



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار - عنابة

UNIVERSITÉ BADJI-MOKHTAR-ANNABA-
BADJI-MOKHTAR-ANNABA- UNIVERSITY

Faculté des sciences
Département de chimie
Laboratoire de nanomateriaux corrosion et traitement de surfaces

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **Doctorat LMD**

Filière: Chimie

Spécialité: Chimie physique

THEME

Électrodéposition d'alliages Zn-Ni et effet des substances organiques sur la morphologie et la structure des dépôts

Présentée par: **M^{lle} BENDEBANE Hawa**

Devant le jury

Présidente	M ^{me} BOUCHELAGHEM Wahiba	Professeur	Université Badji Mokhtar Annaba
Directeur de thèse	M ^r REHAMNIA Rabah	Professeur	Université Badji Mokhtar Annaba
Co-encadrant	M ^{me} AMIRAT Samia	Professeur	Université Badji Mokhtar Annaba
Examinatrice	M ^{me} BERREDJEM Yamina	Professeur	Université Badji Mokhtar Annaba
Examinatrice	M ^{me} FERKOUS Hana	Maître de conférences A	Université 20 Aout Skikda
Examineur	M ^r BOUDELLIOUA Hichem	Maître de conférences A	Université Amar Telidji Laghouat

Année Universitaire: 2023/2024

ملخص

ركزت هذه الدراسة على تطوير طلاءات سبائك الزنك-النيكل الصلبة والمقاومة للتآكل، والتي تم الحصول عليها من حمام الكبريتات عن طريق الترسيب الكهربائي. تم تقسيم عملية تشكيل هذه الطلاءات إلى ثلاث مراحل. تهدف المرحلة التمهيديّة الأولى إلى تقييم تأثير المواد المضافة والعوامل المعقدة. المرحلة الثانية كانت عبارة عن دراسة إحصائية باستخدام التصاميم التجريبية لتحسين التركيب (خطط الخلط) ومعايير العمل (تصميم Box-Behnken) أظهرت النتائج أن الطلاء الأكثر كفاءة هو الذي يحتوي على حمض البوريك تحت ظروف $T= 30^{\circ}\text{C}$; $i= 0,5 \text{ A/dm}^2$; $[\text{Ni}^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}]=0,50, 0,1 \text{ M}$ **acide borique ; 0,3 g/L saccharine et 0,1 g/L 2-butène1,4-diol**. وأخيراً، تم إجراء دراسة كهروكيميائية لهذا الطلاء، تليها اختبارات التآكل في محلول كلوريد الصوديوم 3.5% لتقييم مقاومته للتآكل. وقد وجد أن معدل التآكل يبلغ حوالي $207,968 \text{ mpy/cm}^2$ ومقاومة الاستقطاب 78.98 ohm/cm^2 .

الكلمات المفتاحية: الترسيب الكهروكيميائي، حمام الكبريتات، سبائك الزنك-النيكل، الإضافات العضوية.

Résumé

Cette étude a porté sur l'élaboration de revêtements durs et résistants à la corrosion en alliage Zn-Ni, obtenus à partir d'un électrolyte sulfate par électrodéposition. Le processus de formation de ces revêtements a été divisé en trois phases. La première phase préliminaire visait à évaluer l'effet des additifs et des complexants. La deuxième phase était une étude statistique utilisant des plans d'expériences pour optimiser la composition (plans de mélange) et les paramètres opératoires (plan de Box-Behnken). Les résultats ont montré que le revêtement le plus performant était celui contenant le complexant acide borique sous les conditions $T= 30^{\circ}\text{C}$; $i= 0,5 \text{ A/dm}^2$; $[\text{Ni}^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}]=0,50, 0,1 \text{ M}$ **acide borique ; 0,3 g/L saccharine et 0,1 g/L 2-butène1,4-diol**. Enfin, une étude électrochimique de ce revêtement a été menée, suivie de tests de corrosion dans une solution de NaCl à 3,5 % pour évaluer sa résistance à la corrosion. Il a été trouvé que la vitesse de corrosion est de l'ordre de $207,968 \text{ mpy/cm}^2$ et la résistance à la polarisation est de $78,98 \text{ ohm/cm}^2$.

Mots clés : Electrodeposition, électrolyte sulfate, Alliages Zn-Ni, additifs organique et plans d'expériences.

Abstract

This study focused on the development of hard, corrosion-resistant Zn-Ni alloy coatings obtained from a sulfate electrolyte by electrodeposition. The process of forming these coatings was divided into three phases. The first preliminary phase aimed to evaluate the effect of additives and complexing agents. The second phase was a statistical study using experimental designs to optimize composition (mixing designs) and operating parameters (Box-Behnken design). The results showed that the best-performing coating was that containing the complexing agent boric acid under the conditions $T= 30^{\circ}\text{C}$; $i= 0.5 \text{ A/dm}^2$; $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]=0.50, 0.1 \text{ M}$ boric acid; 0.3 g/L saccharin and 0.1 g/L 2-butene1,4-diol. Finally, an electrochemical study of this coating was carried out, followed by corrosion tests in a 3.5% NaCl solution to assess its corrosion resistance. It was found that the corrosion rate is of the order of $207,968 \text{ mpy/cm}^2$ and the polarization resistance is 78.98 ohm/cm^2 .

Key words: Electrodeposition, sulfate bath, Zn-Ni alloys, organic additives and experimental design.

Remerciements

Mes vifs remerciements vont à mon directeur de thèse M^r. **REHAMNIA Rabah** Professeur de l'Université d'Annaba qui m'a fait l'honneur et le plaisir de diriger ce travail. Vos conseils et vos encouragements m'ont permis de bien mener cette étude.

Je remercie également mon co-directeur de thèse, M^{me} **AMIRAT Samia** Professeur à l'université d'Annaba qui a accepté de diriger ce travail de doctorat. Je vous remercie pour votre patience, votre disponibilité et vos conseils.

J'exprime toute ma gratitude à M^{me} **BOUCHELAGHEM Wahiba** Professeur à l'université d'Annaba pour avoir acceptée de présider ce jury.

Mes remerciements s'adressent aussi à : M^{me} **BERREDJEM Yamina** Professeur à l'université d'Annaba, d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'être membre du jury de cette thèse.

Je remercie vivement M^{me} **FERKOUS Hana** Docteur à l'Université 20 Aout Skikda, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et de faire partie du jury de cette thèse.

J'adresse mes profonds remerciements à M^r **BOUDELLIOUA Hichem** Docteur de l'Université à Université Amar Telidji Laghouat pour avoir accepté d'être rapporteurs et de faire partie de mon jury de thèse.

J'adresse toute ma gratitude à ma famille y compris ma mère, mon frère et mes sœur(e)s, ainsi que mes ami(e)s, collègues et à toutes les personnes qui m'ont aidé pour la réalisation de ce travail.

Dédicace

*A tous les gens qui m'aiment 😊... et à tous les gens que
j'aime 😊*

Hawa

Sommaire

Préface	I
Introduction générale	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I.1. ÉLECTRODEPOSITION	4
I.1.1. Principe de l'électrodéposition	4
I.1.2. Mécanisme de l'électrodéposition	6
I.2.2.1. Electrodeposition contrôlée par activation ou transfert de charge	6
I.1.2.2. Electrodeposition contrôlée par transport de masse ou par diffusion	7
I.1.3. Co-électrodéposition	10
I.1.4. Électrodéposition d'alliages	11
I.1.5. Facteurs influençant un dépôt électrolytique	12
I.1.5.1. Température	12
I.1.5.2. Agitation de l'électrolyse	13
I.1.5.3. pH du bain	13
I.1.5.4. Densité de courant	13
I.1.5.5. Conductibilité de l'électrolyte	13
I.1.5.6. Nature de l'électrolyte	14
I.1.5.7. Concentration de l'électrolyte	14
I.1.5.8. Métal de base	14
I.1.6. Applications de l'électrodéposition	14
I.1.7. Avantages et inconvénients de l'électrodéposition	14
I.1.7.1. Avantages	14
I.1.7.2. Inconvénients	15
I.2. PLANS D'EXPERIENCES	16
I.2.1. Méthodologie pour les plans d'expériences	17
I.2.2. Vocabulaire des plans d'expériences	18
I.2.2.1. Facteurs	18
I. 2.2.2. Espace expérimental	18
I. 2.2.3. Domaine expérimental	19

I. 2.2.4. Surface de réponse et contour	20
I. 2.2.5. Effets généraux des facteurs	20
I. 2.2.6. Notion d'interaction	21
I. 2.2.7. Réponse	21
I. 2.2.8. Matrice d'expériences	21
I.2.3. Notion du modèle et de régression linéaire multiple	21
I.2.3.1. Modélisation mathématique	21
I.2.3.2. Modélisation expérimentale	22
I.2.4. Différents types de plans d'expériences	22
I.2.4.1. Plan de mélange	23
I.2.4.2. Plan de surface de réponse : Plan Box-Behnken	23
I.3. ÉLECTROSÉPOSITION D'ALLAIGE Zn-Ni	25
I.3.1. Structure	25
I.3.2. Bains acides utilisé pour l'électrodéposition de Zn-Ni	25
I.3.2.1. Bains sulfates	25
I.3.2.2. Bains chlorures	26
I.3.3. Effet de Température	26
I.3.4. Effet de densité de courant	26
I.3.5. Effet de complexants	26
I.3.6. Effet d'additifs	27
Références bibliographiques	28

Chapitre II : Méthodes expérimentales

II.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	34
II.1.1. Composition chimique du substrat	34
II.1.2. Préparation des substrats	34
II.1.2.1. Préparation de la cathode	34
II.1.2.2. Préparation de l'électrode de travail	35
II.1.3. Préparation du milieu réactionnel	36
II.1.4. Dispositifs expérimentaux	37
II.2. MESURES ELECTROCHIMIQUES	39
II.2.1. Potentiel à circuit ouvert	39
II.2.2. Voltamétrie cyclique	40

II.2.3. Courbes de polarisation	40
II.2.4. Spectroscopie d'impédances électrochimiques	42
II.3. METHODES DE CARACTERISATION DES REVETEMENTS	44
II.3.1. Rugosité	44
II.3.2. Microdureté	45
II.3.3. Morphologie	46
II.3.4. DRX	47
Références bibliographiques	49
Chapitre III : Résultats et discussion	
III.1. ELABORATION DE REVETEMENTS Zn-Ni ET EFFET D'ADDITIFS ORGANIQUES	51
III.1.1. Electrolyte de base	51
III.1.2. Effets des additifs organiques	52
III.1.3. Effet de l'acide borique en présence des additifs organiques	53
III.1.4. Caractérisation des revêtements Zn-Ni	53
III.1.4.1. Rugosité	53
III.1.4. 2. Microdureté	54
III.1.4.3. Morphologie	55
III.1.4.4. Analyse EDS	56
III.2. OPTIMISATION DES PARAMETRES D'ELECTRODEPOSITION D'ALLIAGE Zn-Ni DANS UN BAIN A BASE DE CITRATE DE SODIUM. APPLICATION DES PLANS D'EXPERIENCES	57
III.2.1. Plans d'expériences	58
III.2.1.1. Plan de mélange	58
III.2.1.1.1. Graphique de simplex	59
III.2.1.1.2. Droite de Henry pour le cas de l'électrolyte à base de citrate de sodium	60
III.2.1.1.3. Modèle mathématique	61
III.2.1.1.4. Diagramme de Cox	61
III.2.1.1.5. Surface de réponse et de contour	62
III.2.1.1.6. Optimisation	63
III.2.1.2. Plan Box-Behnken	63

III.2.1.2.1. Droit de Henry pour l'alliage Zn-Ni élaboré selon le plan Box-Bhenken	65
III.2.1.2.2. Analyse de variance	65
III.2.1.2.3. Effet principaux des facteurs et leurs interactions.	67
III.2.1.2.4. Modèle mathématique	68
III.2.1.2.5. Surface de réponse et de contour	69
III.2.1.2.6. Optimisation	70
III.2.1.2.7. Vérification et Validation	71
III.2.2. Caractérisations morphologique et compositionnelle	72
III.2.2.1. Microscopie électronique à balayage	72
III.2.2.2. Spectroscopie à dispersion d'énergie EDS	73
III.2.3. Discussion	73
III.2.3.1. Composition du bain	73
III.2.3.2. Optimisation des paramètres d'électrodéposition	74
III.3. OPTIMISATION DES PARAMETRES D'ELECTRODEPOSITION D'ALLIAGE Zn-Ni DANS UN BAIN A BASE D'ACIDE BORIQUE. APPLICATION DES PLANS D'EXPERIENCES	74
III.3.1. Plans d'expériences	75
III.3.1.1. Plan de mélange	75
III.3.1.1.1. Graphique en plan simple	76
III.3.1.1.2. Droite d' Henry	76
III.3.1.1.3. Modèle mathématique	77
III.3.1.1.4. Diagramme de Cox	77
III.3.1.1.5. Méthodologie de la surface de réponse	78
III.3.1.1.6. Conditions optimales	78
III.3.1.2. Plan Box-Bhenken	79
III.3.1.2.1. Analyse de la variance	80
III.3.1.2.2. Modèle mathématique	81
III.3.1.2.3. Effets principaux	81
III.3.1.2.4. Effet des interactions	82
III.3.1.2.5. Surfaces de réponse et de contour	82
III.3.1.2.6. Optimisation	84

III.3.2. Caractérisation de la morphologie et de la composition des revêtements	85
III.3.2.1. Microscopie électronique à balayage	85
III.3.2.2. Spectroscopie à dispersion d'énergie EDS	86
III.3.3. Discussion	86
III.3.3.1. Composition du bain	86
III.3.3.2. Optimisation des paramètres d'électrodéposition	87
III.4. ETUDE DE L'ELECTROLYTE SULFATE OPTIMAL	87
III.4.1. Voltamétrie cyclique	88
III.4.1.1. Effet de saccharine et 2-butène-1,4-diol	88
III.4.1.2. Effet de vitesse de balayage	89
III.4.2. Diffraction des rayons X	91
III.4.3. Etude de la corrosion	93
III.4.3.1. Evolution du potentiel à circuit ouvert	93
III.4.3.2. Courbes de polarisation	94
III.4.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	96
Références bibliographiques	98
Conclusion générale	101

Liste des figures

Figure I.1. Schéma d'une cellule d'électrodéposition.	5
Figure I.2. Schéma de l'interface électrode-électrolyte.	5
Figure I.3. Courbe typique de densité de courant -potentiel pour une électrodéposition typique d'un métal présentant quatre régions dans la relation générale courant-potentiel.	6
Figure I.4. Une image schématique du profil de concentration dans une cellule d'électrodéposition typique à deux électrodes.	9
Figure I.5. Représentation principale de la co-électrodéposition d'un système binaire A-B nominal dans deux circonstances. a : comportements non croisés et b : comportements croisés.	10
Figure I.6. Effet des potentiels d'électrode et du type d'électrolytes pour le co-dépôt du système d'alliage binaire A-B.	12
Figure I.7. Méthodologie des plans d'expériences.	18
Figure I.8. Espace expérimental.	19
Figure I.9. Domaine expérimental continu.	19
Figure I.10. Domaine expérimental discret.	19
Figure I.11. Graphique de contour et diagramme de surface de réponse	20
Figure I.12. Effet d'un facteur.	20
Figure I.13. Interaction des facteurs X_1 et X_2 (sans, faible et forte interaction).	21
Figure I.14. Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs.	24
Figure II.1. Echantillon du substrat en acier.	35
Figure II.2. Exemple d'échantillon enrobé en résine de type époxy.	36
Figure II.3. Cellule galvanostatique.	38
Figure II.4. Cellule électrochimique.	39
Figure II.5. Evolution de potentiel libre en fonction du temps .	39
Figure II.6. Courbe de polarisation typique d'un acier inoxydable.	41
Figure II.7. Droites de Tafel.	42

Figure II.8. Formes typiques des tracés de Nyquist et Bode et circuits équivalents souvent utilisés pour décrire les processus de corrosion du Mg : (a) Circuit équivalent de Randles simple ; (b) Circuit équivalent de Randles modifié avec un élément à phase constante ; (c) Circuit équivalent de Randles modifié avec un élément d'impédance diffusionnelle Warburg semi-infinie; (d) circuit équivalent de Randles modifié avec une inductance et une résistance ; (e) circuit équivalent à deux constantes de temps; (f) circuit équivalent à trois constantes de temps.	43
Figure II.9. Rugosimètre TR-220 utilisé pour la mesure de la rugosité des revêtements.	44
Figure II.10. Principe de la mesure de la micro-dureté : (a) indenteur en diamant et son empreinte, (b) microduromètre INNOATEST.	45
Figure II.11. Schéma général de la microscopie électronique à balayage.	46
Figure II.12. Microscopie Electronique à Balayage	47
Figure II.13. Diffractomètre à rayons X (DRX).	48
Figure III.1. Images MEB des revêtements de Zn-Ni pour $i=1,0 \text{ A/dm}^2$ et $t=30^\circ\text{C}$ à partir des différents électrolytes agrandissement $50\mu\text{m}$.	55
Figure III.2. Graphique de simplexe.	60
Figure III.3. Droite de Henry des valeurs résiduelles pour la micro-dureté.	60
Figure III.4. Diagramme du Cox pour l'alliage Zn-Ni cas de l'électrolyte à base de citrate de sodium.	62
Figure III.5. Surfaces de contour (a) et de réponse (b) d'un mélange : citrate de sodium, saccharine et 2-butène-1,4-diol	63
Figure III.6. Droite de Henry pour l'alliage Zn-Ni élaboré selon le plan Box-Bhenken.	65
Figure III.7. Diagramme des effets principaux sur la micro-dureté des revêtements Zn-Ni.	67
Figure III.8. Interaction entre les facteurs : température, densité de courant et rapport $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$, cas de l'électrolyte à base de citrate de sodium.	68
Figure III.9. Surfaces de contour et surfaces de réponse $i-t$ à $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}] = 0,5$.	69
Figure III.10. surfaces de contour et surfaces de réponse $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}] - t$ à $i= 1,5 \text{ A/dm}^2$	70
Figure III.11. surfaces de contour et surfaces de réponse $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}] - i$ à $t= 45^\circ\text{C}$.	70
Figure III.12 : Diagramme d'optimisation pour le revêtement Zn-Ni.	71

Figure III.13. Imagerie MEB de revêtements Zn-Ni obtenus par différents électrolyte.	72
Figure III.14 : Tracé du simplexe pour le mélange d'acide borique, de saccharine et de 2-butène-1,4-diol.	76
Figure III.15 : Droite de Henry pour le mélange d'acide borique, de saccharine et de 2-butène-1,4-diol.	76
Figure III.16. Diagramme de Cox pour le mélange d'acide borique, de saccharine et de 2-butène-1,4-diol.	77
Figure III.17 : Surface de réponse (a) et surface contour (b) du mélange d'acide borique, de saccharine et de 2-butène-1,4-diol.	78
Figure III.18. Effets principaux des paramètres étudiés sur la micro-dureté des revêtements Zn-Ni cas des électrolytes à base d'acide borique.	81
Figure III.19. Interactions entre les paramètres étudiés sur la micro-dureté des revêtements Zn-Ni cas des électrolytes à base d'acide borique.	82
Figure III.20 : Surface de contour (a) et surface de réponse (b) de HV en fonction de t-I à un niveau minimum du rapport $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$.	83
Figure III.21. Surface de contour (a) et surface de réponse (b) de HV en fonction de t- $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$.	83
Figure III.22. Surface de contour (a) et surface de réponse (b) de HV en fonction de i- $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ à un niveau minimum de températures.	84
Figure III.23. Graphique d'optimisation de l'alliage Zn-Ni.	84
Figure III.24. Images au microscope électronique à balayage de revêtement Zn-Ni obtenus dans différents bains.	85
Figure III.25. Voltampérogrammes d'alliage Zn-Ni à partir des électrolytes : 1- EBOPT (0,2 M ZnSO ₄ .7H ₂ O + 0,1M NiSO ₄ .6H ₂ O + 0,4M Na ₂ SO ₄ + 0,01 M H ₂ SO ₄ + 0,1M H ₃ BO ₃), 2- EBOPT+0,3 g/L Saccharine, 3- EBOPT+0,1 g/L 2buténe1,4diol , 4- EBOPT+0,3 g/L Saccharine + 0,1 g/L 2buténe1,4diol à T= 30°C et i= 0,5 A/dm ² .	89
Figure III.26 : Voltampérogrammes d'alliage Zn-Ni à partir d'électrolyte 4- EBOPT+0,3 g/L Saccharine + 0,1 g/L 2buténe1,4diol à différentes vitesses de balayage avec i=0.5A/dm ² , t=30°C.	90
Figure III.27. Évolution de l'intensité des pics cathodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.	91

- Figure III.28.** Diagrammes de diffraction des rayons X des revêtements Zn-Ni à 92
partir des électrolytes : **1-** EBOPT (0,2 M ZnSO₄.7H₂O + 0,1M NiSO₄.6H₂O + 0,4M Na₂SO₄+ 0,01 M H₂SO₄ + 0,1M H₃BO₃), **2-**EBOPT+0,3 g/L Saccharine, **3-** EBOPT+0,1 g/L 2butène1,4diol , **4-** EBOPT+0,3 g/L Saccharine + 0,1 g/L 2butène1,4diol à T= 30°C et i= 0,5 A/dm².
- Figure III.29.** Evolution du potentiel de corrosion des revêtements Zn-Ni élaboré à 94
partir des électrolytes : **1-** EBOPT (0,2 M ZnSO₄.7H₂O + 0,1M NiSO₄.6H₂O + 0,4M Na₂SO₄+ 0,01 M H₂SO₄ + 0,1M H₃BO₃), **2-**EBOPT+0,3 g/L Saccharine, **3-** EBOPT+0,1 g/L 2-butène-1,4-diol, **4-** EBOPT+0,3 g/L Saccharine + 0,1 g/L 2-butène-1,4-diol dans une solution NaCl 3,5 %.après 30 min d'immersion.
- Figure III.30.** Courbes de Tafel pour les revêtements Zn-Ni élaboré à partir des 95
électrolytes : **1-** EBOPT (0,2 M ZnSO₄.7H₂O + 0,1M NiSO₄.6H₂O + 0,4M Na₂SO₄+ 0,01 M H₂SO₄ + 0,1M H₃BO₃), **2-**EBOPT+0,3 g/L Saccharine, **3-** EBOPT+0,1 g/L 2butène1,4diol , **4-** EBOPT+0,3 g/L Saccharine + 0,1 g/L 2butène1,4diol en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5 %.
- Figure III.31.** Diagrammes de Nyquist des revêtements Zn-Ni élaboré à partir des 96
électrolytes : **1-** EBOPT (0,2 M ZnSO₄.7H₂O + 0,1M NiSO₄.6H₂O + 0,4M Na₂SO₄+ 0,01 M H₂SO₄ + 0,1M H₃BO₃), **2-**EBOPT+0,3 g/L Saccharine, **3-** EBOPT+0,1 g/L 2butène1,4diol , **4-** EBOPT+0,3 g/L Saccharine + 0,1 g/L 2butène1,4diol dans une solution NaCl 3,5 %.après 30 min d'immersion à Ecorr.
- Figure III.32.** Circuit équivalent des revêtements Zn-Ni élaboré à partir des 97
électrolytes : **1-** EBOPT (0,2 M ZnSO₄.7H₂O + 0,1M NiSO₄.6H₂O + 0,4M Na₂SO₄+ 0,01 M H₂SO₄ + 0,1M H₃BO₃), **2-**EBOPT+0,3 g/L Saccharine, **3-** EBOPT+0,1 g/L 2butène1,4diol , **4-** EBOPT+0,3 g/L Saccharine + 0,1 g/L 2butène1,4diol dans une solution NaCl 3,5 %.après 30 min d'immersion

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Choix d'un plan d'expérience	23
Tableau II.2. Matrice expérimentale selon le plan Box-Behnken.	24
Tableau II.1 : Teneurs principales (% massique) en éléments d'alliage des plaques d'acier.	34
Tableau II.2. Composition chimique et rôle des constituants des différents bains d'électrodéposition utilisés.	37
Tableau III.1. Aspect des revêtements d'épaisseur de 15 μ m obtenus à partir de composition des électrolytes E _{Zn} , E _{Ni} et E _{Zn-Ni} .	51
Tableau III.2. Influence du citrate de sodium (CS), saccharine (SA) et 2butène1,4diol (BD) sur la qualité des revêtements Zn-Ni.	52
Tableau III.3. Influence l'acide borique(AB) en présence de la saccharine et/ou du 2butène1,4diol.	53
Tableau III.4. Valeurs de la Rugosité moyenne des revêtements : Zn, Ni et Zn-Ni.	54
Tableau III.5. Valeurs de la Microdureté des revêtements de Zn, Ni et Zn-Ni.	54
Tableau III.6. Valeurs de la taille moyenne des grains des revêtements Zn-Ni élaborés à partir de différents électrolytes acides sulfates.	56
Tableau III.7. Analyse EDS des revêtements Zn-Ni à partir d'électrolyte à base du citrate de sodium et d'acide borique.	57
Tableau III.8 : Domaines des facteurs étudiés.	58
Tableau III.9. Matrice du plan de mélange pour t= 25°C, i = 1 A/dm ² , e = 15 μ m, temps = 52min.	59
Tableau III.10. Composition optimale du mélange citrate de sodium, saccharine et 2-butène-1,4-diol.	63
Tableau III.11. Facteurs et niveaux étudiés.	64
Tableau III.12. Matrice d'expériences selon le plan Box-Behnken à 0,3 M citrate de sodium, 0,1 g/L Saccharine et 0,1 g/L 2-butène-1,4-diol.	64

Tableau III.13. Analyse de la variance (ANOVA) selon le plan Box-Behnken.	66
Tableau III.14. Critères de l'optimisation et facteurs optimaux cas de l'électrolyte à base de citrate de sodium	71
Tableau III.15. Valeurs de taille moyenne des particules des revêtements Zn-Ni élaborés à partir de différents électrolytes à base de citrate de sodium.	73
Tableau III.16 : Analyses EDS des revêtements Zn-Ni élaborés à partir des électrolytes à base de citrate de sodium.	73
Tableau III.17. Matrice expérimentale selon le plan de mélange pour l'électrodéposition Zn-Ni.	75
Tableau III.18. Conditions optimales pour le mélange d'acide borique, de saccharine et de 2-butène-1,4-diol.	79
Tableau III.19. Matrice expérimentale selon Box-Behnken des revêtements Zn-Ni	79
Tableau III.20. Résultats de l'ANOVA pour le cas des électrolytes à base d'acide borique	80
Tableau III.21. Valeurs de la taille des particules pour les différents bains	85
Tableau III.22. Analyses EDS des revêtements obtenus par les différents bains	86
Tableau III.23. Composition d'électrolytes et conditions optimales.	88
Tableau III.24 : Évolution de la taille des cristallites Zn-Ni obtenues pour différentes revêtements.	93
Tableau III.25. Paramètres électrochimiques des dépôts Zn-Ni calculées à partir de courbes Tafel.	95
Tableau III.26. Paramètres électrochimiques des dépôts Zn-Ni calculées à partir des EIS.	97

Abréviations

T : température

i : densité de courant

t : temps

e : épaisseur

G : conductivité

Ra : rugosité

Vb : vitesse de balayage

MEB : microscopie électronique à balayage

EDS : spectroscopie à dispersion d'énergie

DRX : Diffraction des Rayons X

OCP : potentiel à circuit ouvert

CV : voltammétrie cyclique

EIS : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Introduction générale

La protection de l'acier est un domaine crucial pour prévenir la corrosion et prolonger la durée de vie des structures métalliques. À cet effet, plusieurs méthodes sont utilisées notamment les revêtements de surface tels que l'électrodéposition d'une couche mince de zinc, de nickel, de cadmium ou des dépôt de leurs alliages sur le métal [1-3].

