et le bain 2+TEG est le plus corrodé.

Aussi la microscopie optique à travers les micrographies des différents dépôts obtenus en présence de molécules glycols confirment bien que la composition (Bain 2+PEG) est la meilleure.

A l'issue de cette étude, on conclut l'existence d'une relation état de surface (brillance), chaîne de la molécule est le nombre de glycol greffé. Plus on augmente le nombre de glycol dans une chaîne linéaire, plus l'adsorption de la molécule considérée est plus importante.

Bain 2+TEG < Bain 2+EG < Bain 2+DEG < Bain 2+PEG.

Références bibliographiques

- [1] R. Amira, F.Z. Zeaim, Influence des substances organiques sur l'électrodéposition du zinc, Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2021.
- [2] I. Abacha, Influence des traitements thermiques sur les couches électrodéposés de Ni-Cu-Zn, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1,2020.
- [3] M. Messaouda, Elaboration et caractérisation des couches minces de zinc, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, (2020).
- [4] S. Athmani, Mémoire de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk Ahras, (2013).
- [5] P. Hlavackova, Thèse de Doctorat, Univ.UMR CNRS 2392 de l'Ecole des Mines d'Albi – Carmaux, (2005).

Conclusion Générale

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, éthylène glycol, diéthylène glycol, triéthylène glycol et polyéthylène glycol.

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

- La concentration de l'agent mouillant SDS;
- La concentration du benzaldéhyde BA qui joue le rôle d'agent nivelant et brillanteur primaire.
- La concentration des différentes substances organiques azotées EG, DEG, TEG et PEG utilisé dans la composition avec le BA.

Les résultats obtenus ont montré que :

- 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 BA est de 0.25 ml pour 60 ml du bain.
- Pour les compositions des substances organiques élaborées (Bain 2+EG, Bain 2+DEG, Bain 2+TEG et Bain 2+PEG), les meilleurs dépôts obtenus sont avec une concentration de 0.25 ml du 'BA' et (0.3, 0.45, 0.15 et 0.25) ml pour les additifs organiques EG, DEG, TEG, et PEG respectivement.
- Aussi cette étude a montré que les dépôts obtenus à partir des Bain 2+PEG et Bain 2+DEG ont montré une couvrance supérieure comparativement aux dépôts obtenus à partir des Bain 2+EG et Bain 2+TEG.

La deuxième partie consacrée à l'étude cinétique par voltampérométrie cyclique a montré, que les compositions élaborées ont le même effet : toutes les quatre compositions inhibent

Conclusion générale

aussi bien le processus d'électrocristallisation du zinc que celui du dégagement d'hydrogène. Seulement la composition (BA+PEG) inhibe mieux les deux phénomènes.

Aussi, le test de corrosion via le tracé des droites de Tafel a montré que :

$i_{cor} PEG < i_{cor} DEG < i_{cor} EG < i_{cor} TEG$, en même temps la résistance à la corrosion varie en sens inverse à i_{cor} , sauf pour le TEG, qui est le moins résistif, car on observe que :

$R_{cor} TEG < R_{cor} EG < R_{cor} DEG < R_{cor} PEG$.

En d'autres termes, le dépôt obtenu en présence TEG est le moins résistant ceci peut être expliqué par l'encombrement stérique de la molécule et celui obtenu en présence de PEG est le plus résistant et qui peut être expliqué par la formation d'un film protecteur.

Aussi la microscopie optique à travers les micrographies des différents dépôts obtenus en présence de molécules glycols confirment bien que la composition (BA+PEG) 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 de glycol greffé. Plus on augmente le nombre de glycol dans une chaîne linéaire, plus l'adsorption de la molécule considérée est plus importante.