Étant donné que les revêtements d'alliage Zn-Ni offrent une meilleure protection contre la corrosion à cause de leurs propriétés mécaniques élevées par rapport au zinc pur et à d'autres alliages à base de zinc [4-7], ces propriétés le rendent fréquemment utilisé dans les différents secteurs industriels [8,9].

Dans cet objectif, le présent travail a été consacré à l'élaboration à partir d'un électrolyte acide sulfate, de revêtements d'alliage Zn-Ni microdurs, brillants et d'une haute résistance à la corrosion. Ceci est possible en utilisant des additifs organiques tels que l'acide borique, le citrate de sodium, la saccharine et 2-butène-1,4-diol. Ces paramètres jouent un rôle très important dans la stabilité et la performance des électrolytes aussi que la formation des revêtements avec morphologie et de structures bien déterminées [9].

L'application de la méthode des plans d'expériences a permis avec un minimum d'expériences d'optimiser les résultats obtenus et de comprendre l'influence et les interactions entre les différents facteurs suivants : la concentration des sels métalliques de zinc et nickel, la densité de courant, la température et les conditions d'électrodéposition ont porté sur l'effet des paramètres principaux suivants : concentration des sels métalliques, densité de courant, température et rapport $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ et ont fait l'objet d'une optimisation par les plans d'expériences. La caractérisation des revêtements Zn-Ni a été réalisée par des techniques électrochimiques (voltamétrie cyclique, courbe de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique), mécaniques (microdureté et rugosité) et physique (MEB, EDS et DRX).

Notre thèse s'articule sur trois chapitres. Le premier est consacré aux généralités sur l'électrodéposition et aux méthodes statistiques d'optimisation. Dans le deuxième

chapitre une description générale des méthodes et des techniques d'élaboration et de caractérisations est présentée.

Le dernier chapitre présente, dans une première partie, des tests préliminaires de l'influence de deux complexants (citrate de sodium et l'acide borique) et de deux additifs organiques (saccharine et 2-butène-1,4-diol) sur l'électrodéposition d'alliages Zn-Ni ont été réalisés. Dans une seconde partie, une optimisation par les plans d'expériences a permis de varier plusieurs paramètres à la fois et d'optimiser non seulement la composition du bain en appliquant le plan de mélange, mais aussi d'optimiser les paramètres d'électrodéposition en utilisant le plan Box-Bhenken. Dans la troisième partie, la caractérisation des dépôts Zn-Ni élaborés est réalisée par des méthodes électrochimiques (voltamétrie cyclique, courbes de polarisation, EIS), des méthodes mécaniques (la rugosité et la micro-dureté) et des méthodes physiques à savoir MEB, EDS et DRX.

Enfin, la conclusion générale comprend la synthèse et l'interprétation des résultats obtenus et discutés. Les perspectives de cette étude sont aussi présentées.

Références bibliographiques

- [1] LIN, C.C et HUANG, C.M. Zinc-nickel alloy coatings electrodeposited by pulse current and their corrosion behavior. *JCT research*, 2006, vol. 3, p. 99-104.
- [2] BALDWIN, K. R., ROBINSON, M. J., et SMITH, C. J. E. Corrosion rate measurements of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings. *Corrosion science*, 1994, vol. 36, no 7, p. 1115-1131.
- [3] PRAVEENKUMAR, C.M.K, VENKATESHA, T.V, VATHSALA, K, *et al.* Electrodeposition and corrosion behavior of Zn–Ni and Zn–Ni–Fe 2O_3 coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2012, vol. 9, p. 71-77.
- [4] GAVRILA, M, MILLET, J. P., MAZILLE, H., *et al.* Corrosion behaviour of zinc–nickel coatings, electrodeposited on steel. *Surface and coatings technology*, 2000, vol. 123, no 2-3, p. 164-172.
- [5] ALFANTAZI, A. M. et ERB, U. Microhardness and thermal stability of pulse-plated ZnLi alloy coatings. *Materials Science and Engineering: A*, 1996, vol. 212, no 1, p. 123-129.
- [6] REUMONT, G., PERROT, P, et FOCT, J. Thermodynamic study of the galvanizing process in a Zn–0.1% Ni bath. *Journal of Materials science*, 1998, vol. 33, p. 4759-4768.
- [7] PFIZ, R et STRUBE, G. A New Development for the Electrolytic Deposition of Zinc-Nickel Alloy with 12–15% Nickel from an Alkaline Bath. *Transactions of the IMF*, 1996, vol. 74, no 5, p. 158-160.
- [8] BORIES, C., BONINO, J. P., et ROUSSET, A. Structure and thermal stability of zinc–nickel electrodeposits. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999, vol. 29, p. 1045-1051.
- [9] LOTFI, N., ALIOFKHAZRAEI, M., RAHMANI, H., *et al.* Zinc–nickel alloy electrodeposition: Characterization, properties, multilayers and composites. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 2018, vol. 54, p. 1102-1140.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Dans ce premier chapitre, un état de l'art sur l'application de l'électrodéposition des alliages Zn-Ni est donnée avec une explication des notions générales sur l'électrodéposition et les plans d'expérience.

I.1. ÉLECTRODEPOSITION

L'électrodéposition, également, connue sous le nom d'électrochimie ou galvanoplastie, est un processus dans lequel un métal est déposé sur une électrode par réduction électrochimique d'ions métalliques présents dans une solution [1].

I.1.1. Principe de l'électrodéposition

Électrolyte : Le processus d'électrodéposition se déroule dans une solution électrolytique qui contient des ions métalliques en solution. Les ions métalliques proviennent, souvent, d'un sel métallique dissout dans l'électrolyte [2].

Électrode : Deux électrodes sont nécessaires pour l'électrodéposition : une électrode positive (anode) et une électrode négative (cathode). L'électrode à laquelle les ions métalliques seront réduits et déposés est la cathode [2].

Circuit électrique : Un circuit électrique est établi entre l'anode et la cathode (figure I.1). Les électrons sont fournis à la cathode, provoquant la réduction des ions métalliques en métal qui sera déposé sur la surface de la cathode [2].

Réaction redox : La réduction des ions métalliques à la cathode est une réaction d'oxydo-réduction (redox). Les ions métalliques gagnent des électrons (s'oxydent) à la cathode pour former du métal solide, tandis que des ions positifs (cations) sont libérés à l'anode [2].

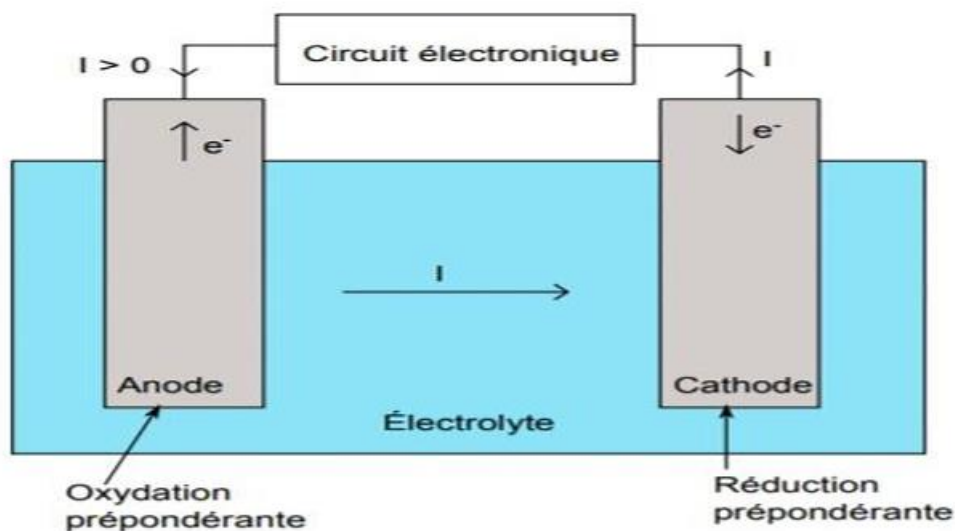


Figure I.1. Schéma d'une cellule d'électrodéposition.

Sélectivité du dépôt : Le type de métal déposé dépend du métal présent dans la solution électrolytique. La sélectivité du dépôt peut être contrôlée en ajustant les conditions électrochimiques telles que la tension, le courant, la température, et la composition de l'électrolyte [3].

Interface électrolyte - solide : les processus électrochimiques sont basés le phénomène de transfert de charge électrique aux interfaces électrode-électrolyte (figure I.2).

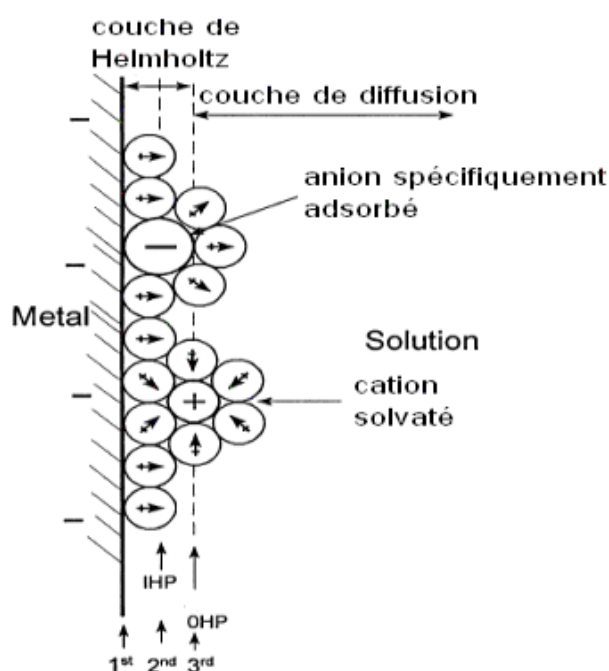


Figure I.2. Schéma de l'interface électrode-électrolyte.

I.1.2. Mécanisme d'électrodéposition

I.2.2.1. Electrodeposition contrôlée par activation ou transfert de charge

Ce type de processus présente une dépendance exponentielle du courant par rapport à la surtension ; ce comportement est bien décrit par Butler-Volmer. L'électrodéposition de métaux à partir de solutions salines simples présente, principalement, une électrodéposition contrôlée par transfert de charge.

Une courbe de polarisation par balayage linéaire cathodique typique pour de tels processus d'électrodéposition est représentée sur la figure I.3. Cela montre que même de petites augmentations du potentiel entraînent des changements importants dans la densité de courant. D'après Tafel, on constate l'existence d'une relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel. Pour de grandes valeurs de potentiel, $\eta > 100$ mV : la figure I.3 illustre la ligne de Tafel extrapolée à partir de la partie linéaire dans le cas d'un métal électrodéposé sous contrôle d'activation. La densité de courant d'échange et le coefficient de transfert sont défini graphiquement [4].

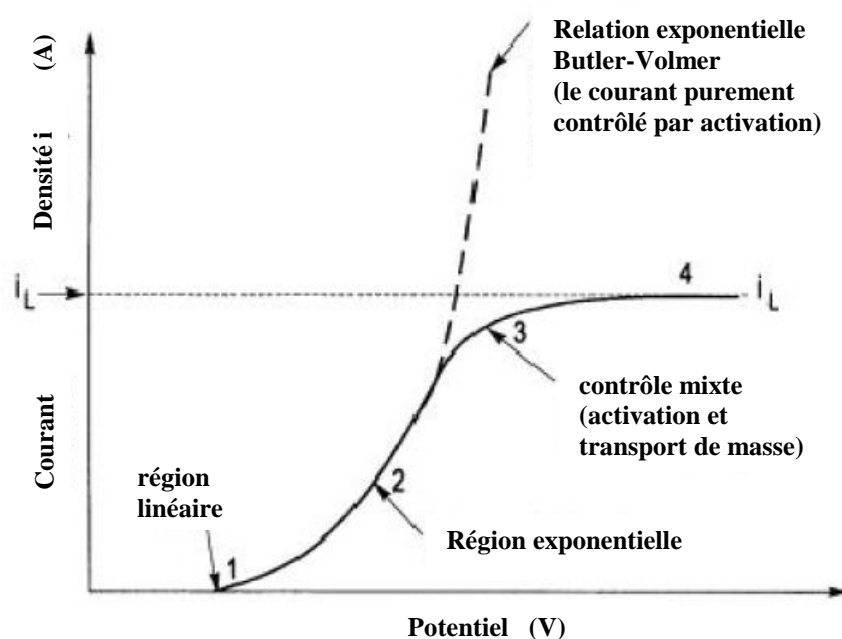


Figure I.3. Courbe typique de densité de courant - potentiel pour une électrodéposition typique d'un métal présentant quatre régions dans la relation générale courant-potentiel.

I.1.2.2. Electrodeposition contrôlée par transport de masse ou par diffusion

L'équation de Butler-Volmer est basée sur l'homogénéité de l'électrolyte au voisinage de l'électrode. Cette équation est applicable que pour les densités de courants faibles puisque la migration des ions vers et depuis les électrodes est lente et peut devenir un processus déterminant la vitesse. Ceci est illustré sur la figure I.3 sur la partie (3) où une nouvelle augmentation de la surtension ne s'accompagne d'aucun changement de densité de courant. C'est ce qu'on appelle la densité de courant limitée par diffusion. Le comportement montré dans la partie 3 de la figure I.3 est à la base de la polarisation de concentration et peut constituer une étape de contrôle principale dans la réduction des ions sur les électrodes dans la plupart des processus d'électrodeposition de métaux. Par exemple, les processus de galvanoplastie industriels exigent des processus de dépôt à grande vitesse sous des densités de courant très élevées à partir d'électrolytes concentrés. Il est donc essentiel de comprendre et de contrôler ce type de polarisation dans un processus d'électrodeposition. Expliquons une situation complète où la polarisation de concentration se produit à la fois à l'anode et à la cathode. La figure I.4 illustre une image schématique du profil de concentration dans une cellule d'électrodeposition typique à deux électrodes ayant le métal M comme anode soluble et un électrolyte composé d'ions Mn^+ . Cette image simplifiée repose sur l'idée selon laquelle la polarisation de concentration domine tous les processus de vitesse. Un bon exemple en est l'électrolyse de cuivre à partir de solutions de sulfate de cuivre provenant de solutions concentrées dans lesquelles des anodes et des cathodes de cuivre sont utilisées. Un couple rédox de M/Mn^+ est supposé et les potentiels d'électrode de l'anode (E_a) et de la cathode (E_c) sont liés à l'activité ionique à la surface de chaque électrode déterminée par l'équation de Nernst [4].

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^+} \quad (eq I.1)$$

Où :

E : potentiel d'oxydoréduction du couple ox/réd en volts

E° : potentiel standard du couple ox/réd

R : constante des gaz parfaits, égale à $8,314\ 462\ 1\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

T : température absolue en kelvins ;

n : nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction

F : constante de Faraday, égale à $96\ 485\ C\ mol^{-1}$

a_{M^+} : activité des ions.

Nous supposons un coefficient d'activité constant pour un électrolyte comprenant un large excès d'électrolyte de support. Par conséquent, les potentiels d'électrode avant de démarrer l'électrolyse à l'équilibre ou les potentiels à courant nul seront décrits comme [4]:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln C_o \quad (\text{eq I. 2})$$

Avec : C_o : la concentration initiale

Une fois que l'électrolyse commence et que le courant circule donc à travers la cellule, la concentration en ions électro-actifs au voisinage de l'électrode juste à l'extérieur de la double couche se transforme en C_a sur l'anode et en C_c sur la cathode. Les potentiels d'électrode s'écriront sous la forme [4]:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln C_i \quad (\text{eq I. 3})$$

Avec : C_i : la concentration de l'élément i

Dans lequel on désigne l'anode et la cathode. Ainsi, la surtension de concentration (η_c) sur l'anode et la cathode dépendra du changement de concentration et s'exprime par :

$$\eta_c = \Delta E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_i}{C_o} \quad (\text{Eq I. 4})$$

La polarisation de concentration est constatée en se basant sur le profil de concentration au voisinage de l'anode et de la cathode. Il est convenu que l'anode a une polarisation positive tandis que la cathode a la polarisation négative. La distance des électrodes où l'électrolyte est à sa concentration apparente, à savoir la couche de diffusion de Nernst, δ_L sera calculée. Il convient de noter que l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst est généralement comprise entre 0,05 et 0,1 mm et dépend largement de l'état de l'écoulement hydrodynamique sur l'électrolyte. Elle est remarquablement différente de l'épaisseur de la double couche électrique (qui est généralement inférieure à 1 nm). Nous calculons le gradient de concentration à travers la couche de Nernst [4] :

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_i - C_o}{\delta_L} \quad (\text{Eq I. 5})$$

Selon la loi de Fick, nous pouvons introduire le flux molaire, J (mol/m².s), dans l'équation ci-dessus :

$$J = -D \frac{C_i - C_o}{\delta_L} \quad (\text{Eq I. 6})$$

Avec : D : coefficient de diffusion (m^2/s).

δ_L La distance entre les électrodes (m).

La densité de courant, i , est définie comme le produit du flux ionique et de la charge nF par plusieurs ions [4]:

$$i = nFJ = nFD \frac{C_o - C_i}{\delta_L} \quad (\text{Eq I.7})$$

La diffusion des ions à travers la couche de Nernst atteint son maximum au gradient de concentration le plus rapide, qui a lieu lorsque $C_i = 0$: cette concentration donne lieu à la densité de courant maximale traversant la cellule sous le processus d'électrodéposition contrôlée par diffusion, appelée densité de courant limite (i_L).

$$i_L = \frac{nFDC_o}{\delta_L} \quad (\text{Eq I.8})$$

On peut dériver une équation pour calculer la densité de courant limite (i_L) à partir de la conductivité ionique, k , en utilisant le Nernst-Einstein :

$$i_L = \frac{\lambda RTC_o}{nF\delta_L} \quad (\text{Eq I.9})$$

Avec : λ : conductivité molaire ionique ($\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$)

Enfin, nous trouvons les équations suivantes pour la surtension en fonction de densité de courant :

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i\delta_L}{nFDC_o} \right) \quad (\text{Eq I.10})$$

Ou

$$i = \frac{nFDC_o}{\delta_L} (1 - e^{-nF\eta_c}) \quad (\text{Eq I.11})$$

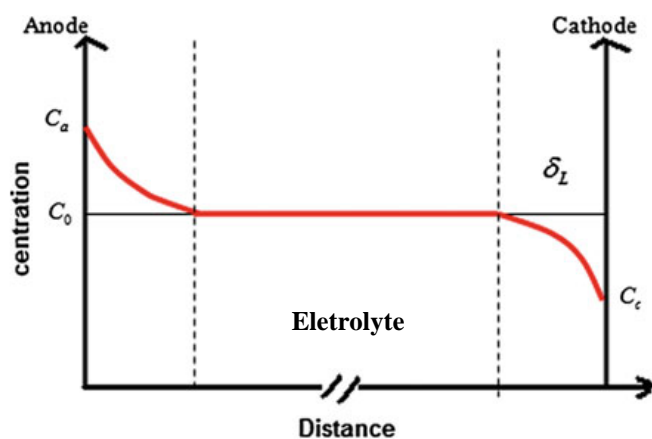


Figure I.4. Une image schématique du profil de concentration dans une cellule d'électrodéposition typique à deux électrodes.

La densité de courant limite est augmentée en agitant l'électrolyte, en augmentant la température de l'électrolyte et en réduisant la température de l'électrolyte. Il convient également de noter que la polarisation de concentration diminue rapidement lorsque le courant d'électrodéposition est coupé [4].

I.1.3. Co-électrodéposition

Considérons les courbes de densité de courant et de potentiel cathodique pour l'électrodéposition de deux métaux A et B à partir d'un bain d'électrolyte. Il est logique, d'après la loi de Faraday, que la densité de courant soit considérée comme une mesure de la vitesse de dépôt de chaque constituant dans un système binaire A-B. La figure I.5 a illustre une situation où les courbes courant-potentiel ne se croisent pas. La réduction du métal A commence à un potentiel formel d' E_A . Pour des potentiels plus négatifs que cette valeur, seule la réduction du métal A a lieu jusqu'à un potentiel E_B . Cette réduction s'accompagne de celle du métal B. À partir de ce potentiel, par exemple E' , le système binaire A-B est codéposé. Plus le potentiel de surtension est élevé, plus la teneur en B du système binaire A-B est importante. Dans ces circonstances, la teneur en A est toujours supérieure à la teneur en B [5].

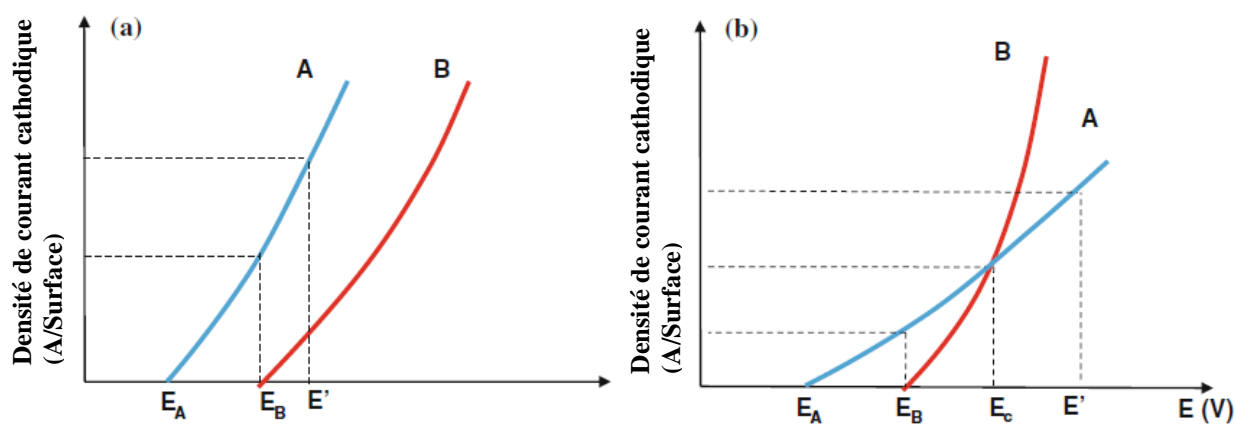


Figure I.5. Représentation principale de la co-électrodéposition d'un système binaire A-B nominal dans deux circonstances. a : comportements non croisés et b : comportements croisés

Une autre situation de codéposition de systèmes binaires est illustrée à la figure I.5b. La codéposition du système A-riche A-B binaire à lieu jusqu'à ce que le potentiel atteigne E_c , où les deux courbes courant-potentiel se croisent. Le point d'intersection

montre la même densité de courant d'électrodéposition de A et B, ce qui implique que les contenus de chaque constituant du système binaire A-B sont les mêmes. Par la suite, à mesure que le potentiel de surcharge cathodique augmente, la vitesse de dépôt de B augmente et, par conséquent, le système binaire devient riche en B. Il s'agit d'une compréhension très simple du concept de coélectrodéposition qui peut être étendue à l'électrodéposition d'alliages et à l'évolution de l'hydrogène [5].

I.1.4. Électrodéposition d'alliages

Par définition, les alliages sont classés en deux groupes principaux : les alliages homogènes et les alliages non homogènes. Les premiers peuvent consister en des systèmes monophasés composés d'une solution solide ou d'un composé intermétallique. Le second groupe comprend les alliages à deux phases composés d'un ou de plusieurs alliages à une phase ainsi que d'éléments pratiquement non alliés. La structure des alliages électrodéposés est similaire à celle des alliages traités thermiquement. Toutefois, le produit cathodique obtenu après électrodéposition de deux ou plusieurs métaux n'est pas nécessairement un alliage et peut être une poudre constituée de cristaux individuels de chaque métal.

Pour pouvoir électrodéposer des alliages, il est essentiel d'avoir des potentiels d'électrode proches des constituants de l'alliage considéré comme atypique, comme le montre schématiquement la figure I.6. La définition des potentiels d'électrode proches est vaste et doit être soigneusement sélectionnée. Toutefois, en règle générale, une fenêtre de potentiel d'un volt est normale entre les potentiels d'électrode des constituants de l'alliage pour l'électrodéposition de leurs alliages. Cependant, certaines méthodes ont été employées pour déplacer leurs potentiels afin qu'ils se rapprochent l'un de l'autre à cette fin. Il existe deux méthodes distinctes pour y parvenir.

La première consiste à manipuler l'électrode de potentiel via l'équation de Nernst. Le principal facteur qui modifie le potentiel de l'électrode est la concentration en ions du métal à électrodéposer. En règle générale, chaque changement de concentration d'un ion doublement chargé dans un ordre de 100 déplace le potentiel de l'électrode de 10 mV. Étant donné qu'il y a peu de chances que la concentration de l'électrolyte change de manière significative, cette méthode n'est appropriée que pour contrôler légèrement le courant de dépôt et, par conséquent, la teneur en alliage [6].

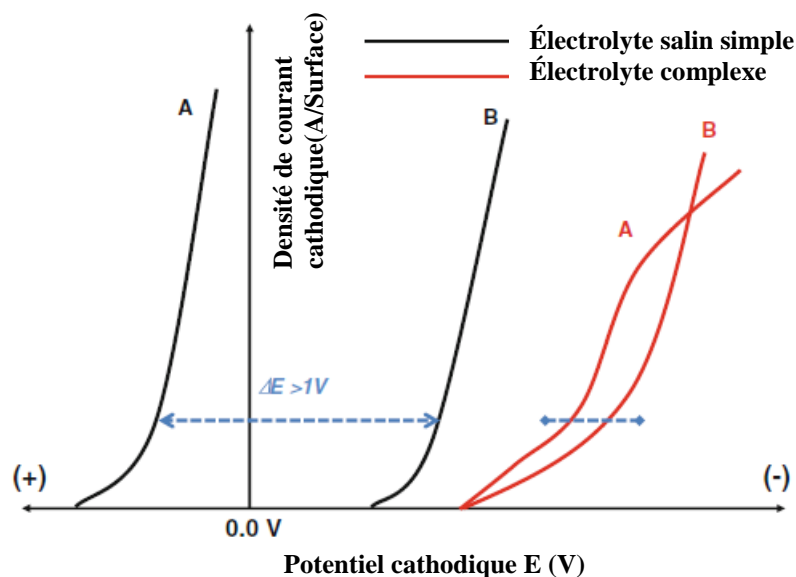


Figure I.6. Effet des potentiels d'électrode et du type d'électrolytes pour le co-dépôt du système d'alliage binaire A-B.

La deuxième méthode consiste à modifier sensiblement le potentiel de l'électrode en utilisant des électrolytes complexes, par exemple un bain de cyanure de cuivre.

La figure I.6. illustre schématiquement cette méthode pour un alliage binaire A-B électrodéposé à partir d'électrolytes simples et d'électrolytes complexes. Lorsque l'électrolyte simple est utilisé, les potentiels d'électrode des métaux A et B sont très éloignés l'un de l'autre, ce qui ne permet pas la coélectrodéposition. En revanche, les potentiels d'électrode des métaux A et B deviennent très proches lorsqu'ils sont électrodéposés à partir d'un bain complexe nominal. Un bon exemple de ce processus est l'électrodéposition d'alliages Cu-Zn (ou laiton) dans des électrolytes de cyanure.

L'électrodéposition de laiton à partir d'électrolytes de sels simples est impossible car les potentiels d'électrode des couples redox Cu/Cu^{2+} et Zn/Zn^{2+} sont bien au-delà de la fourchette de potentiel requise pour la codéposition [6].

I.1.5. Facteurs influençant un dépôt électrolytique

I.1.5.1. Température

Le processus de micro cristallisation dépend fortement de la température. Si la température du bain augmente, une relation proportionnelle a été constatée entre la la vitesse de diffusion des ions et conductibilité. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains.

En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [7].

I.1.5.2. Agitation de l'électrolyse

L'agitation est facteur important pour obtenir un dépôt continu et régulier. En effet, l'agitation sert à homogénéiser la concentration de l'électrolyte dans toutes les zones du réacteur et surtout au niveau de la cathode où se passe la réaction de l'électrolyse. Autrement dit, l'agitation facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [8].

I.1.5.3. pH du bain

Etant donné que le pH joue un rôle très important dans le processus d'électrodéposition. En effet, à des pH élevés, dans des bains de nickelage, un dépôt mat a été obtenu. Pour éviter cette mauvaise qualité du revêtement, des substances tampons sont ajoutées au bain pour maintenir le pH constant [9,10].

I.1.5.4. Densité de courant

En augmentant la densité de courant croît on remarque un effet favorable au début où la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. Donc, il est possible d'obtenir une accélération de la vitesse de diffusion des ions dans l'électrolyte.

Cependant, une densité de courant grande conduit à une croissance des cristaux est irrégulière. Au-delà d'un certain seuil, un dépôt pulvérulent se forme qui ne tarde pas à se désagréger [11].

I.1.5.5. Conductibilité de l'électrolyte

L'addition d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire qui diminuent la résistance de l'électrolyte, est souvent intéressante. La tension appliquée à la cellule électrochimique peut être plus petite, cela implique que l'énergie consommée est plus faible [8].

I.1.5.6. Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des revêtements de bonne qualité (très cohérents et adhérent bien au métal). L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des revêtements de meilleure aspect que ceux obtenus à partir des sels simples.

Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution en présence d'un sel simple (par exemple, nitrate d'argent AgNO_3) est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact, très adhérent et de petits cristaux [8].

I.1.5.7. Concentration de l'électrolyte

En général, l'augmentation de concentration dans l'électrolyte influe favorablement sur l'aspect des cristaux (meilleure micro-cristallisation). Par contre, la diminution de celle-ci donne des revêtements incohérents [8].

I.1.5.8. Métal de base

La structure du revêtement est souvent identique à la structure de la surface métallique à recouvrir (effet épistatiques). Les caractéristiques de la couche de revêtement dépendent fortement de la propreté et du polissage de la surface métallique [8].

I.1.6. Applications de l'électrodéposition

L'électrodéposition est largement utilisée dans de nombreux domaines, tel que le domaine de l'électronique, le placage de métaux, la dans la bijouterie, la production de revêtements et la création de pièces métalliques précises. Son application varie en fonction des besoins spécifiques de chaque industrie [12, 13].

I.1.7. Avantages et inconvénients de l'électrodéposition

I.1.7.1. Avantages

L'électrodéposition présente plusieurs avantages, ce qui explique sa large utilisation dans divers domaines industriels. Les principaux avantages de l'électrodéposition sont [14]:

Revêtements uniformes : L'électrodéposition permet d'obtenir des revêtements métalliques uniformes sur des surfaces complexes, y compris des objets avec des

formes géométriques complexes. Cela garantit une distribution homogène du matériau déposé.

Contrôle de l'épaisseur du dépôt : En ajustant les paramètres du processus tels que le courant, la durée de l'électrodéposition, et la composition de l'électrolyte, il est possible de contrôler l'épaisseur du dépôt métallique de manière précise.

Adhérence améliorée : Les revêtements électrodéposés ont généralement une bonne adhérence à la surface du matériau de base, ce qui contribue à une meilleure durabilité et une résistance à l'usure.

Large gamme de métaux : L'électrodéposition peut être utilisée pour déposer une grande variété de métaux, permettant ainsi la fabrication de revêtements spécifiques en fonction des propriétés nécessaires, telles que la conductivité électrique, la résistance à la corrosion, etc.

Contrôle de la composition : Il est possible de contrôler la composition chimique du dépôt en ajustant la composition de l'électrolyte. Cela permet d'obtenir des alliages spécifiques et des propriétés sur mesure.

Économique : Comparée à d'autres méthodes de revêtement, l'électrodéposition peut être un processus économique, en particulier pour la production de grandes quantités.

Applications diverses : L'électrodéposition est largement utilisée dans de nombreuses industries, notamment l'industrie électronique, l'aérospatiale, l'automobile, la bijouterie, et d'autres domaines où des revêtements métalliques sont nécessaires.

Protection contre la corrosion : Les revêtements électrodéposés peuvent offrir une excellente protection contre la corrosion, ce qui prolonge la durée de vie des pièces métalliques.

Faible impact environnemental : Comparée à certaines méthodes de placage, l'électrodéposition peut être réalisée avec des solutions électrolytiques plus respectueuses de l'environnement.

I.1.7.2. Inconvénients

Bien que l'électrodéposition présente de nombreux avantages, elle comporte également certains inconvénients. Voici quelques-uns qui sont associés à ce processus [14] :

Coûts énergétiques : L'électrodéposition peut être gourmande en énergie, en particulier pour des métaux spécifiques nécessitant des conditions particulières de température et de tension.

Déchets chimiques : Le processus d'électrodéposition génère des déchets chimiques provenant des bains électrolytiques. La gestion et le traitement appropriés de ces déchets sont essentiels pour minimiser l'impact environnemental.

Complexité du contrôle du processus : La qualité du dépôt peut être influencée par divers paramètres tels que la composition de l'électrolyte, la température, la densité de courant, etc. Le contrôle précis de ces paramètres peut être complexe.

Formation de pores : Dans certains cas, des pores ou des imperfections peuvent se former dans le revêtement électrodéposé, ce qui peut compromettre la qualité du dépôt.

Émissions de gaz : Certains processus d'électrodéposition peuvent produire des émissions de gaz potentiellement nocives, nécessitant une ventilation adéquate pour assurer la sécurité des travailleurs et réduire les impacts environnementaux.

Limitations de taille et de forme : Bien que l'électrodéposition soit capable de revêtir des surfaces complexes, elle peut présenter des limitations en termes de taille des pièces et de formes extrêmement complexes.

Sensibilité aux impuretés : La présence d'impuretés dans l'électrolyte peut influencer la qualité du dépôt, entraînant des défauts dans le revêtement final.

Consommation de ressources : Certains métaux utilisés dans le processus d'électrodéposition peuvent être des ressources limitées et le processus peut nécessiter une consommation importante de ces matières premières.

I.2. PLANS D'EXPERIENCES

Les plans d'expériences sont utilisés depuis près d'un siècle, à l'origine par les agronomes [15-17]. L'expérimentation est un moyen utile pour acquérir et améliorer les connaissances. Mais elle doit être optimisée car il faut obtenir des informations fiables avec un minimum d'essais. Cette stratégie aide l'expérimentateur à structurer son plan de recherche, à valider ses propres hypothèses, à mieux comprendre et expliquer les problèmes étudiés et à trouver des solutions [15].

Les plans d'expériences prennent une place plus importante dans la recherche scientifique et industrielle. C'est une méthode statistique de planification et d'organisation des essais expérimentaux.

L'objectif est de faire une modélisation et une détermination des conditions optimales d'un problème par la mise au point d'une stratégie méthodologique utilisant la technique des plans d'expériences ou on a pu établir, un modèle mathématique permettant de répondre aux objectifs fixés et une minimisation du nombre nécessaire d'expériences qui permet un gain en temps et en coût financier.

Depuis les premières publications par Fisher [16], les plans d'expériences sont utilisés dans de très nombreux domaines (l'agronomie, la biologie, la chimie, l'électronique, la physique, etc.).

L'optimisation de différents problèmes nécessite les calculs numériques intensifs et mène ainsi à des nouveaux défis techniques tels que les plans ; Plackett et Burman [18], la notion de surface de réponse [19,20], l'application de cette notion au cas particulier des mélanges [21], les plans optimaux [22] et les plans où l'approche de Taguchi (1959,1960,1987), suivi par la découverte des logiciels destinés à la construction et à l'analyse statistique de plan d'expérience [23].

Les plans d'expériences permettent de chercher les conditions expérimentales qui donnent le meilleur résultat, c'est-à-dire une diminution considérable du nombre d'essais et une interprétation rapide et sans équivoque. Ils fournissent des résultats faciles à présenter à des non spécialistes. De plus, ces plans permettent [24]:

- ✓ Une étude d'un grand nombre de facteurs.
- ✓ Une détection des interactions entre ces facteurs ainsi que les zones optimales du domaine d'étude.
- ✓ Une obtention d'un modèle expérimental du phénomène étudié ainsi que une meilleure précision.

I.2.1. Methodologie pour les plans d'expériences

Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche scientifique. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels et autres. L'avantage de l'utilisation des plans d'expériences réside dans la possibilité d'interprétation de résultats obtenus avec un minimal de manipulation (figure I.7)

La méthodologie du plan d'expérience est essentiellement subdivisée en quatre phases [25] :

- ✓ Phase de planification
- ✓ Phase de conception
- ✓ Phase de réalisation

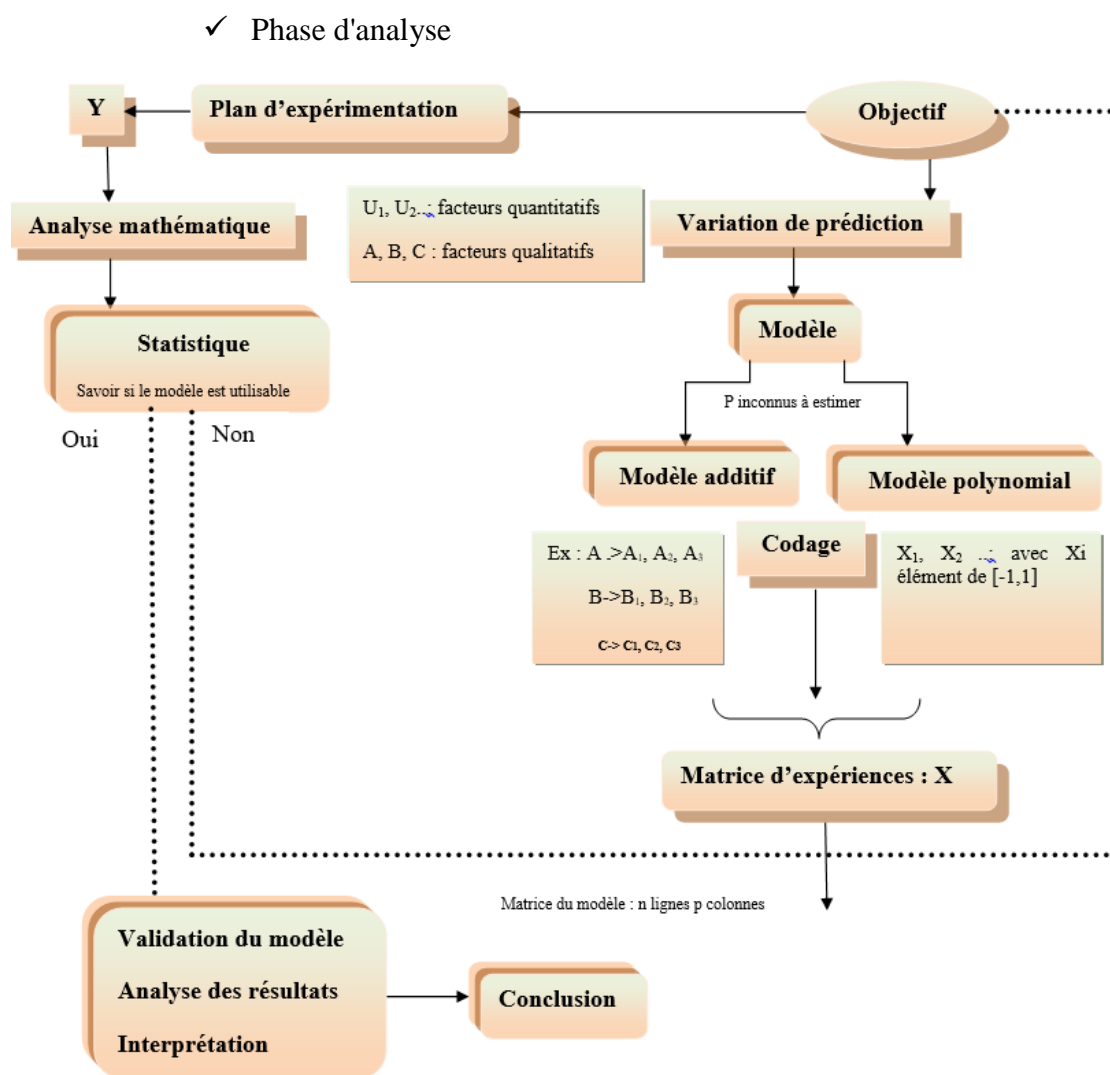


Figure I.7. Méthodologie des plans d'expériences.

I.2.2. Vocabulaire des plans d'expériences

I.2.2.1. Facteurs

Le terme facteurs signifie les variables que nous souhaitons étudier et qui devraient avoir un impact sur le procédé. Ils peuvent être quantitatifs comme qualitatifs, continus ou discrets, contrôlables ou incontrôlables. Ces facteurs sont soumis à deux bornes inférieure (basse) et supérieure (haute), désignées respectivement par les symboles (-1) et (+1) [26].

I.2.2.2. Espace expérimental

C'est un repère cartésien dont les deux axes sont les facteurs [15]. L'espace expérimental est représenté graphiquement par la figure I.8.

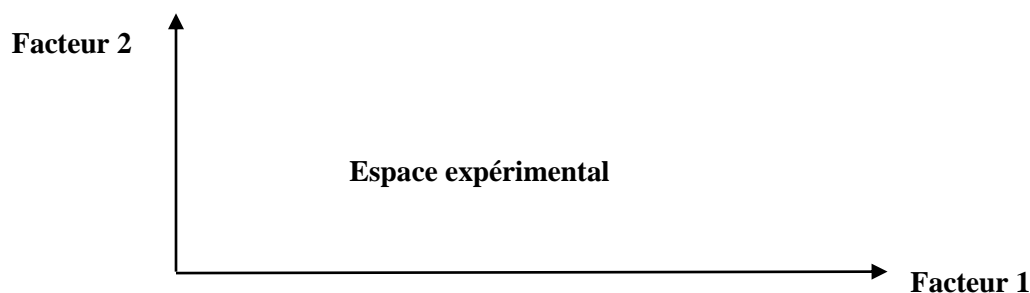


Figure I.8. Espace expérimental.

I.2.2.3. Domaine expérimental

Le domaine expérimental est la zone de l'espace expérimental choisi par l'expérimentateur pour faire ses manipulations. Autrement dit, le domaine expérimental se forme à l'interaction des limites de chaque facteur étudié.

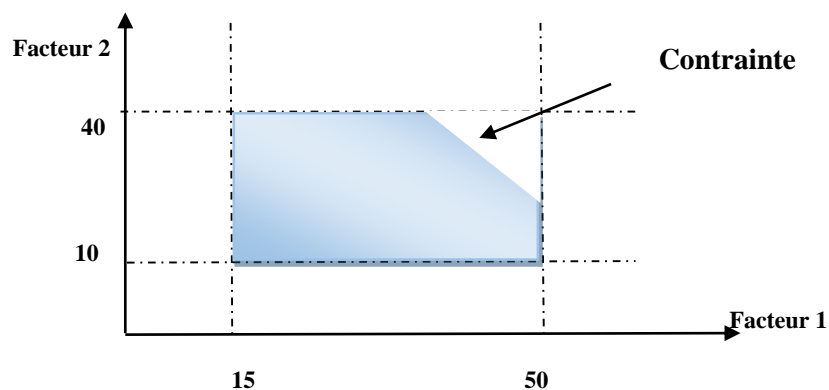


Figure I.9. Domaine expérimental continu.

Il existe deux types de domaine expérimental, **continu** avec/sans contrainte (figure I.9) représentant un nombre d'expérience assez important comparant au **discret** où il présente un petit nombre d'essai (figure I.10).

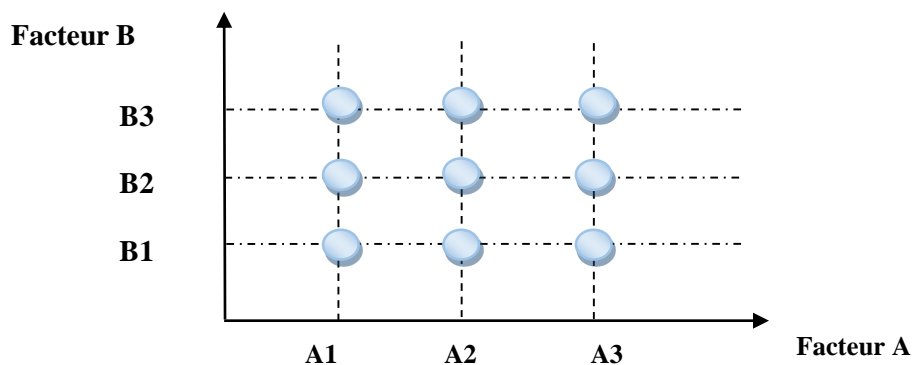


Figure I.10. Domaine expérimental discret.

D'après la figure I.10, neuf expériences sont réalisables. En effet, les facteurs A et B prennent chacun trois modalités A1, A2, A3 pour A et B1, B2, B3 pour B.

I.2.2.4. Surface de réponse et de contour

Tous les réponses sont présentés dans le domaine d'étude choisi par l'expérimentateur dans la surface appelée surface de contour. La surface est visualisée dans le plan (2D) où tous les points ayant la même réponse sont reliés entre eux pour produire une ligne de contour de réponse constante. De même, une autre représentation en 3D donne les mêmes résultats, nous utilisons des tracés de surface de réponse.

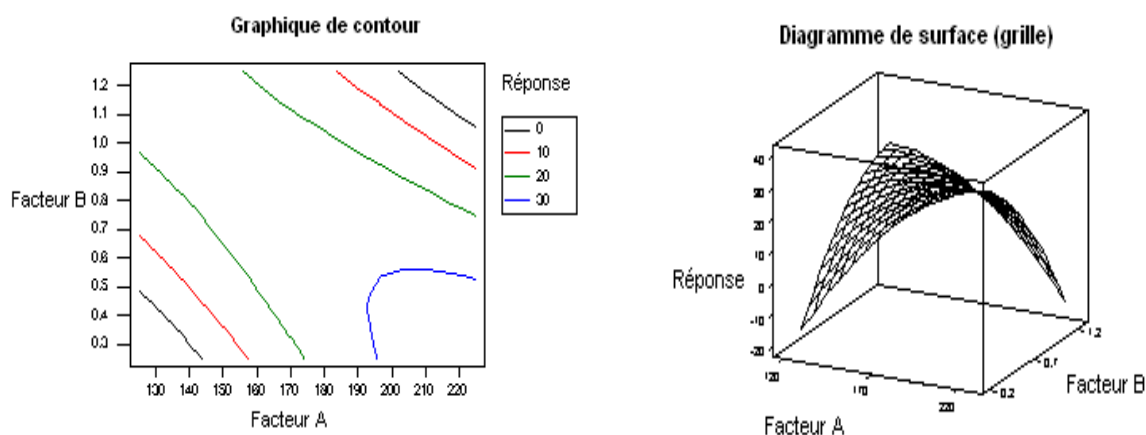


Figure I.11. Graphique de contour et diagramme de surface de réponse [27].

I.2.2.5. Effets généraux des facteurs

L'effet d'un facteur est représenté par la variation de la réponse de niveau minimum (-1) au niveau maximum (+1). Des indications graphique ont été données selon lesquelles plus la pente est forte, plus l'effet est important [24].

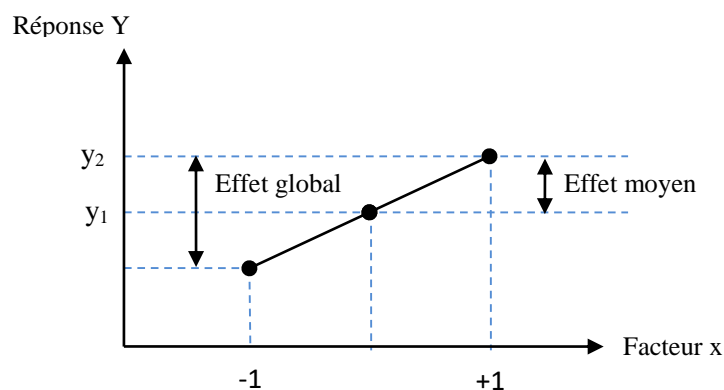


Figure I.12. Effet d'un facteur.

I.2.2.6. Notion des interactions

La figure I.13 montre graphiquement l'interaction de deux facteurs X_1 et X_2 . En effet, lorsque les deux droites sont parallèles cela signifie qu'il n'y a pas une interaction entre les deux facteurs. En revanche, s'il y a un croisement entre les deux droites, dans le domaine d'étude choisi, on dit qu'il y a une forte interaction. Une interaction faible signifie que les deux droites ont une tendance à se croiser hors du domaine d'étude choisi [28,29].

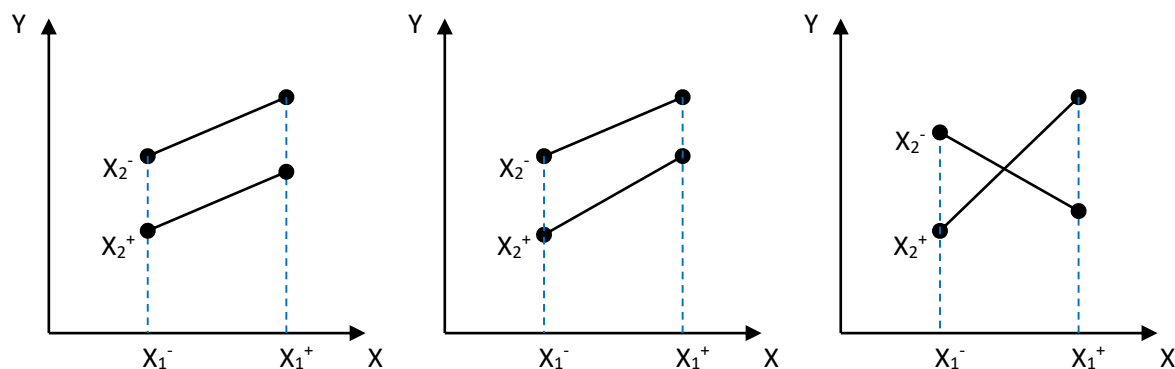


Figure I.13. Interaction des facteurs X_1 et X_2 (sans, faible et forte interaction).

I.2.2.7. Réponse

C'est la grandeur à laquelle l'expérimentateur s'intéresse et qui est mesurée à chaque expérience [24].

I.2.2.8. Matrice d'expériences

La matrice d'expériences représente les essais réalisés. Elle peut être sous forme codée ou non codée. Il s'agit d'un tableau composé de n lignes correspondant aux n expériences à réaliser et de k colonnes correspondant aux k variables à étudier [30].

I.2.3. Notion du modèle et de régression linéaire multiple

I.2.3.1. Modélisation mathématique

En regroupant toutes les informations sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on se donne la formule générale suivante [26] :

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (\text{Eq I. 12})$$

Cette fonction est une approximation générale liée au développement limité de Taylor-Mac Laurin. Si les dérivées peuvent être considérées comme des constantes, le

développement précédent prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé [26]:

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots \quad (\text{Eq I. 13})$$

où :

- y correspond à la grandeur dont laquelle s'intéresse l'expérimentateur,
- x_i correspond au niveau du facteur i ,
- x_j correspond au niveau du facteur j ,
- a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} représentent les coefficients du polynôme.

I.2.3.2. Modélisation expérimentale

Le modèle mathématique décrit précédemment nécessite deux compléments.

Le premier est le manque d'adéquation (appelé lack of fit, lettre Δ). C'est l'écart entre le modèle choisi par l'expérimentateur et le modèle réel.

Le deuxième ajout consiste à prendre en compte le caractère aléatoire de la réponse. Dans le cas général, mesurer plusieurs fois une réponse sur un même site expérimental ne donne pas exactement les mêmes résultats. Il existe des variances dans les résultats. Ces écarts sont appelés erreurs pures et sont indiqués par les lettres ε .

La relation générale doit être modifiée comme suit [26] :

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) + \Delta + \varepsilon \quad (\text{Eq I. 14})$$

I.2.4. Différents types de plans d'expériences [9,14]

Il existe plusieurs types de plans d'expériences qui permettent de s'adapter à la plupart des situations [23,26].

- Plans factoriels complets.
- Plans factoriels fractionnaires.
- Plans de Plackett et Burman
- Plans de surfaces de réponses.
- Plans de mélanges.

Le tableau I.1 représente le choix des plans d'expériences.

Tableau I.1. Choix d'un plan d'expérience [26]

Nombre des Facteurs	Objectif Criblage	Objectif Surface de Réponse
2-4	Plans Factoriels Complets ou Fractionnaire	Plans composite ou Box-Behnken
5 ou plus	Plans Factoriels Fractionnaire ou Plackett-Burman	Cribler premièrement pour réduire le nombre des facteurs

Dans cette thèse, seuls deux types de plans seront abordés : le plan de mélange et le plan de surface de réponse « Box-Behnken ».

I.2.4.1. Plans de mélange

L'objectif de ce plan est de trouver les lois régissant une ou plusieurs réactions en fonction de la composition du mélange [31]. Par conséquent, le facteur étudié par ce plan de mélange est la proportion des composants dans le mélange. Ces composants ne sont pas indépendants les uns des autres. Où la somme des proportions du mélange est toujours égale à 100 %. La proportion du composant est imposée par la somme des proportions du premier [17].

I.2.4.2. Plans de surface de réponse : Plan Box-Behnken

Les méthodes de surface de réponse sont utilisées pour examiner la relation entre une réponse et les facteurs étudiés. Elles sèrent généralement à rechercher les valeurs des facteurs qui optimisent la réponse [27].

En 1960, Box et Behnken ont proposé ces plans en modèle quadratique. Les plans de Box-Behnken débutent avec trois facteurs et peuvent être utilisés pour quatre, cinq facteurs ou plus. Cette méthode permet d'apporter des réponses partielles mais très rapides aux questions tout en restant à l'épreuve du temps.

Les plans de Box-Behnken avec trois facteurs sont construits sur des cubes, alors que les plans qui prennent en compte plus de trois facteurs sont construits sur des hypercubes à quatre ou cinq dimensions. Si le nombre de dimensions est supérieur à trois, on parle de cube à n dimensions, où n est le nombre de dimensions. Comme le montre la figure II.14, les points expérimentaux sont placés aux points médians des arêtes du cube. Grâce à cette disposition, tous les points expérimentaux sont équidistants du centre de la zone d'étude, c'est-à-dire d'une sphère. Comme le cube a 12

arêtes, il y a 12 essais et, conformément aux conseils de Box et Behnken, trois points supplémentaires sont ajoutés au centre de la zone d'étude. Ainsi, le plan de Box-Behnken à trois facteurs contient 15 points expérimentaux. Les points expérimentaux étant situés sur une sphère, le critère d'équivariance par rotation est respecté. Notez également que si quatre points au lieu de trois sont placés au centre, le plan satisfera au critère de quasi-orthogonalité.

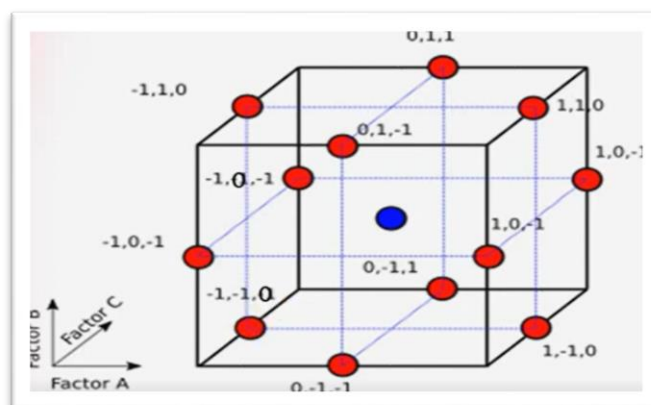


Figure I.14. Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs.

Tableau II.2. Matrice expérimentale selon le plan Box-Behnken.

Exp.	A	B	C
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	+1	0	-1
7	-1	0	+1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	+1	-1
11	0	-1	+1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Le modèle mathématique supposé utilisé dans le plan de Box-Behnken à trois facteurs est le suivant :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 + e \quad (\text{Eq I. 15})$$

Il y a 10 coefficients dans ce modèle. Donc, il faut avoir au moins 10 équations pour l'estimation : le plan Box-Behnken avec trois facteurs a 13 équations indépendantes. Il existe donc une solution mathématique à ce problème. On constate 15 points expérimentaux, chacun fournissant une équation (de ce fait, 10 équations sont utilisées pour calculer les coefficients). Comme il y a un point de répétition au centre de la zone d'étude, le logiciel peut calculer l'erreur expérimentale et le manque d'ajustement [18,24].

I.3. ÉLECTROSÉPOSITION D'ALLAIGE Zn-Ni

I.3.1. Structure

Des études antérieures [32-34] montrent que la structure des revêtements en alliage Zn-Ni se compose de quatre phases. η -phase riche en Zn et contient moins de 1% de Ni, les deux phases intermédiaires avec les compositions $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ et $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, γ phase riche en Ni et contient environ 30% en Zinc.

I.3.2. Bains acides utilisé pour l'électrodéposition de Zn-Ni

Étant donné que la solubilité des hydroxydes de nickel et du zinc est plus forte dans le milieu acide, c'est pourquoi la plupart des recherches sont effectuées dans ce type d'électrolytiques.

I.3.2.1. Bains sulfates

L'étude de Olfa Hammami et al [35] ainsi que M.M. aboukrisha [36] reposent sur l'utilisation de bains fortement acide (pH=2,5) dans lequel le zinc et le nickel sont sous forme de sel de sulfate et donc en solution. Les concentrations choisies du zinc et du nickel sont de l'ordre de 57,5 g/L et 52,5 g/L respectivement. Toutefois, des concentrations nettement plus faibles ont été utilisées dans d'autres travaux [37-39].

L'acide borique est ajouté à la solution à des concentrations de l'ordre de quelques dixièmes de grammes par litre. Ils recommandent d'ajouter à l'électrolyte support le Na_2SO_4 dont l'objectif est d'augmenter la conductivité du milieu.

I.3.2.2. Bains chlorures

Plusieurs études [40-42] ont été réalisées pour étudier l'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni à partir d'un bain chlorure à pH acide de l'ordre de 1,5. L'alliage Zn-Ni est codéposé à partir d'une solution aqueuse contenant les ions métalliques de Zn^{2+} et Ni^{2+} sous forme de sels solubles ainsi que les électrolytes supports.

Les électrolytes supports les plus fréquemment utilisés sont : chlorure de sodium, chlorure d'ammonium, acide borique et chlorure de potassium.

I.3.3. Effet de Température

D'après M.M. Abou kricha et al. [43] il a été constaté que la température a un effet important sur l'aspect de surface et la composition du revêtement. En effet, l'augmentation de la température réduit la taille des graines en raison d'une amélioration de la vitesse de nucléation ce qui indique également une faible teneur en zinc. La même constatation a été confirmée par d'autres [32,44] où une augmentation importante de la teneur de Ni dans l'alliage Zn-Ni avec une morphologie compacte est observée lorsque la température de dépôt était fixée à 30-40°C.

I.3.4. Effet de densité de courant

Sur la base des recherches de A. Tozar et al. [45] et T.V. Byk al. [46] où ils ont étudiés l'influence de la densité de courant sur l'électrodéposition des dépôts Zn-Ni. Les valeurs de la densité de courant testés sont variées de 10 à 30 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ils ont trouvé que les revêtements d'alliage Zn-Ni étaient compacts et de taille nanométrique et que la teneur en nickel des échantillons augmente en augmentant les densités de courant. La meilleure protection contre la corrosion a été observée sur l'échantillon obtenu à 30 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

I.3.5. Effet de complexants

En 1963 Abner Brenner a inventé le terme "anomalous codeposition" (ACD) [47] où il a trouvé que le métal le moins noble est déposé de manière préférentielle dans

la plupart des conditions de déposition. Ce comportement est typiquement observé dans la codéposition de métaux du groupe du fer avec Zn.

D'après les réactions (1) et (2) le potentiel standard de la déposition de zinc et nickel sont :



Dans ce processus de codéposition les deux ions sous forme d'un alliage anormal Zn-Ni, il est important d'ajouter des agents complexants comme l'acide borique [37,48-54] et le citrate de sodium [55,57] pour rapprocher les potentiels de déposition de Zn et Ni.

I.3.6. Effet d'additifs

Dans le but d'améliorer la qualité du revêtement lors de l'électrodéposition des alliages Zn-Ni on ajoute des additifs. Ces derniers peuvent être : brillanteur, affineur, nivelant, antioxydant, inhibiteur de corrosion.

Au cours des dernières années, l'attention est portée à la saccharine et au 2-butène-1,4-diol en tant qu'additifs utilisés dans l'électrodéposition des métaux et alliages.

Plusieurs études [58-62] ont été réalisées pour étudier l'effet de saccharine sur l'électrodéposition des revêtements d'alliage Zn-Ni comme agent additif, elle favorise le dépôt de Zn par rapport à Ni. Les revêtements d'alliage Zn-Ni sont de nature hydrophile. L'ajout de saccharine dans le bain électrolytique produit des dépôts à faible contrainte avec une morphologie lisse, à grain fin et compacte. Ainsi les effets souhaitables sur les grains sont l'inhibition de la croissance, l'affinement, la réduction du nombre de joints, l'amélioration de la résistance à la corrosion et à l'usure, la réduction de la rugosité de la surface.

D'après l'étude de SUN Ming *et al.* [63] qui traite l'effet de 2-butène-1,4-diol sur le processus d'électrodéposition, il a été constaté que les molécules de l'additif étaient adsorbées à la surface de la cathode et empêchent le dépôt de nickel. Aussi les grains dans les revêtements se sont développés grâce à la formation continue et à la fusion des micropics à la surface.

Références bibliographiques

- [1] ENDRES, F, ABBOTT, A, et MACFARLANE, D.R. (ed.). Electrodeposition from ionic liquids. John Wiley & Sons, 2017.
- [2] PAUNOVIC, M et SCHLESINGER, M. Fundamentals of electrochemical deposition. John Wiley & Sons, 2006.
- [3] KANANI, N. Electroplating: basic principles, processes and practice. Elsevier, 2004.
- [4] NASIRPOURI, F. Electrodeposition of nanostructured materials. Cham, Switzerland : Springer International Publishing, 2017.
- [5] DJOKIĆ, S. S. Electrodeposition and surface finishing. New York : Springer, 2014.
- [6] PLIETH, W. Electrochemistry for materials science. Elsevier, 2008.
- [7] GHAZIOF, S et GAO, W. Electrodeposition of single gamma phased Zn–Ni alloy coatings from additive-free acidic bath. Applied Surface Science, 2014, vol. 311, p. 635-642.
- [8] ABDESSELAM, Y. Amélioration des propriétés des revêtements composites Ni-P-Y2O3 par l'optimisation des paramètres d'électrodéposition. Thèse de doctorat. UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.
- [9] YOGESHA, S. et HEGDE, A. Chitharanjan. Optimization of bright zinc-nickel alloy bath for better corrosion resistance. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2010, vol. 63, p. 841-846.
- [10] SACHIN, H. P., ACHARY, G, ARTHOBA NAIK, Y., et al. Polynitroaniline as brightener for zinc-nickel alloy plating from non-cyanide sulphate bath. Bulletin of Materials Science, 2007, vol. 30, p. 57-63.
- [11] TOZAR, A. et KARAHAN, I. H. Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn–Ni alloy coatings. Applied Surface Science, 2014, vol. 318, p. 15-23.
- [12] MANIAM, K.K et PAUL, S. A review on the electrodeposition of aluminum and aluminum alloys in ionic liquids. Coatings, 2021, vol. 11, no 1, p. 80.
- [13] CHEN, Z, WEI, W, ZOU, W, et al. Integrating electrodeposition with electrolysis for closed-loop resource utilization of battery industrial wastewater. Green Chemistry, 2022, vol. 24, no 8, p. 3208-3217.
- [14] TAHRAOUI, L. L'EFFET DE LA CONCENTRATION DE Cr SUR L'ELECTRODEPOSITION D'UN DEPOT COMPOSITE Zn-Co-Cr. 2021. Thèse de doctorat. Université de mohamed kheider biskra.

- [15] KARAM, S. Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt. LIMOGES, 2004.
- [16] PIERRE, C. Les plans d'expériences partie 1: Principes généraux. Revue: Contrôles-Essais-Mesures, 2005, p. 69-72.
- [17] DAGNELIE, P. Le plan d'expérience évolue. Revue Modulad, 2008, vol. 38, p. 13-36.
- [18] PLACKETT, R.L. et BURMAN, J. P. The design of optimum multifactorial experiments. Biometrika, 1946, vol. 33, no 4, p. 305-325.
- [19] BOX, G.E.P. Multi-factor designs of first order. Biometrika, 1952, vol. 39, no 1-2, p. 49-57.
- [20] BOX, G.E.P et WILSON, K.B. On the experimental attainment of optimum conditions. In : Breakthroughs in statistics: methodology and distribution. New York, NY : Springer New York, 1992. p. 270-310.
- [21] SCHEFFÉ, H. Experiments with mixtures. Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological), 1958, vol. 20, no 2, p. 344-360.
- [22] KIEFER, J. Optimum experimental designs. Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological), 1959, vol. 21, no 2, p. 272-304.
- [23] BENDEBANE, F. Etude des effets de solvants organiques sur l'extraction du naphthalène de la phase fuel en utilisant différents plans d'expériences. 2013. Thèse de doctorat. Annaba.
- [24] Fabien P, Methodologie Experimentale : les plans d'expériences, Cours de plan d'expérience IUT CHIMIE 2ème année, 2001.
- [25] Jiju A, Design of Experiments for Engineers and Scientists, Publié par Butterworth-Heinemann, 2003.
- [26] BOUZIANE, L. Etude des effets des paramètres opératoires de l'élimination du cadmium et du zinc par la sciure de bois application du plan d'expériences de plaackett burman. 2008. Thèse de doctorat. Annaba.
- [27] Guide Statistique de Minitab, Minitab 2019.
- [28] LEWIS, G.A., MATHIEU, Didier, et PHAN-TAN-LUU, Roger. Pharmaceutical experimental design. CRC press, 1998.
- [29] SADO, G et SADO, M.C. Les plans d'expériences: de l'expérimentation à l'assurance qualité. Paris : Afnor, 2000.

- [30] MYERS, R.H., MONTGOMERY, D.C., et ANDERSON-COOK, C.M. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. John Wiley & Sons, 2016.
- [31] GOUPY, J. Plans d'expériences, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, Volume PE 230, 1998, pages 1-28.
- [33] QIAO, X, LI, H, ZHAO, W, et al. Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc–nickel alloy coatings. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 89, p. 771-777.
- [34] GHAZIOF, S et GAO, W. Electrodeposition of single gamma phased Zn–Ni alloy coatings from additive-free acidic bath. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 311, p. 635-642.
- [35] NASRI, F, ZOUARI, M, KHARRAT, M, et al. Structural, micromechanical and tribological characterization of Zn–Ni Coatings: Effect of sulfate bath composition. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2018, vol. 71, p. 1827-1840.
- [36] HAMMAMI, O, DHOUBI, L, et TRIKI, E. Influence of Zn–Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution. *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 203, no 19, p. 2863-2870.
- [37] ABOU-KRISHA, M.M., ASSAF, F. H., et TOGHAN, A. A. Electrodeposition of Zn–Ni alloys from sulfate bath. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2007, vol. 11, p. 244-252.
- [38] SACHIN, H. P., ACHARY, G, ARTHOBA NAIK, Y., et al. Polynitroaniline as brightener for zinc-nickel alloy plating from non-cyanide sulphate bath. *Bulletin of Materials Science*, 2007, vol. 30, p. 57-63.
- [39] SUDHAKAR, R et VENKATESHA, V.T. Electrodeposition of Zn–Ni multiwalled carbon nanotube nanocomposites and their properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, vol. 52, no 19, p. 6422-6429.
- [40] RAHSEPAR, M. et BAHROLOLOOM, M. E. Corrosion study of Ni/Zn compositionally modulated multilayer coatings using electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion science*, 2009, vol. 51, no 11, p. 2537-2543.
- [41] VASILACHE, T., GUTT, S., SANDU, I., et al. Electrochemical mechanism of nickel and zinc-nickel alloy electrodeposition. *Recent Patents on Corrosion Science*, 2010, vol. 2, no 1.

- [42] BASAVANNA, S. et ARTHOBA NAIK, Y. Electrochemical studies of Zn–Ni alloy coatings from acid chloride bath. *Journal of applied electrochemistry*, 2009, vol. 39, p. 1975-1982.
- [43] RAO, V.R., BANGERA, K.V. et HEGDE, A.C. Magnetically induced electrodeposition of Zn–Ni alloy coatings and their corrosion behaviors. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2013, vol. 345, p. 48-54.
- [44] ABOU-KRISHA, M.M., ASSAF, F. H., et EL-NABY, S. A. Electrodeposition and characterization of zinc–nickel–iron alloy from sulfate bath: influence of plating bath temperature. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2009, vol. 13, p. 879-885.
- [45] PETRAUSKAS, A., GRINCEVIČIENĖ, L., ČESŪNIENĖ, A., et al. Stripping of Zn–Ni alloys deposited in acetate-chloride electrolyte under potentiodynamic and galvanostatic conditions. *Surface and Coatings Technology*, 2005, vol. 192, no 2-3, p. 299-304.
- [46] BYK, T. V., GAEVSKAYA, T. V., et TSYBULSKAYA, L. S. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings. *Surface and coatings technology*, 2008, vol. 202, no 24, p. 5817-5823.
- [47] TOZAR, A. et KARAHAN, I. H. Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn–Ni alloy coatings. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 318, p. 15-23.
- [48] BRENNER, A. *Electrodeposition of Alloys: Practical and specific information*. Academic Press, 1963.
- [49] SUDHAKAR, R et VENKATESHA, V.T. Electrodeposition of Zn–Ni multiwalled carbon nanotube nanocomposites and their properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, vol. 52, no 19, p. 6422-6429.
- [50] RAHSEPAR, M. et BAHROLOLOOM, M. E. Corrosion study of Ni/Zn compositionally modulated multilayer coatings using electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion science*, 2009, vol. 51, no 11, p. 2537-2543.
- [51] YU, Y. D., CAO, Y., LI, M. G., et al. Magnetic electrodeposition of ZnNi alloy films. *Materials Research Innovations*, 2014, vol. 18, no 4, p. 314-319.
- [52] BOONYONGMANEERAT, Y, SAENKIETTIYUT, K, SAENAPITAK, S, et al. Corrosion behavior of reverse-pulse electrodeposited Zn–Ni alloys in saline environment. *Journal of materials engineering and performance*, 2014, vol. 23, p. 302-307.

- [53] KHAN, R., MEHMOOD, M., RIZWAN, R., et al. Corrosion behaviour of zinc–nickel alloy coatings electrodeposited in additive free chloride baths. *Corrosion engineering, science and technology*, 2011, vol. 46, no 7, p. 755-761.
- [54] HOSSEINI, Mir Ghasem, ABDOLMALEKI, Mehdi, et ASHRAFPOOR, Sajjad. Electrocatalytic oxidation of sodium borohydride on a nanoporous Ni/Zn–Ni electrode. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, vol. 33, no 11-12, p. 1817-1824.
- [55] HOSSEINI, M.G, ABDOLMALEKI, M, et ASHRAFPOOR, S. Preparation, characterization and application of alkaline leached Ni/Zn–Ni binary coatings for electro-oxidation of methanol in alkaline solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2012, vol. 42, p. 153-162.
- [56] ROVENTI, G, FRATESI, R, GUARDIA, R.D, et al. Normal and anomalous codeposition of Zn–Ni alloys from chloride bath. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, vol. 30, p. 173-179.
- [57] ANWAR, S, ZHANG, Y, et KHAN, F. Electrochemical behaviour and analysis of Zn and Zn–Ni alloy anti-corrosive coatings deposited from citrate baths. *RSC advances*, 2018, vol. 8, no 51, p. 28861-28873.
- [58] BARCELO, G., GARCIA, E., SARRET, M., et al. Characterization of zinc–nickel alloys obtained from an industrial chloride bath. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998, vol. 28, p. 1113-1120.
- [59] LOKHANDE, A. C., SHELKE, A., BABAR, P. T., et al. Studies on surface treatment of electrodeposited Ni–Zn alloy coatings using saccharin additive. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, vol. 21, p. 2725-2735.
- [60] MOSAVAT, S. H., BAHROLOLOOM, M. E., et SHARIAT, M. H. Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, no 20, p. 8311-8316.
- [61] LI, Yundong, JIANG, Hui, WANG, Dong, et al. Effects of saccharin and cobalt concentration in electrolytic solution on microhardness of nanocrystalline Ni–Co alloys. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, no 20, p. 4952-4956.
- [62] MAHMUD, Z.A., AMELOTTI, F, SERPI, C, et al. Zinc+ nickel+ microparticles coatings: production process and structural characterization. *Procedia Materials Science*, 2015, vol. 9, p. 377-386.

[63] ABBASI-CHIANEH, V et SHOKRANI,. Turbulent fluid flow-assisted rapid electrodeposition of Zn–Ni γ -phase from modified Watt's type bath by addition of saccharin. *Bulletin of Materials Science*, 2021, vol. 44, no 3, p. 238.

[64] SUN, M, ZHANG, C, YA, R, et al. Synergistic Effects of 2-Butyne-1, 4-Diol and Chloride Ions on the Microstructure and Residual Stress of Electrodeposited Nickel. *Materials*, 2023, vol. 16, no 9, p. 3598.

Chapitre II

Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous allons présenter une description générale des différents électrolytes utilisés pour élaborer les alliages Zn-Ni, les différentes techniques de caractérisation utilisées à savoir : la technique mécanique (microdureté), électrochimiques (OCP, CV, EIS, Tafel), morphologiques (MEB), la technique de composition (EDS) et la diffraction des rayons X.

II.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

II.1.1. Composition chimique de l'échantillon

Dans le but d'élaborer des revêtements d'alliage Zn-Ni, un substrat en acier ordinaire faiblement allié en carbone a été utilisé. La composition chimique des plaques d'acier adoptées au cours de notre étude est résumée dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.1 : Teneurs principales (% massique) en éléments d'alliage des plaques d'acier E24.

Carbone (%)	Manganèse (%)	Phosphore (%)	Soufre (%)	Fer (%)
0,08 – 0,13	0,30 – 0,60	0,04	0,05	98.82 - 99.53

II.1.2. Préparation des substrats

II.1.2.1. Préparation de la cathode

Des rectangles de surface $S = 10 \text{ cm}^2$ ($L = 2,5 \text{ cm}$ et $l = 2 \text{ cm}$) ont été découpés à partir des plaques d'acier (figure II.1). Le substrat nécessite une préparation de surface adéquate afin d'éliminer toutes les impuretés sur la surface.

Cette préparation suit les étapes suivantes :

1. Polissage à l'aide d'un papier abrasif de grade 800 au grade 4000.
2. Elimination de toute impureté sur la surface avec une attaque par l'éthanol pur et HCl à 50% (massique).

Enfin, le substrat est rincé soigneusement avec l'eau distillée puis séché.

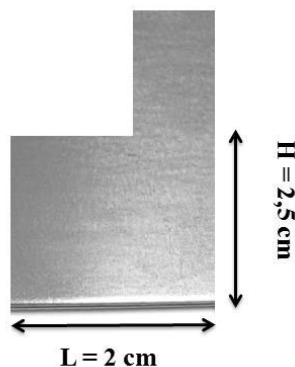


Figure II.1. Echantillon du substrat en acier (E24)

II.1.2.2. Préparation de l'électrode de travail

Un contact électrique est assuré par soudure d'un fil conducteur sur l'une des surfaces des plaques d'acier ($S = 1\text{cm}^2$) (Figure II.2). Les échantillons sont ensuite enrobés par une résine transparente de type époxy afin d'assurer une isolation complète de cette surface et la surface latérale du milieu étudié.

La vitesse de la réaction d'électrodéposition et de dissolution, ainsi que la structure et la qualité d'un dépôt, dépendent du potentiel de l'électrode et de l'état de la surface. Pour cette raison la préparation de surface de l'électrode est assurée avec un polissage mécanique en utilisant des papiers abrasifs de grade 350 au grade 4000. Puis une attaque chimique avec de l'éthanol pur et HCl 50% (massique) a été envisagée. L'électrode est enfin rincée soigneusement avec l'eau distillée puis séchée. L'état de l'homogénéité de surface est contrôlé après chaque utilisation.

Avant chaque nouvelle expérience, la surface de l'électrode doit être rigoureusement nettoyée soigneusement dont le but d'avoir une surface libre de particules qui peuvent polluer le dépôt, et d'assurer une bonne reproductibilité des expériences. Dans notre étude, la régénération de l'électrode de travail est assurée par :

- Polissage de la surface au papier abrasif de grade 800 jusqu'à 4000.
- Lavage à l'éthanol.
- Lavage à l'eau distillée.

- Décapage avec de l'acide chlorhydrique (HCl).
- Séchage de la surface.

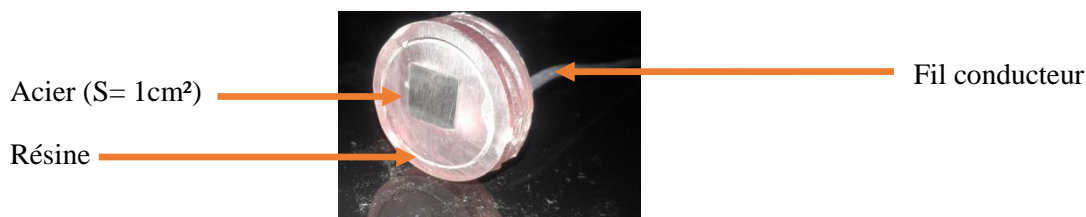


Figure II.2. Exemple d'échantillon enrobé en résine de type époxy.

II.1.3. Préparation des solutions électrolytiques

La plus importante étape pour réaliser la synthèse d'un alliage par voie électrochimique est le choix du milieu électrolytique (bain électrolytique). Celui-ci doit satisfaire certaines conditions à savoir :

- Pouvoir maintenir en solution les espèces réductibles à l'état métallique (Zn^{2+} et Ni^{2+}).
- Posséder une réactivité chimique limitée sur les supports d'accueil des dépôts. Dans notre cas le support d'accueil est un acier ordinaire. Nous devons donc éviter toute corrosion de ces surfaces.
- Atteindre des potentiels de déposition proches. Cette condition est a priori favorable à la formation d'alliages.
- Être éventuellement en accord avec les contraintes économiques et écologiques.

Les bains d'électrodéposition utilisés dans notre étude ont été choisis d'après le travail de M.M Abou Krisha [1]. Le tableau II.2 résume les principales caractéristiques des bains utilisés dans notre étude. Lors de l'électrodéposition, le bain est mis sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique.

Il a été observé que les valeurs du pH des différents bains utilisés restent quasiment constantes durant l'expérience à cause du pouvoir tampon de l'acide borique et/ou du citrate de sodium. Il faut noter que, le bain d'électrodéposition est changé pour chaque dépôt afin d'obtenir des alliages de bonne qualité et de garantir la bonne reproductibilité des essais. Durant notre étude, le volume de la solution électrolytique et la vitesse d'agitation sont maintenues constants 100 mL et 300 tr/min respectivement.

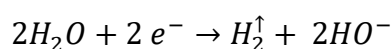
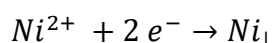
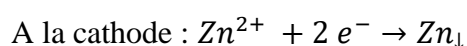
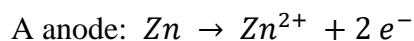
Tableau II.2. Composition chimique et rôle des constituants des différents bains d'électrodéposition utilisés.

Constituants	Formule chimique	Concentration	Rôle de constituant
Sulfate de zinc heptahydraté	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,1 – 0,2 M	Source de Zn
Sulfate de sodium hexahydraté	NiSO ₄ .6H ₂ O	0,1 – 0,2 M	Source de Ni
Citrate de sodium	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0.1 – 0,3 M	Agent complexant
Acide borique	H ₃ BO ₃	0.1 – 0,3 M	Agent complexant
Saccharine	C ₇ H ₅ NO ₃ S	0.1 – 0,3 g/L (5,46-16,38)x10 ⁻⁴ M	Additif
2-butène-1,4-diol	C ₄ H ₈ O ₂	0.1 – 0,3 g/L (1,14-3,41)x10 ⁻³ M	Additif
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	0,4 M	↗ conductivité
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	0,01 M	Acidité du milieu

pH entre 2,3 et 2,5 pour un électrolyte a base d'acide boique et entre 4,3 et 4,5 pour une électrolyte a base de citrate de sodium.

II.1.4. Dispositifs expérimentaux

L'étude électrochimique a été réalisée au laboratoire LNCTS de l'université d'Annaba. Dans la première partie du travail, nous avons cherché à réaliser des couches minces d'alliage Zn-Ni par dépôt en mode galvanostatique. Le dispositif expérimental utilisé est représenté dans la figure II.3. Cette méthode consiste à imposer une densité de courant constante en fonction du temps selon la loi de Faraday. Les revêtements Zn-Ni sont élaborés à partir d'une variété de solution électrolytiques à la densité de courant 1 A/dm² et à la température 30°C. La formation de dépôt se fait par une réaction d'oxydoréduction.



L'anode utilisée dans cette étude est en zinc. Le choix de cette dernière est dû à sa haute conductivité électrique et sa dissolution homogène assurant un revêtement uniforme.

Cette anode soluble assure l'alimentation de la solution en ions Zn^{2+} en plus de ceux issus du sel $ZnSO_4$.

Dans la deuxième partie, nous allons présenter le processus d'électrodéposition utilisé dans notre étude afin d'élaborer des revêtements nanostructurés de Zn-Ni. Celle-ci consiste à imposer un courant ou une tension entre deux électrodes (électrode de travail et la contre électrode) plongées dans une solution contenant des sels $ZnSO_4$ et $NiSO_4$. La formation du dépôt s'effectue par réduction de leurs cations. Les constituants du dispositif expérimental à trois électrodes sont illustrés sur la figure II.4. En effet, une électrode de référence Ag/AgCl, KCl (potentiel de 197 ± 3 mV/ESH à $25^\circ C$ une contre électrode en platine et l'électrode de travail correspond au substrat à revêtir. La distance entre les électrodes est d'environ 3 mm entre l'électrode de travail et la contre électrode et d'environ 3 mm entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Les trois électrodes sont reliées à un potentiostat de type GAMRY Reference 600+, piloté par un micro-ordinateur.

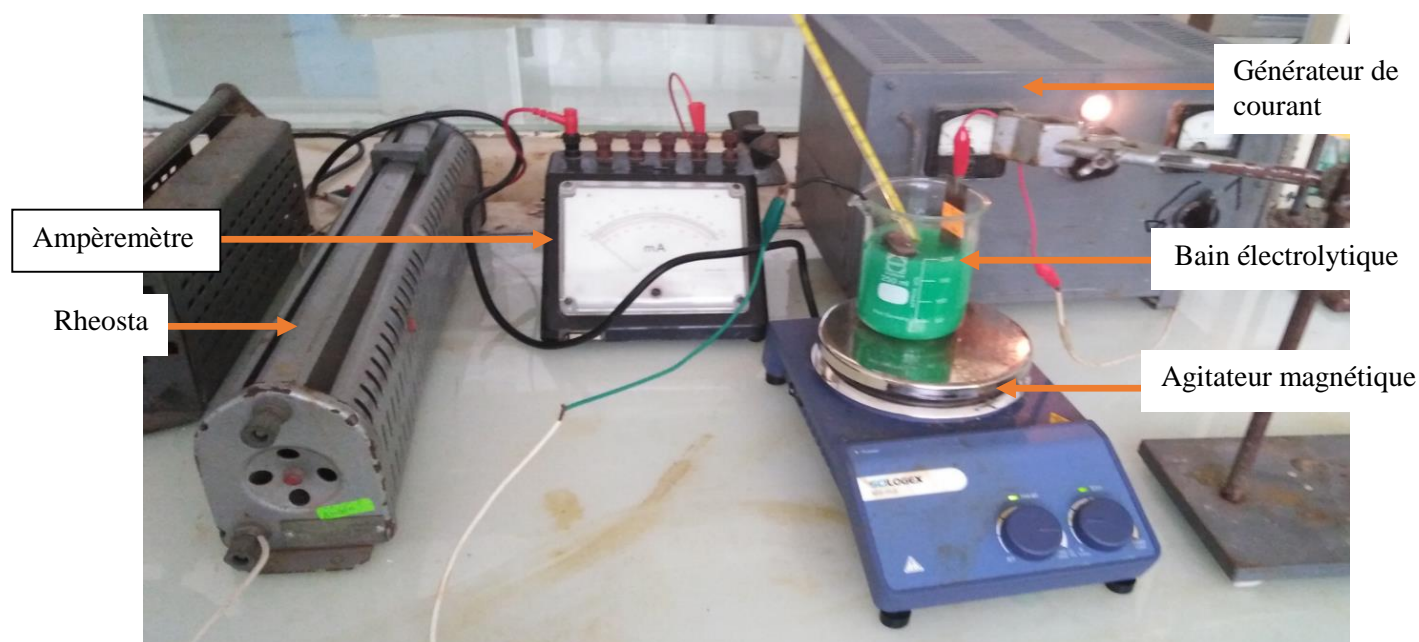


Figure II.3. Cellule galvanostatique.



Figure II.4. Cellule électrochimique.

II.2. MESURES ELECTROCHIMIQUES

II.2.1. Potentiel à circuit ouvert

La mesure du potentiel électrique est une mesure qui ne perturbe pas du tout l'état du système étudié [2]. Elle est réalisée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas, celui de l'électrode Ag/AgCl, KCl. Le suivi du potentiel libre en fonction du temps peut parfois fournir des informations utiles pour mieux comprendre le comportement d'un matériau en contact avec un milieu corrosif humide [3]. Il fournit des informations sur les transformations préliminaires et la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte, tels que la corrosion et la passivation [4,5].

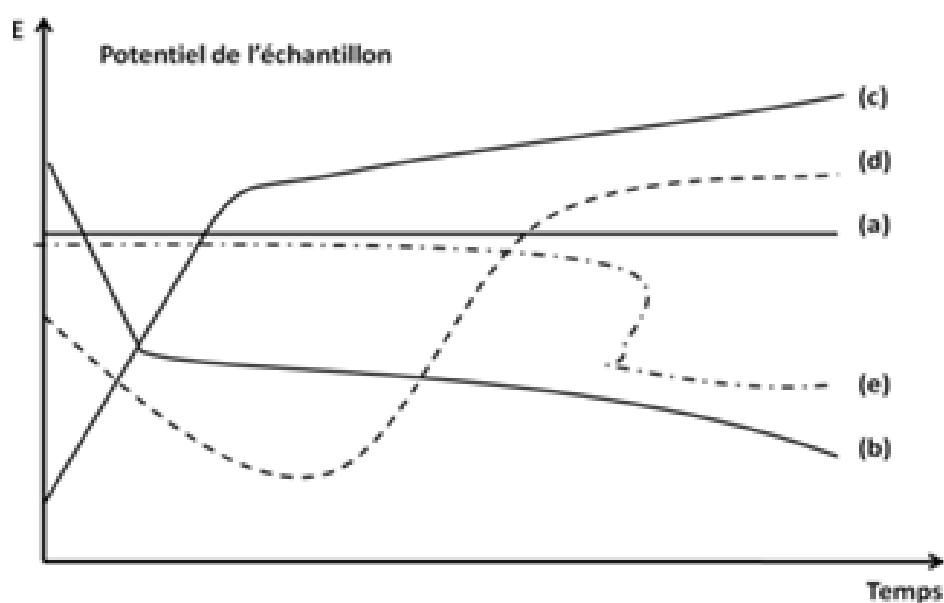


Figure II.5. Evolution de potentiel libre en fonction du temps [6].

Plusieurs types de courbes se rencontrent habituellement (Figure II.5), où :

- a : Le potentiel est constant, l'interface ne se modifie pas au cours du temps.
- b : Le potentiel ne fait que décroître, le matériau devient de moins en moins noble, par une attaque continue du métal.
- c : Le potentiel croît, le matériau se passive, il s'anoblit.
- d : La passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée.
- e : L'interface métal-milieu, stable pendant un certain temps, peut se modifier brutalement.

II.2.2. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une méthode électrochimique qui est basée sur la réaction d'oxydoréduction entre la surface de l'électrode de travail et l'électrolyte.

Cette méthode électrochimique consiste à relever les variations du courant lorsque l'électrode est soumise à un balayage linéaire du potentiel, lors d'une microélectrolyse d'une substance en solution.

La différence des potentiels de pic de réduction et d'oxydation permet de trouver les critères des systèmes par une étude des variations du courant et du potentiel (I_p) en fonction de la racine carré de vitesse de balayage ($v^{1/2}$) : ($I_p = f v^{1/2}$).

- $I_p = f v^{1/2}$ est une droite : la réaction est contrôlée par la diffusion.
- $I_p = f v^{1/2}$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants : Un transfert de charge accompagné d'une adsorption.

II.2.3. Courbes de polarisation

La figure II.6 présente le courant de dissolution du métal (alliage passivable) en fonction du potentiel électrochimique. Dans la plage active du matériau métallique, le courant de dissolution augmente proportionnel avec le potentiel. Cependant, à partir d'un potentiel critique (noté E_{crit} et appelé potentiel de flade), on remarque une diminution du courant de dissolution due à l'apparition d'un film passif, généralement, formé par un oxyde protecteur non poreux. Ce film ralentit le processus de corrosion en limitant le transport de matière à l'interface métallique et le transport d'électrons nécessaires à l'oxydation. Car il est faiblement conducteur. Au-delà du potentiel de passivité (E_p) se situe le "domaine de passivité" où le courant de dissolution varie peu avec le potentiel. Après d'une certaine valeur appelée "potentiel de transpassivité" (E_{tp}), le courant de

dissolution augmente rapidement. Le film passif devient instable à ce potentiel, il se dissout et sa protection disparaît, conduisant au domaine "transpassif". La présence du film passif est également liée à la stabilité en fonction du pH. Généralement, le film passif est également liée à la stabilité en fonction du pH. Généralement, le film devient instable en présence de milieux acides, au-dessus d'un certain pH qui dépend du matériau, et dans des milieux très basiques. Les diagrammes thermodynamiques potentiel-pH du métal admettent de prédire avec une approximation suffisante ces plages de stabilité [7].

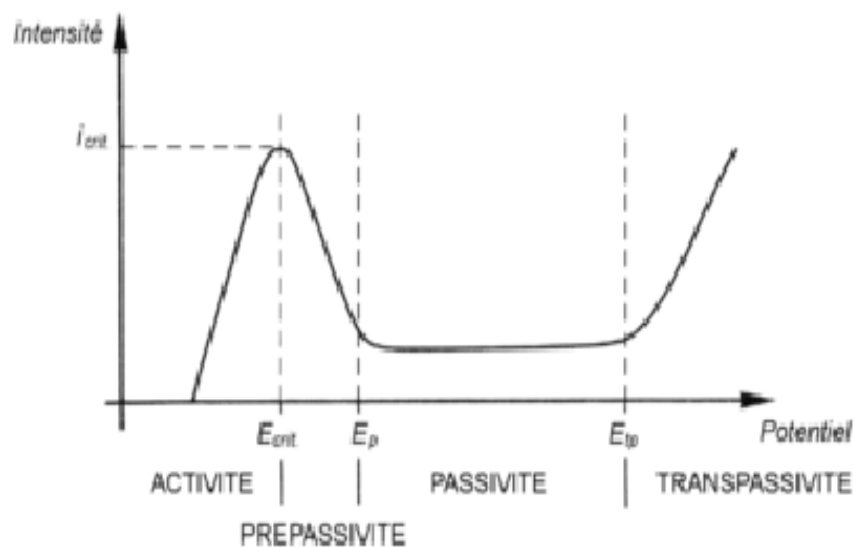


Figure II.6. Courbe de polarisation typique d'un acier inoxydable.

Les domaines de potentiels pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique (Figure II.7). La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir de l'exploitation des courbes intensité-potentiel.

L'anode et la cathode peuvent être séparées, et le courant de corrosion I_{corr} , qui est l'intensité commune des composantes anodique et cathodique au point de courant nul, ne peut être estimé directement.

Au potentiel d'équilibre correspond le potentiel de corrosion et le courant de corrosion. Les difficultés existantes pour un potentiel redox s'ajoutent à celles liées au fait que le potentiel de corrosion E_{corr} est un potentiel mixte. L'impossibilité de calculer I_{corr} à l'aide de la seule valeur du potentiel de corrosion conduit naturellement à exploiter la forme de la courbe courant-tension au voisinage de ce point, là où les composantes anodiques et cathodiques contribuent de manière appréciable au courant global.

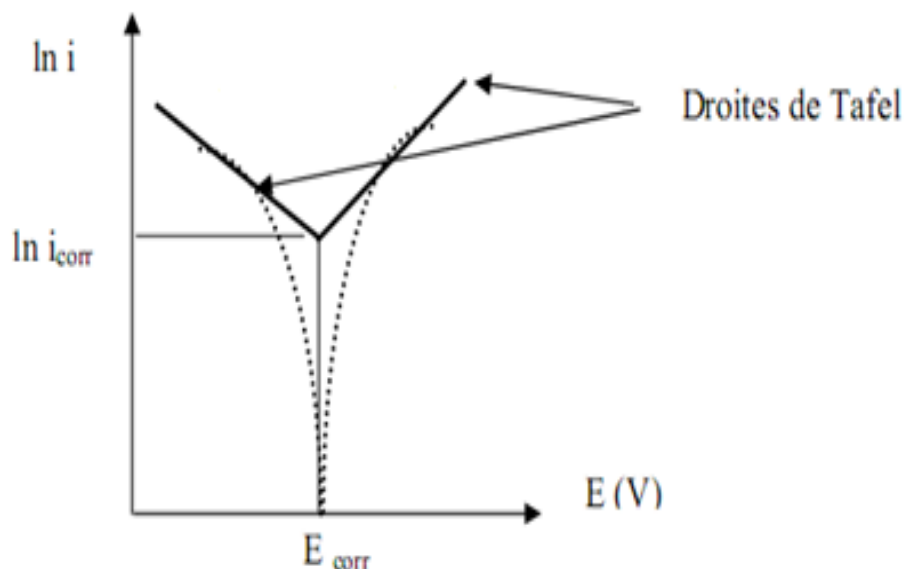


Figure II.7. Droites de Tafel.

La relation dite de "Stern et Geary" [8] peut être établie facilement à partir de la loi de Tafel entre les composantes anodique et cathodique du courant et la tension E . Cette relation traduit le rôle déterminant du transfert de charge.

$$Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)I_{corr}}$$

Où :

β_a et β_c sont les coefficients de Tafel anodique et cathodique, respectivement.

II.2.4. Spectroscopie d'impédances électrochimiques

L'EIS est une méthode essentielle pour surveiller les changements électrochimiques d'un système in situ au cours du temps d'immersion, car elle fournit des informations cinétiques et mécanistiques sur le processus de corrosion dans le cas d'une protection passive et active ou d'une combinaison des deux [9,10]. Surtout, elle fournit des informations quantitatives sur les processus qui se déroulent au sein du système [11].

Cette technique est basée sur l'application d'une perturbation de potentiel sinusoïdal de petite amplitude (généralement de l'ordre de 5 à 10 mV) à l'électrode de travail sur une plage de fréquences étendue (généralement de 100 kHz à 10 MHz) à l'aide d'un dispositif conventionnel à trois électrodes [12].

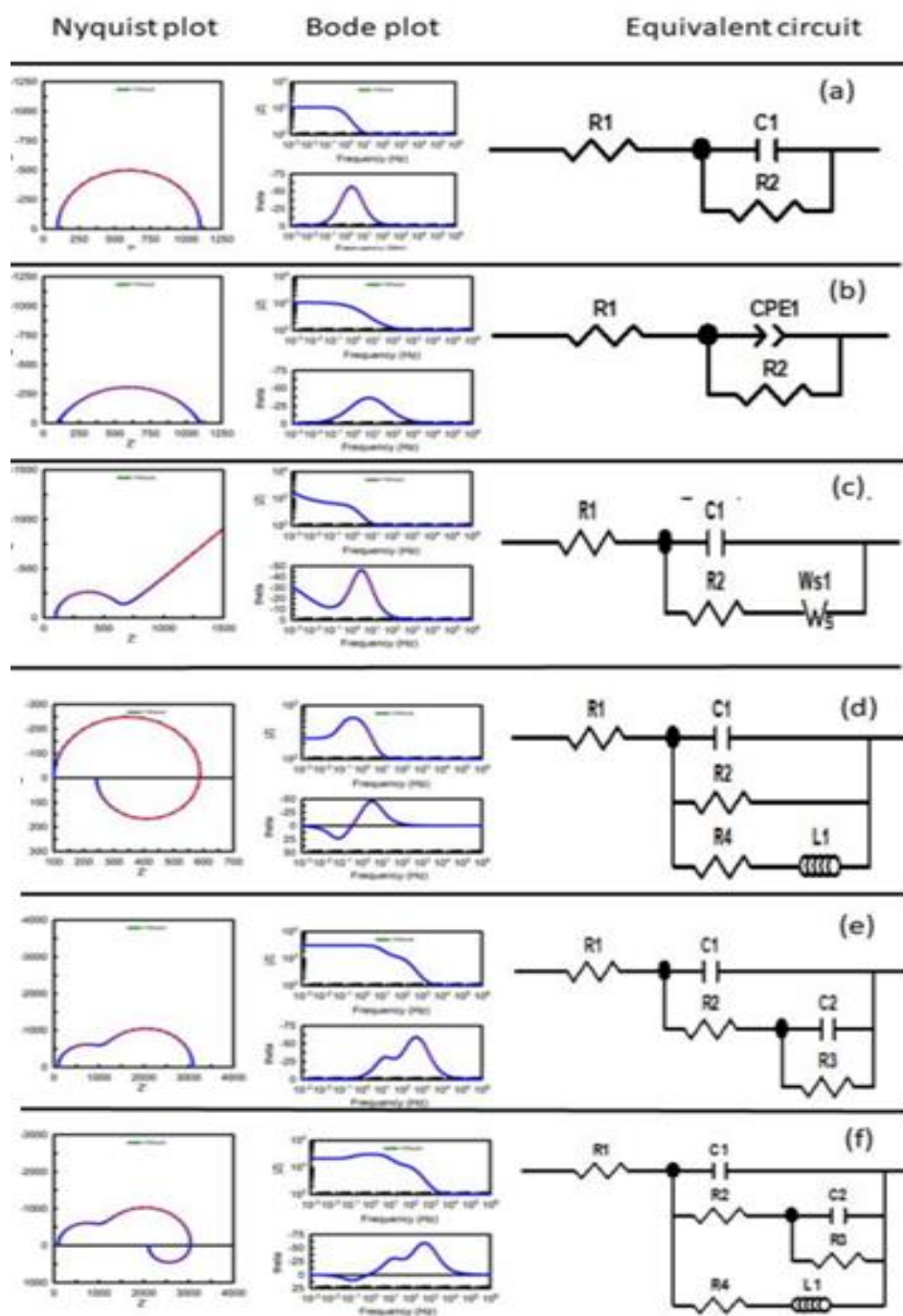


Figure II.8. Formes typiques des tracés de Nyquist et Bode et circuits équivalents souvent utilisés pour décrire les processus de corrosion du Mg : (a) Circuit équivalent de Randles simple ; (b) Circuit équivalent de Randles modifié avec un élément à phase constante ; (c) Circuit équivalent de Randles modifié avec un élément d'impédance diffusionnelle Warburg semi-infinie; (d) circuit équivalent de Randles modifié avec une inductance et une résistance ; (e) circuit équivalent à deux constantes de temps; (f) circuit équivalent à trois constantes de temps.

Les données EIS sont généralement présentées sous la forme d'un tracé de Nyquist, dans lequel la composante d'impédance imaginaire (Z'') est tracée par rapport à la composante d'impédance réelle (Z_0) à chaque fréquence d'excitation, les tracés de Bode affichent le logarithme du module d'impédance $|Z|$ et l'angle de phase (θ) en fonction du logarithme de la gamme de fréquences appliquée [13,14].

Afin de convertir les données de fréquence enregistrées en propriétés de corrosion (par exemple, résistance et impédance), les résultats de l'EIS sont modélisés en les adaptant à un circuit électrique équivalent composé de résistances (R), de condensateurs (C) ou d'éléments à phase constante (CPE), d'inductances (L) et impédance de Warburg (W) connectées soit en série, soit en parallèle [15,16]. Le logiciel ZView utilisé pour adapter les spectres d'impédance au circuit équivalent [17]. La qualité de l'ajustement est souvent évaluée par la valeur d'erreur χ^2 [18].

Les spectres d'impédance typiques des alliages et le circuit équivalent utilisé pour ajuster les données expérimentales de l'EIS sont présentés dans la figure II.8.

II.3. METHODES DE CARACTERISATION DES REVETEMENTS

II.3.1. Rugosité

Les valeurs de rugosité sont mesurées à l'aide d'un Rugosimètre TR-220 (figure II.9). Ce dernier est un appareil portable simple à palpeur intégré dans l'appareil avec une gamme de mesure de R_a entre 0,01 - 40 μm et une mémoire d'enregistrement de 15 mesures.



Figure II.9. Rugosimètre TR-220 utilisé pour la mesure de la rugosité des revêtements.

III.3.2. Microdureté

La dureté est la résistance qui oppose un matériau à sa pénétration par un autre corps plus dur que lui. Grâce à l'empreinte que laisse un pénétrateur on peut mesurer la microdureté du matériau étudié, en appliquant une charge et pendant une durée d'action déterminée. Les propriétés mécaniques des dépôts Zn-Ni élaborés ont été déterminées par la mesure de la micro-dureté à l'aide d'un microduromètre INNOATEST (figure II.10 (b)). Le principe de cette méthode consiste à appliquer un indenteur en diamant ayant la forme d'une pyramide à base carrée, d'angle au sommet 136° qui se met dans le matériau à tester sous une charge de 200 gf utilisée pendant 10 secondes et guidée par un microscope optique intégré à des agrandissements de 100X et 400X. Au retrait de l'indenteur, une empreinte résiduelle (d) persiste (figure II.10 (a)). La microdureté HV est liée à la longueur de la diagonale de l'empreinte (d) et à la charge appliquée (P) par la relation suivante [19] :

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2}$$

Avec : P en Kgf, d en μm .

Pour chaque échantillon, la valeur de la microdureté correspondante représente la moyenne de cinq empreintes réparties sur différents grains.

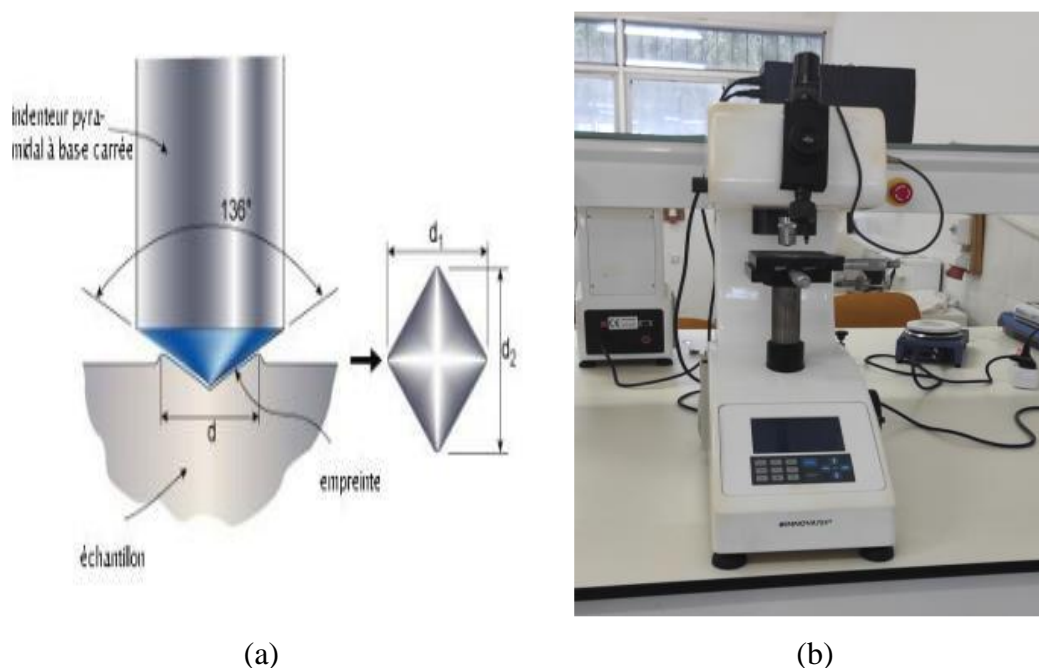


Figure II.10. Principe de la mesure de la microdureté : (a) indenteur en diamant et son empreinte, (b) microduromètre INNOATEST.

II.3.3. Morphologie

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode de microscopie électronique capable de créer des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Le principe de fonctionnement de cette technique est basé sur une sonde électronique balayant la surface de l'échantillon à analyser. La figure II.11 illustre le schéma de principe d'un MEB, où l'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. Pour le MEB, le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.

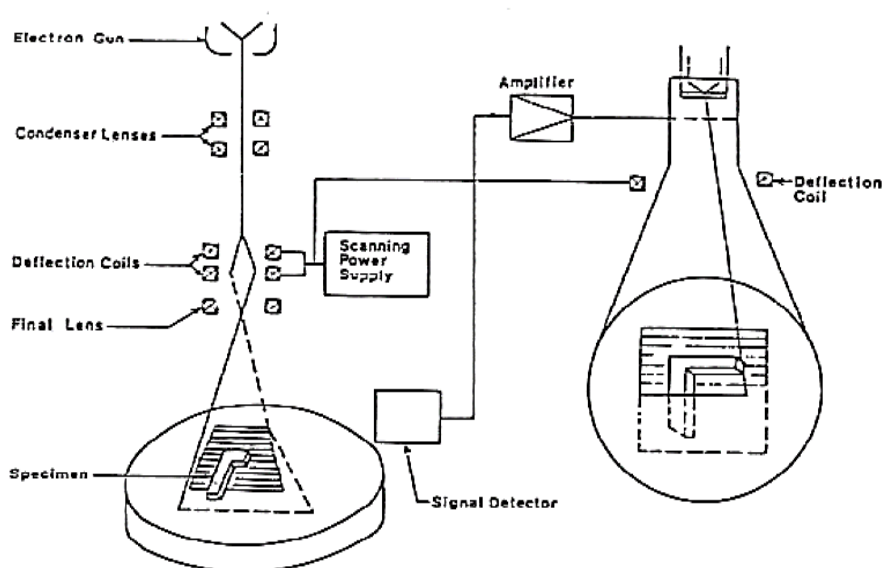


Figure II.11. Schéma général de la microscopie électronique à balayage.

L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, caractéristique de fond continu ($1\mu\text{m}$) pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé : il s'agit du mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy).

Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur une étendue choisie [20].

Dans cette étude, le microscope utilisé est FEI de type Quanta 250 piloté par le logiciel ZEISS (figure II.12). Le microscope est couplé par un microanalyseur (EDS) qui permet l'analyse, par rayons X à dispersion d'énergie, des divers éléments chimiques de l'échantillon.



Figure II.12. Microscopie Electronique à Balayage

II.3.4. DRX

La diffraction par rayon X est une technique permet d'obtenir des informations détaillées sur la structure cristallographique de revêtement élaboré.

Dans notre étude, La structure cristallographique des revêtements d'alliage Zn-Ni a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (DRX) Bucker D8 ADVANCE avec un rayonnement $\text{Cu } \alpha$ et un filtre de nickel ($\lambda = 0,150595 \text{ nm}$). Les spectres de diffraction ont été obtenus dans un intervalle de balayage de 20° à 80° avec un pas de $0,020^\circ$ et une période de 0,2s (Figure II.13).



Figure II.13. Diffractomètre à rayons X (DRX).

La taille moyenne des cristallites est calculée à partir de la largeur du pic à son demi-maximum (β), en utilisant l'équation de Debye-Scherrer [21] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement X, θ est l'angle de Bragg du pic, et β est la largeur angulaire du pic à la largeur maximale à mi-hauteur.

Références bibliographiques

- [1] ABOU-KRISHA, M.M. Electrochemical studies of zinc–nickel codeposition in sulphate bath. *Applied surface science*, 2005, vol. 252, no 4, p. 1035-1048.
- [2] KEDDAM, M., HERMES J.P.M., Science Publication, Lavoisier, Paris, 2002, p139.
- [3] KEDDAM, M., OLTRA, R., DURET-THUAL, C., Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2004, p 445.
- [4] MENDIBIDE, C., Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique: aspects chimiques, mécaniques et tribologiques. 2003. Thèse de doctorat. Lyon, INSA.
- [5] BOMMERSBACH, P, ALEMANY-DUMONT, C, MILLET, J.P., et al. Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods. *Electrochimica Acta*, 2005, vol. 51, no 6, p. 1076-1084.
- [6] CONSTANTIN, F. Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. 2011. Thèse de doctorat. INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România).
- [7] FAID, H. Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Ni. 2018. Thèse de doctorat.
- [8] STERN, M. et GEARY, A. Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *Journal of the electrochemical society*, 1957, vol. 104, no 1, p. 56.
- [9] PENG, H, ZHANG, L, SOELLER, C, et al. Conducting polymers for electrochemical DNA sensing. *Biomaterials*, 2009, vol. 30, no 11, p. 2132-2148.
- [10] APARICIO, M et MOSA, J. Electrochemical characterization of sol–gel coatings for corrosion protection of metal substrates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018, vol. 88, p. 77-89.
- [11] GONZALEZ-GARCIA, Y., GARCIA, S. J., et MOL, J. M. C. Electrochemical techniques for the study of self healing coatings. *Active Protective Coatings: New-Generation Coatings for Metals*, 2016, p. 203-240.
- [12] JIA, R.; UNSAL, T.; XU, D.K.; LEKBACH, Y.; GU, T.Y. Microbiologically influenced corrosion and current mitigation strategies: A state of the art review. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2018, 125, 116–124. [CrossRef]
- [13] CANO, E, LAFUENTE, D, et BASTIDAS, D.M. Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, vol. 14, p. 381-391.

- [14] WALCZAK, M, PINEDA, F, FERNANDEZ, A.G., et al. Materials corrosion for thermal energy storage systems in concentrated solar power plants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, vol. 86, p. 22-44.
- [15] KIRKLAND, N. T., BIRBILIS, Nick, et STAIGER, M. P. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations. *Acta biomaterialia*, 2012, vol. 8, no 3, p. 925-936.
- [16] Durán, A.; Castro, Y.; Conde, A., de Damborenea, J.J. Sol-gel protective coatings for metals. In *Handbook of Sol.-Gel Science and Technology*; Klein, L., Aparicio, M., Jitianu, A., Eds.; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2016; pp. 1–65.
- [17] CESIULIS, H., TSYNTSARU, N., RAMANAVICIUS, A., et al. The study of thin films by electrochemical impedance spectroscopy. *Nanostructures and thin films for multifunctional applications: technology, properties and devices*, 2016, p. 3-42.
- [18] ORAZEM, M.E. et TRIBOLLET, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 2008. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. doi, vol. 10, p. 9780470381588.
- [19] PARFIANOVITCH, V.S. les instructions sur la projection des du traitement de finition par repassage des surfaces MINSIA POLIMA, 1983, pp 78.
- [20] BOMMERSBACH, P. Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. PhD, Institute of Applied Sciences Lyon, Villeurbanne, 2005.
- [21] CULLITY, B.D, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. ELABORATION DE REVETEMENTS Zn-Ni A PARTIR D'UN ELECTROLYTE SULFATE

L'objectif est d'investir l'effet de deux complexants à savoir le citrate de sodium et l'acide borique, ainsi que deux additifs organiques (la saccharine et le 2-butène-1,4-diol) sur le processus d'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni à partir d'un électrolyte acide sulfate.

III.1.1. Electrolyte de base

Les compositions des électrolytes et l'aspect des revêtements de Zn, Ni et Zn-Ni obtenues par la technique d'électrodéposition sont présentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Aspect des revêtements d'épaisseur de 15 μ m obtenus à partir de composition des électrolytes E_{Zn} , E_{Ni} et E_{Zn-Ni} .

Electrolyte	Composition	Concentration	Conditions	Aspect du dépôt		
E_{Zn}	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,2 M	T = 30 \pm 1°C i = 1,0A/dm ²	Dépôt rugueux de couleur noir, non uniforme		
	Na ₂ SO ₄	0,4 M				
	H ₂ SO ₄	0,01 M				
E_{Ni}	NiSO ₄ .6H ₂ O	0,2 M		T = 30 \pm 1°C i = 1,0A/dm ²	Dépôt rugueux de couleur gris clair, non uniforme	
	Na ₂ SO ₄	0,4 M				
	H ₂ SO ₄	0,01 M				
E_{ZnNi}	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,2 M			T = 30 \pm 1°C i = 1,0A/dm ²	Dépôt rugueux de couleur gris foncé, uniforme
	NiSO ₄ .6H ₂ O	0,2 M				
	Na ₂ SO ₄	0,4 M				
	H ₂ SO ₄	0,01 M				

La cathode est un substrat en acier ordinaire à faible teneur en carbone (0,13% Carbone, 0,60 Manganèse, 0,04 Phosphore, 0,05 Soufre, 99,53 Fer) et l'anode est en zinc pur. La température est fixée à 30 \pm 1°C et la densité de courant est de 1,0 A/dm².

On peut conclure que l'électrolyte acide sulfate de simple composition ne permet pas d'avoir des dépôts de Zn, Ni ou de Zn-Ni de bon aspect. Il est nécessaire de chercher d'autres conditions pour améliorer les propriétés de ces revêtements. Aussi, l'ajout d'additifs organiques pourraient être très utile.

III.1.2. Effets des additifs organiques

L'influence du complexant citrate de sodium et de deux additifs : la saccharine (0,1g/L) ou le 2-butène-1,4-diol (0,1g/L) a fait l'objet d'une étude assez détaillée. A cet effet, trois électrolytes sont présentés (tableau III.2). Les paramètres d'électrolyse sont les mêmes : $T = 30 \pm 1^\circ\text{C}$ et $i=1,0 \text{ A/dm}^2$.

Tableau III.2. Influence du citrate de sodium (CS), saccharine (SA) et 2-butène-1,4-diol (BD) sur la qualité des revêtements Zn-Ni.

Electrolyte	Composition	Concentration	Conditions	Aspect du dépôt	
E_{ZnNi+ CS}	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,2 M	$T = 30 \pm 1^\circ\text{C}$ $i = 1,0\text{A/dm}^2$	Dépôt rugueux de couleur gris foncé, non uniforme	
	NiSO ₄ .6H ₂ O	0,2 M			
	Na ₂ SO ₄	0,4 M			
	H ₂ SO ₄	0,01 M			
	Na₃C₆H₅O₇	0,2M			
E_{ZnNi+ CS+SA}	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,2 M			Dépôt rugueux de couleur gris foncé, moyennement uniforme
	NiSO ₄ .6H ₂ O	0,2 M			
	Na ₂ SO ₄	0,4 M			
	H ₂ SO ₄	0,01 M			
	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0,2M			
	C₇H₅NO₃S	0,1 g/L			
E_{ZnNi+ CS+BD}	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,2 M			Dépôt rugueux de couleur gris foncé, moyennement uniforme
	Na ₂ SO ₄	0,4 M			
	NiSO ₄ .6H ₂ O	0,2 M			
	H ₂ SO ₄	0,01 M			
	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0,2M			
	C₄H₈O₂	0,1 g/L			

L'observation visuelle montre que l'ajout de la saccharine et du 2-butène-1,4-diol apporte une amélioration de l'aspect des revêtements.

III.1.3. Effet de l'acide borique en présence des additifs organiques

Le deuxième complexant utilisé est l'acide borique. L'étude de l'influence de ce complexant sur la qualité des revêtements Zn-Ni a été examinée (tableau III.3).

Tableau III.3. Influence l'acide borique(AB) en présence de la saccharine et/ou du 2-butène-1,4-diol

Electrolyte	Composition	Concentration	Conditions	Aspect du dépôt	
E_{ZnNi} + AB	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,2 M	T = 30 ± 1°C i = 1,0A/dm ²	Dépôt rugueux de couleur gris foncé, non uniforme	
	NiSO ₄ .6H ₂ O	0,2 M			
	Na ₂ SO ₄	0,4 M			
	H ₂ SO ₄	0,01 M			
	H₃BO₃	0,2M			
E_{ZnNi} + AB + SA	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,2 M		T = 30 ± 1°C i = 1,0A/dm ²	Dépôt rugueux de couleur gris claire, moyennement uniforme
	NiSO ₄ .6H ₂ O	0,2 M			
	Na ₂ SO ₄	0,4 M			
	H ₂ SO ₄	0,01 M			
	H ₃ BO ₃	0,2M			
	C₇H₅NO₃S	0,1 g/L			
E_{ZnNi} + AB + BD	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,2 M		T = 30 ± 1°C i = 1,0A/dm ²	Dépôt rugueux de couleur gris claire, moyennement uniforme
	NiSO ₄ .6H ₂ O	0,2 M			
	Na ₂ SO ₄	0,4 M			
	H ₂ SO ₄	0,01 M			
	H ₃ BO ₃	0,2M			
	C₄H₈O₂	0,1 g/L			

Il ressort que l'ajout de ces additifs a un effet positif sur la qualité des revêtements Zn--Ni. En effet, une couleur grise claire est obtenue en présence de la saccharine et du 2-butène-1,4-diol.

III.1.4. Caractérisation des revêtements Zn-Ni

III.1.4.1. Rugosité

Le tableau III.4 montre que les additifs utilisés font baisser la rugosité moyenne de tous les revêtements à base de Zn, Ni et Zn-Ni. Les valeurs sont comprises entre 0,100 et 0,050 μm.

Tableau III.4. Valeurs de la rugosité moyenne des revêtements : Zn, Ni et Zn-Ni.

Revêtements	Rugosité (μm)
E_{Zn}	0,100
E_{Ni}	0,070
E_{Zn-Ni}	0,080
E_{ZnNi} +SC	0,060
E_{ZnNi}+SC+SA	0,050
E_{ZnNi}+SC+BD	0,050
E_{ZnNi} +AB	0,070
E_{ZnNi}+AB+SA	0,050
E_{ZnNi}+AB+BD	0,060

III.1.4. 2. Microdureté

Les valeurs de microdureté des revêtements élaborés à partir des électrolytes à base de citrate de sodium et d'acide borique en présence et en absence des additifs organiques : saccharine et 2-butène-1,4-diol sont présentées dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Valeurs de la microdureté des revêtements de Zn, Ni et Zn-Ni.

Revêtements	Microdureté (HV)
E_{Zn}	110,8
E_{Ni}	126,3
E_{Zn-Ni}	127,2
E_{ZnNi} +SC	133,7
E_{ZnNi}+SC+SA	140,8
E_{ZnNi}+SC+BD	137,9
E_{ZnNi} +AB	135,9
E_{ZnNi}+AB+SA	146,7
E_{ZnNi}+AB+BD	144,3

On constate que la présence de ces deux additifs favorise l'augmentation de la microdureté des revêtements : de 127,2 jusqu'à 146,7 HV. Cet effet est signalé dans le travail de OTHMAN I.S. et *al.* [1].

III.1.4.3. Morphologie

La morphologie des revêtements Zn-Ni est examinée par microscopie électronique à balayage (MEB). La figure III.1 montre les différentes images des revêtements obtenus à partir des différents électrolytes préparés à base de citrate de sodium et d'acide borique.

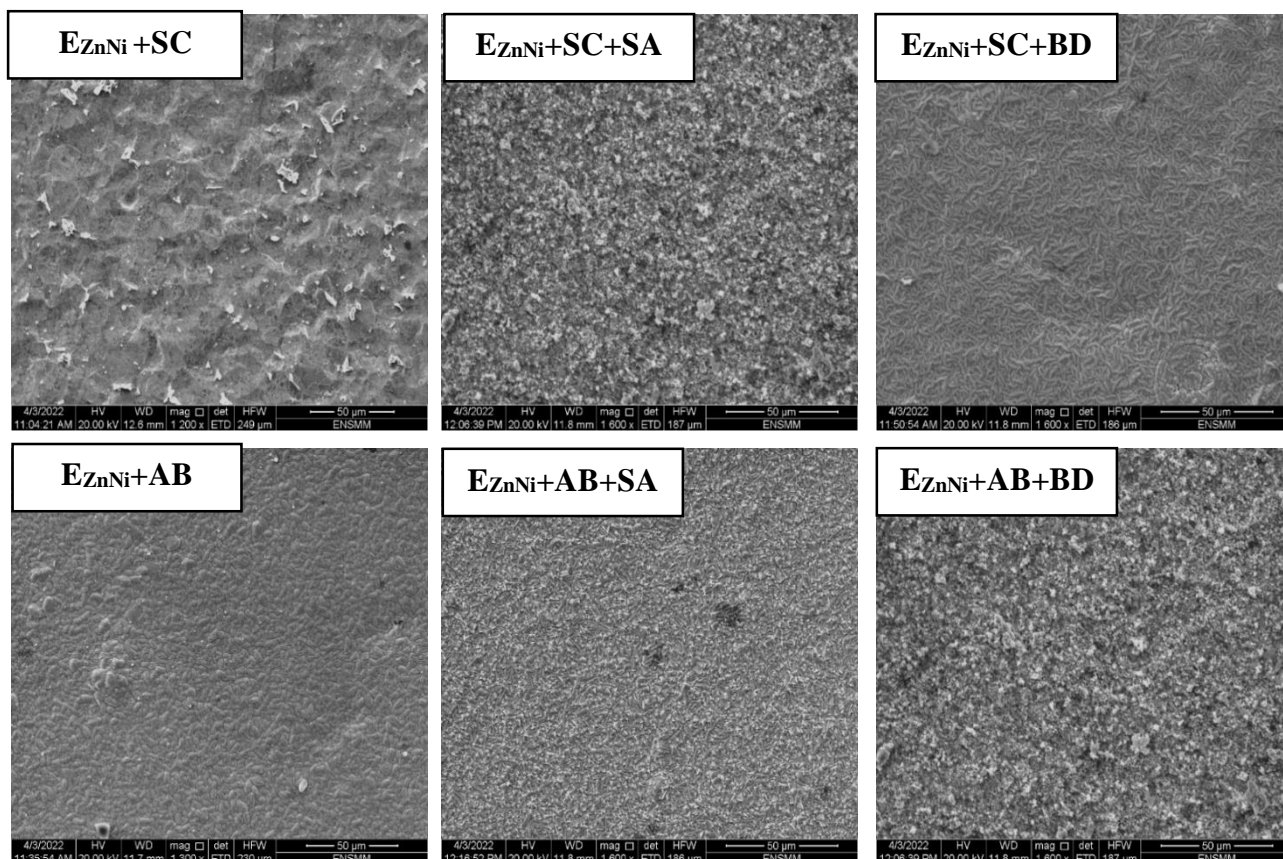


Figure III.1. Images MEB des revêtements de Zn-Ni pour $i=1,0 \text{ A/dm}^2$ et $T=30^\circ\text{C}$ à partir des différents électrolytes ($\overline{50 \mu\text{m}}$).

La morphologie évolue substantiellement en fonction de la présence des complexants : citrate de sodium et acide borique. D'après les images de la figure III.1, l'ajout d'acide borique permet d'avoir le meilleur aspect des revêtements. Quant aux additifs organiques (saccharine et 2butène1,4diol) leur effet dépendrait de la nature des complexants. Ainsi, le 2butène 1,4diol est plus efficace en présence du citrate de sodium ($E_{ZnNi}+SC+BD$). Par contre, la saccharine s'associe mieux avec l'acide borique ($E_{ZnNi}+AB+SA$). Aussi, les grains blancs observés principalement sur la surface des revêtements obtenus en présence de citrate de sodium sont probablement dus à la formation d'hydroxyde de zinc durant l'électrolyse. Ce constat est rapporté

dans les travaux [2-4]. En effet, pour éviter la précipitation des hydroxydes les électrolytes doivent contenir obligatoirement des solutions tampon. Le pouvoir tampon, bien connu de l'acide borique, justifie bien l'absence de grains d'hydroxydes sur la surface des revêtements élaborés (Figure III.1).

L'imagerie MEB permet non seulement d'obtenir des images claires de la morphologie des revêtements, mais aussi, de déterminer la taille moyenne des particules (tableau III.6) à l'aide du logiciel **ImageJ**. Les valeurs de la taille moyenne des particules sont de l'ordre de quelques micromètres quelque soit le bain utilisé. Ainsi, la présence des additifs affine leurs taille de 3,000 à 2,823 μm (pour l'électrolyte à base de citrate de sodium) et de 4,148 à 3,878 μm (pour l'électrolyte à base de d'acide borique).

Tableau III.6. Valeurs de la taille moyenne des grains des revêtements Zn-Ni élaborés à partir de différents électrolytes acides sulfates.

Electrolyte	Citrate de sodium			Acide borique		
	$E_{\text{ZnNi+SC}}$	$E_{\text{ZnNi+SC+SA}}$	$E_{\text{ZnNi+SC+BD}}$	$E_{\text{ZnNi+AB}}$	$E_{\text{ZnNi+AB+SA}}$	$E_{\text{ZnNi+AB+BD}}$
Taille moyenne des particules (μm)	3,000	2,823	2,981	4,148	3,878	3,668

III.1.4.4. Analyse EDS

Certes, le pourcentage massique des trois principaux éléments : Zn, Ni et O dans les différents revêtements élaborés détermine leurs propriétés (tableau III.7).

Dans le cas de l'acide borique ; la saccharine freine le pourcentage de Zn (69%) mais favorise énormément l'inclusion de l'oxygène dans le revêtement (25%).

Le 2-butène-1,4-diol dans l'électrolyte à base d'acide borique n'a aucun effet sur le pourcentage massique de Zn (86%), augmente légèrement la teneur en Ni (11%) et frêne complètement la présence d'oxygéné dans le revêtement (3%). En conclusion, l'électrolyte $E_{\text{ZnNi+AB+BD}}$ s'avère le plus favorable pour l'électrodéposition d'alliage Zn a 12% avec un minimum d'inclusion d'oxygéné.

L'incorporation de l'oxygène dans les revêtements s'explique probablement par la formation d'hydroxyde de zinc déjà observé par MEB (Figure III.1). Des valeurs similaires sont citées par MIRANDA et *al.*(1996) [5].

Tableau III.7. Analyse EDS des revêtements Zn-Ni à partir d'électrolyte à base du citrate de sodium et d'acide borique.

Elément	Citrate de sodium			Acide borique		
	$E_{ZnNi+SC}$	$E_{ZnNi+SC}$ +SA	$E_{ZnNi+SC}$ +BD	$E_{ZnNi+AB}$	$E_{ZnNi+AB}$ +SA	$E_{ZnNi+AB}$ +BD
Zn %	18	73	87	87	69	86
Ni %	19	6	9	6	6	11
O %	63	21	4	8	25	3

III.2. OPTIMISATION DES PARAMETRES D'ELECTRODEPOSITION D'ALLIAGE Zn-Ni DANS UN ELECTROLYTE A BASE DE CITRATE DE SODIUM. APPLICATION DES PLANS D'EXPERIENCES

L'étude des effets du complexant citrate de sodium et des additifs (saccharine et 2-butène-1,4-diol) sur l'élaboration des revêtements Zn-Ni sous différentes conditions, a été réalisée.

Dans la première partie, le but est de trouver la meilleure composition du mélange des trois composants cités ci-dessus, permettant une bonne microdureté des revêtements Zn-Ni. Pour minimiser le nombre d'expériences, gagner plus de temps et économiser les produits chimiques, une application du plan de mélange a été effectuée. En effet, en fixant les niveaux bas et haut des domaines des concentrations de ces trois composants. Les domaines sont généralement choisis d'après des études bibliographiques ou par des essais préliminaires. Le logiciel Minitab19 génère une matrice composée de dix expériences. Chaque expérience doit être effectuée dans des conditions opératoires bien déterminées où les trois composants varient simultanément d'une manière statistique.

La deuxième partie de ce travail a pour objectif d'optimiser les conditions opératoires influençant la qualité des revêtements en appliquant un plan de Box-Behnken. Pour cela, le rapport $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$, la température du bain et la densité du courant sont les trois facteurs testés. La matrice qui découle du plan Box-Behnken

générée par le logiciel Minitab 19, comporte 15 expériences dans des conditions opératoires bien déterminées statistiquement.

Enfin, la dernière partie est consacrée aux techniques de caractérisation morphologique (MEB) et compositionnelle (EDS) des dépôts Zn-Ni élaborés.

III.2.1. Plans d'expériences

L'utilisation de la méthode statistique permet non seulement de fournir un maximum d'informations sur l'influence des différents facteurs et leurs interactions mais aussi de réduire considérablement le nombre d'expériences, de planifier et de faciliter l'étude. Dans cette partie deux méthodes ont été utilisées à savoir ; le plan de mélange et le plan Box-Behnken.

III.2.1.1. Plan de mélange

L'objectif principal de ce plan est d'obtenir un mélange de trois composants donnant une réponse optimale et répondant à certaines exigences fixées dès le départ. La réponse recherchée dépend des proportions des constituants utilisés. Ainsi, pour un mélange à trois proportions de citrate de sodium, de saccharine et de 2-butène-1,4-diol, leur somme est égale à l'unité, ce qui veut dire qu'ils sont dépendants les uns des autres. Les résultats expérimentaux obtenus selon le plan de travail généré par le logiciel Minitab 19, sont traités par la suite d'une manière statistique par ce même logiciel. Ce traitement qui est basé sur des modèles polynomiaux reliant les compositions de mélanges à la réponse (dans ce cas la réponse est la microdureté), permet de déterminer les conditions optimales pour une microdureté élevée des revêtements Zn-Ni.

Le choix des niveaux minimum et maximum des différents constituants est basé sur des études antérieures [3,6,7] et des essais préliminaires effectués au laboratoire. Le domaine d'étude de chaque facteur est représenté dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Domaines des facteurs étudiés.

Facteurs	Niveaux	
	Minimum	Maximum
Citrate de sodium (mol/L)	0,10	0,30
Saccharine (g/L)	0,10	0,30
2-butène-1,4-diol (g/L)	0,10	0,30

La matrice d'expériences appelée matrice axiale, est présentée dans le tableau III.9. Elle est constituée de dix expériences. Les deux dernières colonnes représentent respectivement les réponses expérimentales de la microdureté obtenues au laboratoire et les réponses théoriques données par le modèle mathématique représenté par l'Equation III-1 du paragraphe III.2.1.1.3.

Tableau III.9. Matrice du plan de mélange pour $T = 25^{\circ}\text{C}$, $i = 1 \text{ A/dm}^2$, $e = 15\mu\text{m}$, temps = 52min,

Ordre Essai	Ordre Std	Citrate de sodium (mol/L)	Saccharine (g/L)	2-butène-1,4-diol (g/L)	Microdureté exp. (HV)	Microdureté théor. (HV)
1	2	0,10	0,30	0,10	194,2	198,60
2	10	0,13	0,13	0,23	136,8	164,66
3	8	0,23	0,13	0,13	168,8	182,53
4	1	0,30	0,10	0,10	221,6	215,22
5	6	0,10	0,20	0,20	144,6	156,38
6	9	0,13	0,23	0,13	182,3	163,68
7	3	0,10	0,10	0,30	174,5	163,41
8	7	0,17	0,17	0,17	202,1	162,92
9	4	0,20	0,20	0,10	141,7	158,19
10	5	0,20	0,10	0,20	195,3	196,30

III.2.1.1.1. Graphique de simplex

Le diagramme du simplexe montre qu'il y a dix points dans l'espace du plan. Ces points sont les suivants : Trois points aux sommets du triangle indiquant des composants purs (0,3 M de citrate de sodium, 0,3 g/L de saccharine et de 2-butène-1,4-diol chacun), trois points de mélanges binaires sur les côtés du triangle, trois mélanges complets contenant tous les composants (mélanges tertiaires), mais dans des proportions différentes et au centre du triangle un point composé des trois composants en proportions égales (Figure III.2).

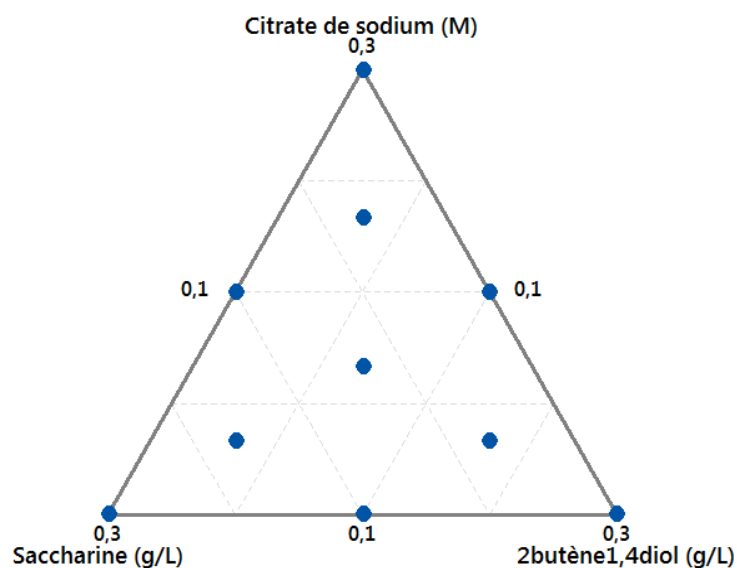


Figure III.2. Graphique de simplexe.

III.2.1.1.2. Droite de Henry pour le cas de l'électrolyte à base de citrate de sodium

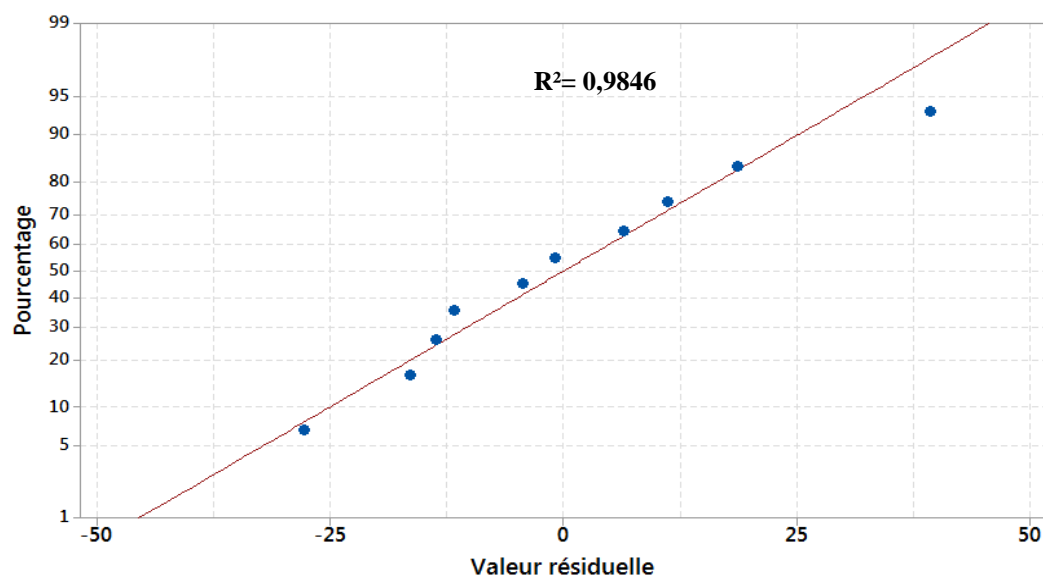


Figure II.3. Droite de Henry des valeurs résiduelles pour la microdureté.

La droite de Henry est une représentation graphique permettant d'évaluer la normalité d'une distribution. Cette droite correspond aux fréquences théoriques cumulées tirées de la table de la loi normale. Les points indiquent les valeurs des fréquences réelles cumulées pour les différentes valeurs de la variable.

La distribution des valeurs réelles de la variable est bien normale ; presque tous les points se trouvent sur la droite de Henry (Figure III.3). Cela montre justement que les valeurs expérimentales ne sont pas entachées d'erreurs.

III.2.1.1.3. Modèle mathématique

Le modèle mathématique reliant la réponse microdureté du revêtement en fonction des trois composants est un modèle quadratique avec un total de six coefficients (eq III.1). Ces coefficients sont déterminés par l'analyse de la variance (ANOVA) et donnés par le logiciel utilisé.

$$\begin{aligned}
 HV = & 783,54 \times [\text{citrate de sodium}] + 1016,54 \times [\text{saccharine}] + 283,54 \\
 & \times [\text{2butyne 1,4diol}] - 4872,22 \times [\text{citrate de sodium}] \\
 & \times [\text{saccharine}] + 698,23 \times [\text{citrate de sodium}] \\
 & \times [\text{2butyne 1,4diol}] - 2462,68 \times [\text{saccharine}] \\
 & \times [\text{2butyne 1,4diol}] \qquad \qquad \qquad \text{(eq III.1)}
 \end{aligned}$$

A partir de ce modèle la micro-dureté peut être déterminée pour n'importe quelle concentration de chacun des composants. En effet, la dernière colonne du tableau III.9 représente la microdureté calculée par ce modèle et correspondant aux conditions expérimentales utilisées pour chaque essai. Ces valeurs qui sont comparables aux résultats expérimentaux donnent une idée sur la validité de ce modèle.

III.2.1.1.4. Diagramme de Cox

Cette courbe permet d'évaluer l'évolution de la réponse estimée en faisant varier la proportion d'un seul composant à partir d'un mélange de référence tout en maintenant le rapport des autres composants constant [8]. Elle consiste à représenter la variation de la réponse le long de chaque axe de Cox. Les différentes courbes (fig. III.4) sont calculées point par point à partir du modèle mathématique préalablement déterminé à l'aide du logiciel Minitab 19 (eq III.1).

Pour mieux visualiser les effets des composants, on trace le diagramme de Cox et cela illustre la variation de la microdureté le long des axes de Cox, à partir du centre de gravité du triangle pris comme mélange de référence.

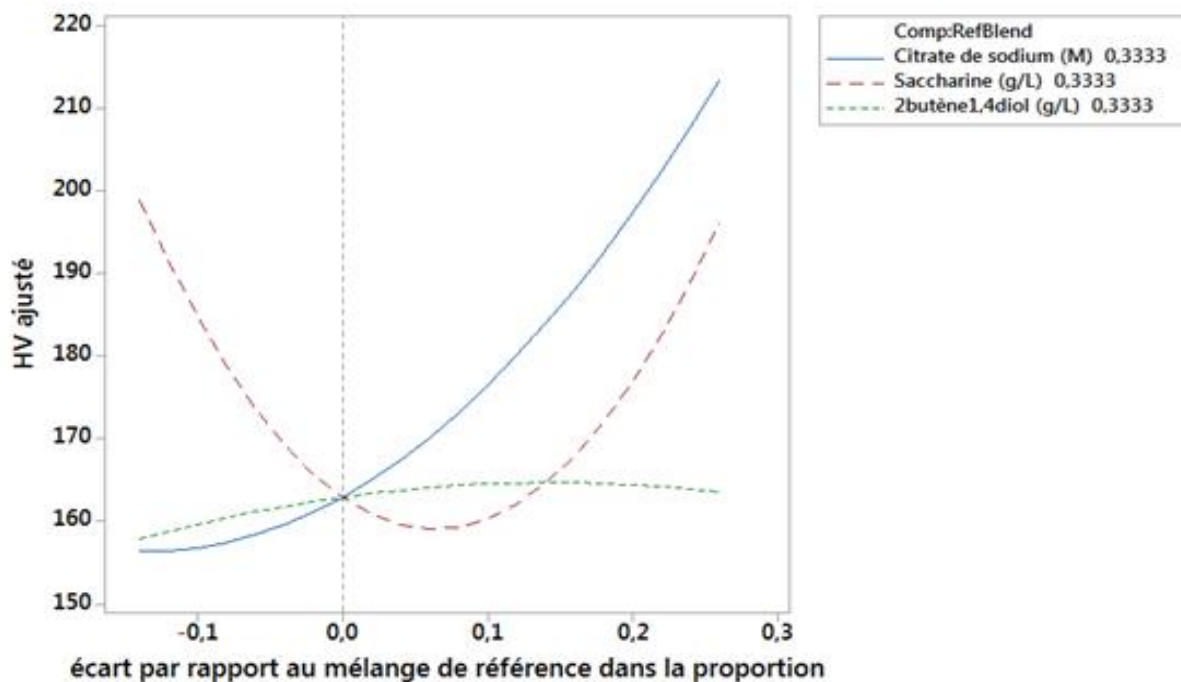


Figure III.4. Diagramme du Cox pour l'alliage Zn-Ni cas de l'électrolyte à base de citrate de sodium.

III.2.1.1.5. Surfaces de réponse et de contour

Les surfaces de contour et de réponse de simplex sont représentées sur la figure III.5. De la figure III.5.a, représentant la surface de contour de la microdureté en fonction des trois composants (citrate de sodium, saccharine et 2-butène1,4-diol), on constate que les meilleures réponses sont représentées par un contour rouge (>210 HV). Ce contour est situé au niveau le plus élevé pour le citrate de sodium (0,3g/L) et au niveau le plus bas pour les deux additifs, la saccharine et le 2-butène1,4-diol, c'est-à-dire à 0,1g/L pour les deux additifs.

La surface de réponse représentée par un polyèdre (figure III.5.b) est un triangle concave où on remarque un maximum de microdureté situé au sommet de la surface de réponse.

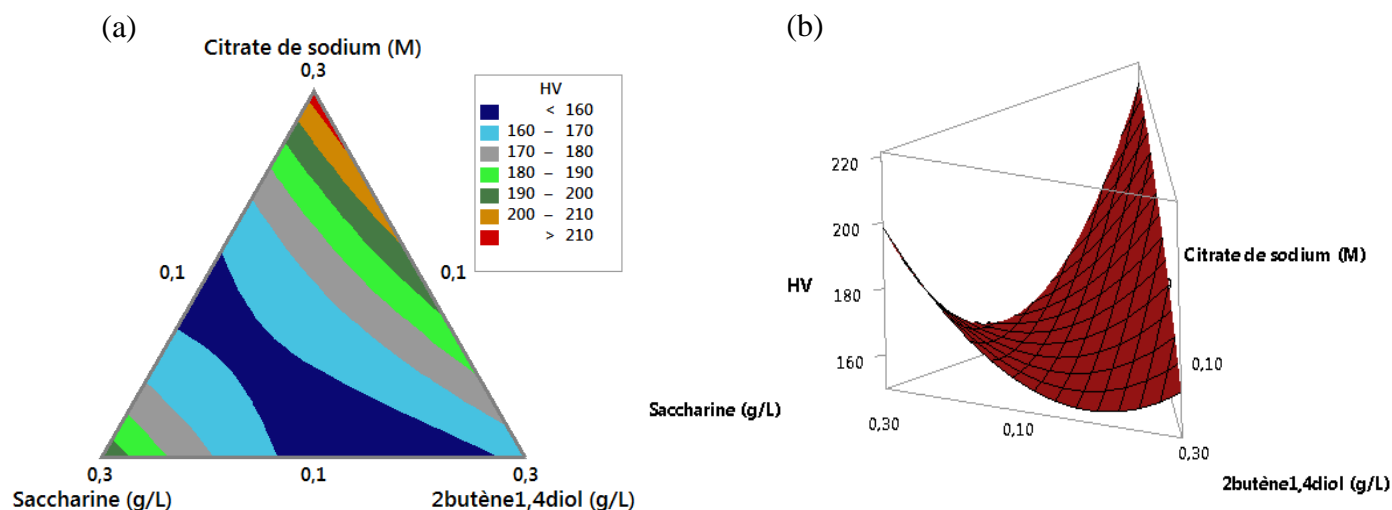


Figure III.5. Surfaces de contour (a) et de réponse (b) d'un mélange : citrate de sodium, saccharine et 2-butène-1,4-diol.

III.2.1.1.6. Optimisation

Il existe de nombreuses méthodes d'optimisation. La plupart d'entre elles est créée pour traiter le problème mathématique de la recherche de l'extremum des fonctions non linéaires à plusieurs variables soumises ou non à des contraintes. Après plusieurs optimisations, les meilleures valeurs sont présentées dans le tableau III.10.

Tableau III.10. Composition optimale du mélange citrate de sodium, saccharine et 2-butène-1,4-diol.

Composition optimale			Réponse théorique	Réponse expérimentale
citrate de sodium (M)	Saccharine (g/L)	2-butène-1,4-diol (g/L)	HV	HV
0,3	0,1	0,1	215,22	221,6

III.2.1.2. Plan Box-Behnken

Comme étude complémentaire, une deuxième planification expérimentale a été réalisée. Le but de cette étude est d'améliorer la qualité et la microdureté des revêtements en modifiant à la fois trois facteurs à savoir ,la température du bain, la densité du courant et le rapport $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$. Les résultats obtenus doivent subir un traitement statistique nécessaire pour pouvoir étudier les effets de chacun des paramètres sur la microdureté du revêtement obtenu, de modéliser la réponse sous forme de polynômes et de déterminer les conditions optimales pour un recouvrement

meilleur. Ces effets vont être donc analysés statistiquement par l'étude de la variance par rapport aux différents essais expérimentaux. Par la suite, on déterminera le modèle mathématique en analysant la régression polynomiale de la réponse en fonction des différents facteurs et effets étudiés. Les résultats subiront un test de normalité avant de les représenter sur les surfaces de contours et les surfaces de réponses. Enfin, les conditions optimales seront déterminées par le modèle mathématique et seront vérifiées expérimentalement.

Les facteurs étudiés et leurs niveaux sont présentés sur le tableau III.11 et les différents revêtements Zn-Ni ont été réalisés selon une matrice représentée dans le tableau III.12.

Tableau III.11. Facteurs et niveaux étudiés.

Facteurs	Niveaux		
	Bas (-1)	Moyen (0)	Haut (+1)
i (A/dm²)	0,5	1,0	1,5
t (°C)	30	45	60
[Ni²⁺]/[Zn²⁺]	0,5	1,0	1,5

Tableau III.12. Matrice d'expériences selon le plan Box-Behnken pour 0,3 M citrate de sodium, 0,1 g/L Saccharine et 0,1 g/L 2-butène-1,4-diol.

Ordre Essai	Ordre Std.	t (°C)	i (A/dm ²)	[Ni ²⁺]/[Zn ²⁺]	Micro dureté (HV) _{exp}	Micro dureté (HV) _{thé}
1	14	45	1,0	1,0	169,80	170,43
2	12	45	1,5	1,5	180,30	176,24
3	1	30	0,5	1,0	140,50	137,25
4	9	45	0,5	0,5	172,90	176,96
5	13	45	1,0	1,0	170,70	170,43
6	5	30	1,0	0,5	158,50	157,69
7	11	45	0,5	1,5	190,30	186,21
8	6	60	1,0	0,5	167,60	160,26
9	7	30	1,0	1,5	98,59	105,93
10	10	45	1,5	0,5	217,30	221,39

11	2	60	0,5	1,0	125,60	128,88
12	4	60	1,5	1,0	187,60	190,85
13	15	45	1,0	1,0	170,80	170,43
14	3	30	1,5	1,0	113,00	109,72
15	8	60	1,0	1,5	175,30	176,11

III.2.1.2.1. Droit de Henry pour l'alliage Zn-Ni élaboré selon le plan Box-Bhenken

D'après la figure III.6, on remarque que les points forment une ligne droite. Cela indique que les valeurs résiduelles sont distribuées approximativement normalement. La droite de Henry est utile pour évaluer la normalité d'un fichier de données, même lorsque le nombre d'observations est assez faible.

Pour suivre l'optimisation des paramètres opératoires, on fait appel à l'analyse de la variance et d'autres outils statistiques. Les réponses seront données par un modèle mathématique associé au plan de Box-Behnken en utilisant le logiciel Minitab 19.

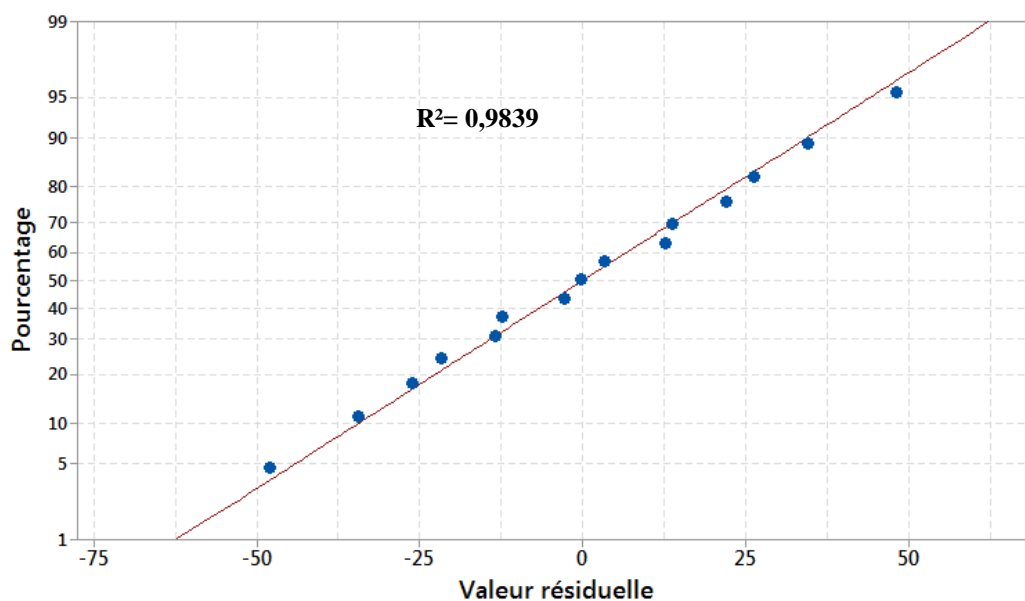


Figure III.6. Droite de Henry pour l'alliage Zn-Ni élaboré selon le plan Box-Bhenken.

III.2.1.2.2. Analyse de variance

La valeur de p est utilisée pour déterminer la signification des effets des facteurs. Si la valeur de p est inférieure ou égale à 0,05 (seuil d'erreur 5%), on pourra conclure que l'effet est significatif. Si la valeur de p est inférieure ou égale à 0,01, l'effet

sera fortement significatif. Si la valeur de p est inférieure ou égale à 0,001, on dit que l'effet est très fortement significatif [9].

D'autre part, le signe de l'effet détermine la valeur de facteur qui se traduit par une mesure de réponse plus élevée.

D'après le tableau III.13, on constate que les facteurs hautement significatifs sont la température au carrée (T^2), la température (t) et l'interaction température \times densité de courant ($T \times i$) avec une valeur de probabilité égale à 0,000 ; 0,001 et 0,001 respectivement. On remarque aussi que $([Ni^{2+}]/[Zn^{2+}])^2$ et les interaction $t \times [Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ et $i \times [Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ sont des termes fortement significatifs avec p value égal à 0,01 ; 0,004 et 0,009 respectivement.

La densité de courant et le rapport $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ sont aussi des termes significatifs sur le procédé d'électrodéposition avec une valeur p égal à 0,014 et 0,012 respectivement. Cependant, les autres termes n'ont pas un effet significatif sur la réponse étudiée.

Tableau III.13. Analyse de la variance (ANOVA) selon le plan Box-Behnken.

Source	DL	Valeur de p
Modèle	9	0,001
Linéaires	3	0,001
T	1	0,001
I	1	0,014
$[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$	1	0,012
Carré	3	0,001
$t \times t$	1	0,000
$i \times i$	1	0,157
$[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}] \times [Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$	1	0,010
Interaction à 2 facteurs	3	0,001
$t \times i$	1	0,001
$t \times [Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$	1	0,004
$i \times [Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$	1	0,009
Erreur	5	
Inadéquation de l'ajustement	3	0,004
Erreur pure	2	
Total	14	

III.2.1.2.3. Effet principaux des facteurs et leurs interactions

a. Effets principaux des facteurs sur la réponse

D'après le diagramme (figure III.7), la visualisation de la variation des réponses en fonction des niveaux des facteurs permet de fixer quelles sont les conditions opératoires qui favorisent l'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni donnant par la suite un meilleur revêtement en terme de qualité et microdureté.

D'après la figure III.7, l'augmentation de la densité du courant, dans l'intervalle étudié, favorise l'augmentation de la microdureté. En revanche, l'augmentation du rapport $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ a un effet négatif. On a aussi constaté que la température a un effet positif sur la qualité des revêtements car la microdureté passe de 118 HV à 30°C jusqu'à 174HV à 45 °C. Au-delà de cette valeur de température, l'effet inverse est alors constaté.

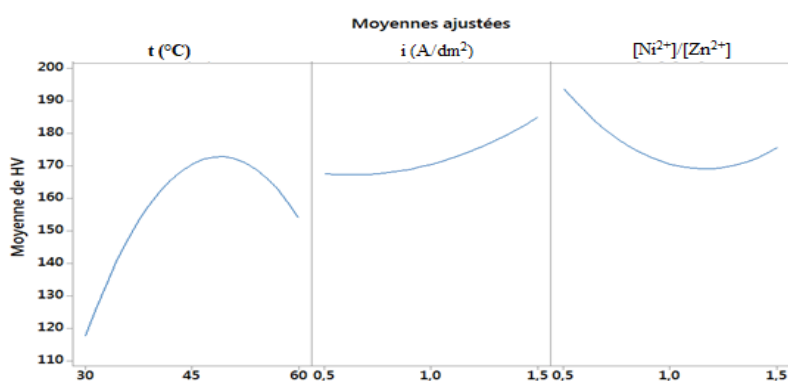


Figure III.7. Diagramme des effets principaux sur la microdureté des revêtements Zn-Ni.

b. Interaction entre les facteurs

L'interaction entre les facteurs (figure III.8) étudiés a montré la présence de : Trois fortes interactions entre la température et la densité de courant :

1. Entre les valeurs 1A/dm² et 1,5 A/dm² à 35°C
2. Entre les valeurs 0,5 et 1,5 A/dm² à 39 °C
3. Au milieu du domaine de la température (T = 45°C) entre 0,5 A/dm² et 1 A/dm².

Deux fortes interactions entre T×rapport $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$, la première à 40°C entre 1 et 1,5 du rapport $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ et la deuxième à 55°C entre les deux valeurs du rapport $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 0,5 et 1,5.

Deux fortes interactions entre $i \times$ rapport $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$, une au niveau minimum de I entre 0,5 et 1,5 pour le rapport, et la deuxième à 1,25 A/dm² entre 1 et 1,5 du rapport.

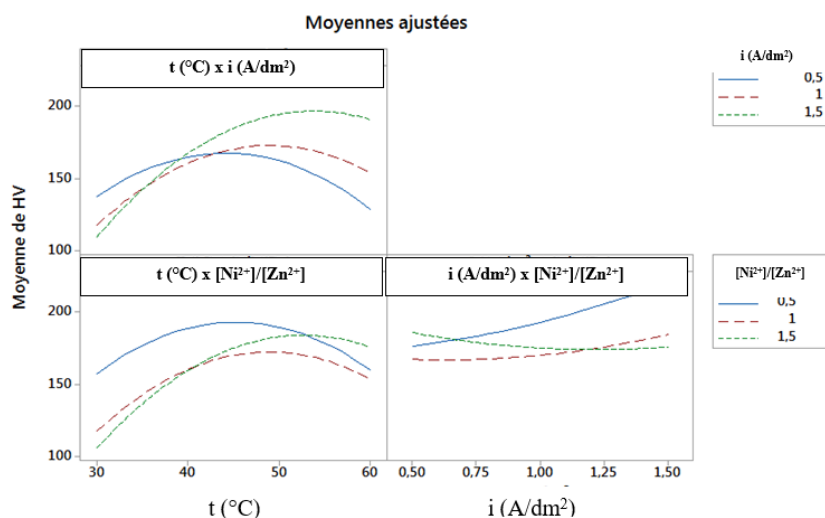


Figure III.8. Interaction entre les facteurs : température, densité de courant et rapport $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$, cas de l'électrolyte à base de citrate de sodium.

III.2.1.2.4. Modèle mathématique

En utilisant les coefficients de régression dans le cas des unités codées, on peut construire une équation modèle représentant la relation entre la réponse et les facteurs étudiés (eq III.3). Aussi bien pour les unités codées (eq III.3) que pour celles non codées (eq.III.4). Les équations de régression sont :

$$\begin{aligned}
 HV = & 170,63 + 18,19 \times t - 8,61 \times i - 8,98 \times [Ni^{2+}]/[Zn^{2+}] - 34,48 T \times t \\
 & + 5,72 i \times i + 14,04 [Ni^{2+}]/[Zn^{2+}] \times [Ni^{2+}]/[Zn^{2+}] + 22,38 T \\
 & \times i + 16,90 T \times [Ni^{2+}]/[Zn^{2+}] - 13,60 I \\
 & \times [Ni^{2+}]/[Zn^{2+}] \qquad \qquad \qquad (eq \text{ III. } 3) \\
 & \qquad \qquad \qquad t \text{ (}^\circ\text{C)} \qquad \qquad \qquad i \text{ (A/dm}^2\text{)}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 HV = & 66,6 + 9,77 \times t - 108 \times i - 177,3 \times [Ni^{2+}]/[Zn^{2+}] - 0,132 t \times t \\
 & + 22,9 i \times i + 56,5 [Ni^{2+}]/[Zn^{2+}] \times [Ni^{2+}]/[Zn^{2+}] + 2,983 t \times i \\
 & + 2,254 t \times [Ni^{2+}]/[Zn^{2+}] - 54,4 i \\
 & \times [Ni^{2+}]/[Zn^{2+}] \qquad \qquad \qquad (eq \text{ III. } 4)
 \end{aligned}$$

III.2.1.2.5. Surface de réponse et de contour

Les surfaces de réponse ainsi que celles des contours pour les facteurs : température du bain, densité du courant et le rapport $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ sont tracées par le logiciel Minitab 19.

a. Surfaces de réponse et de contour pour les facteurs i et t

En fixant le rapport $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ au niveau minimum, on constate que la plus grande valeur de la microdureté des revêtements élaborés ($>220\%$) est obtenue avec des valeurs de température entre 45 et 56°C et de la densité du courant entre 1,4 et 1,5 A/dm². Cela est confirmé par la surface de réponse (voir la figure III.9).

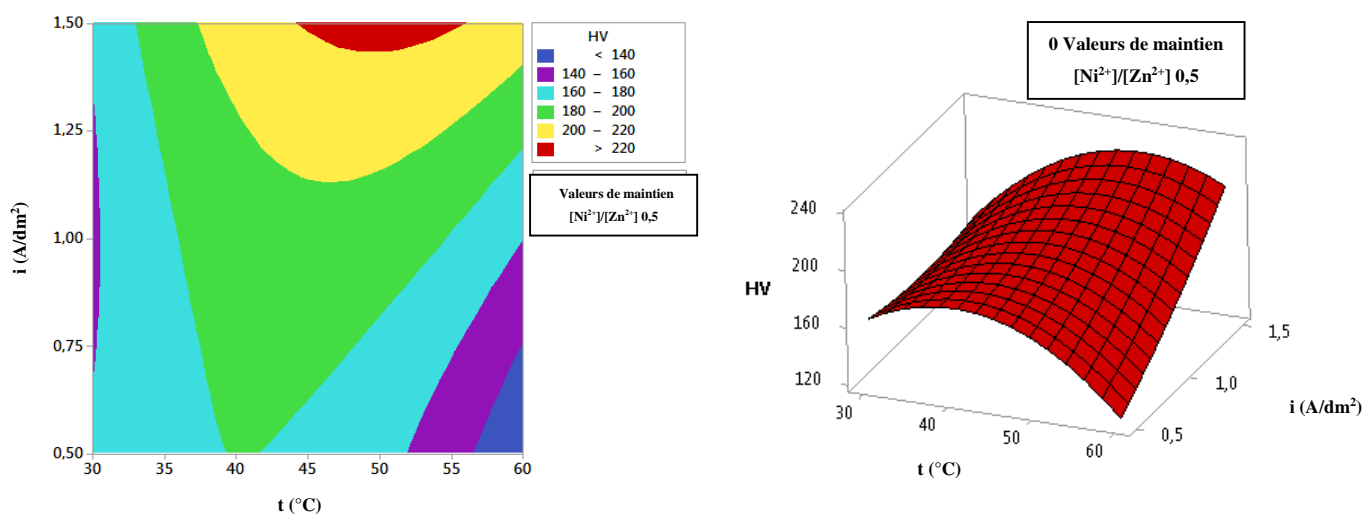


Figure III.9. Surfaces de contour et surfaces de réponse i - t à $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}] = 0,5$.

b. Surfaces de réponse et de contour pour les facteurs $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$, T

En variant la densité de courant de 0,5 à 1,5 A/dm², on remarque que la microdureté des revêtements élaborés augmente de valeur 180 HV (pour les niveaux minimum et moyen de la densité de courant) jusqu'à 220 HV (pour le niveau maximum de la densité de courant).

Au niveau maximum pour la densité de courant (figure III.10), on observe que la microdureté des revêtements élaborés peut atteindre des valeurs supérieures à 220 HV. La zone est indiquée en rouge et elle est située entre 45°C et 55°C pour t et entre 0,5 et 0,6 pour le rapport $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$.

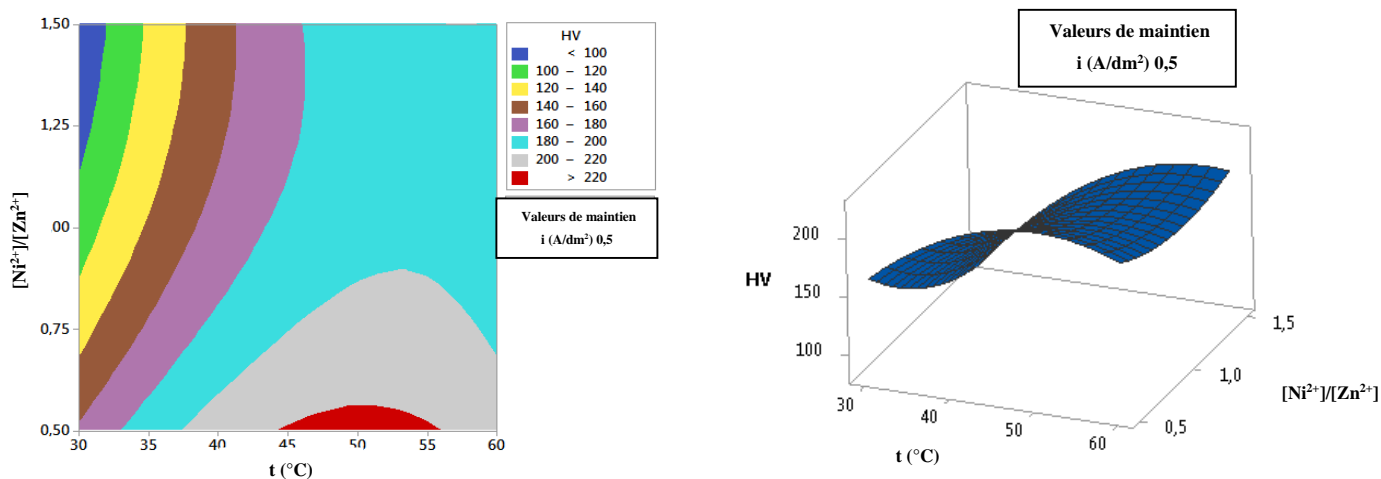


Figure III.10. surfaces de contour et surfaces de réponse $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ - t à $i = 1,5$ A/dm².

c. Surfaces de réponse et contours pour les facteurs $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$, i

Au niveau moyen pour la température (voir la figure III.11), on remarque que la microdureté des revêtement élaborés peut atteindre des valeurs supérieures à 220 HV lorsqu'on travaille au niveau haut de densité de courant (1,5 A/dm²) et au niveau bas du rapport de concentration $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ (0,5).

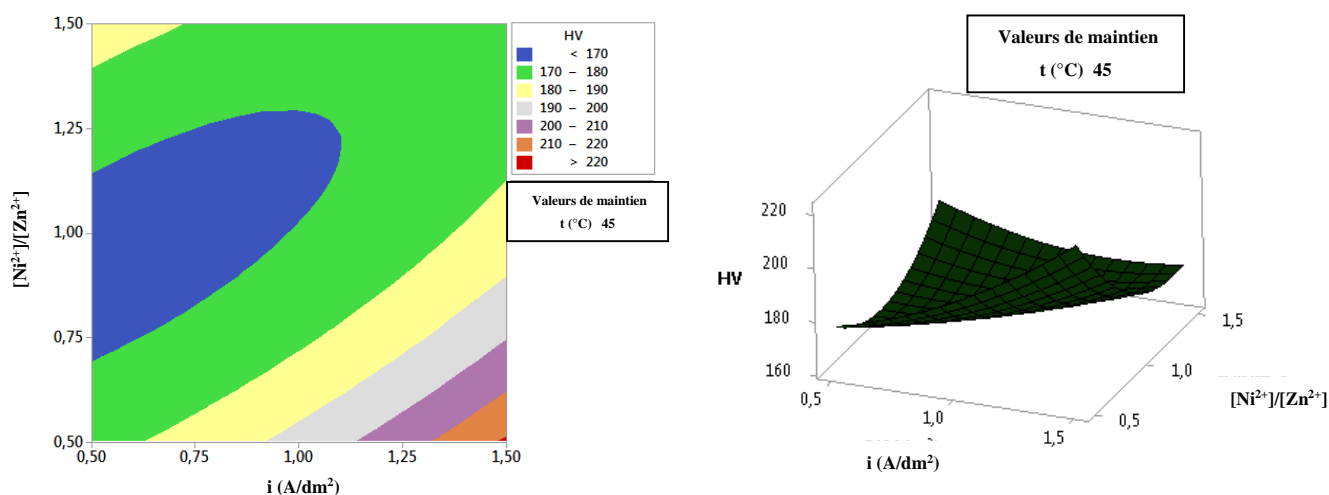


Figure III.11. surfaces de contour et surfaces de réponse $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ - i à $T = 45$ °C.

III.2.1.2.6. Optimisation

L'étude des surfaces de réponse et de contours a permis de localiser la région du domaine expérimental où la réponse est la meilleure. Une optimisation sous contraintes est faite. Pour cela, on choisit différents points de départ dans la zone de la

fenêtre de dialogue (*réponse optimizer*) et une contrainte sur la réponse cible (inférieure et supérieure). Les résultats de l'optimisation donnent les valeurs optimales pour chaque facteur ainsi que la valeur maximale de la microdureté du revêtement Zn-Ni obtenue sous les conditions optimales.

Tableau III.14. Critères de l'optimisation et facteurs optimaux cas de l'électrolyte à base de citrate de sodium

Paramètres	Critères			Facteurs			Microdureté (HV)
	Inf.	Cible	Sup.	t (°C)	i (A/dm ²)	[Ni ²⁺]/[Zn ²⁺]	
Optimum	98,59	230	230	50	1,5	0,5	225,45

Plusieurs optimisations ont été faites dans le but de maximiser la valeur de la microdureté du revêtement Zn-Ni, les meilleurs résultats de l'optimisation sont regroupés dans le tableau III.14.

On remarque qu'en fixant les valeurs inférieur, cible et supérieur au départ on obtient une solution globale pour les trois facteurs de **0,5** en rapport de concentration, une densité de courant de **1,5 A/dm²** et une température de **50°C** où la microdureté théorique est de **HV = 225,45** avec une désirabilité de **d = 0,965**.

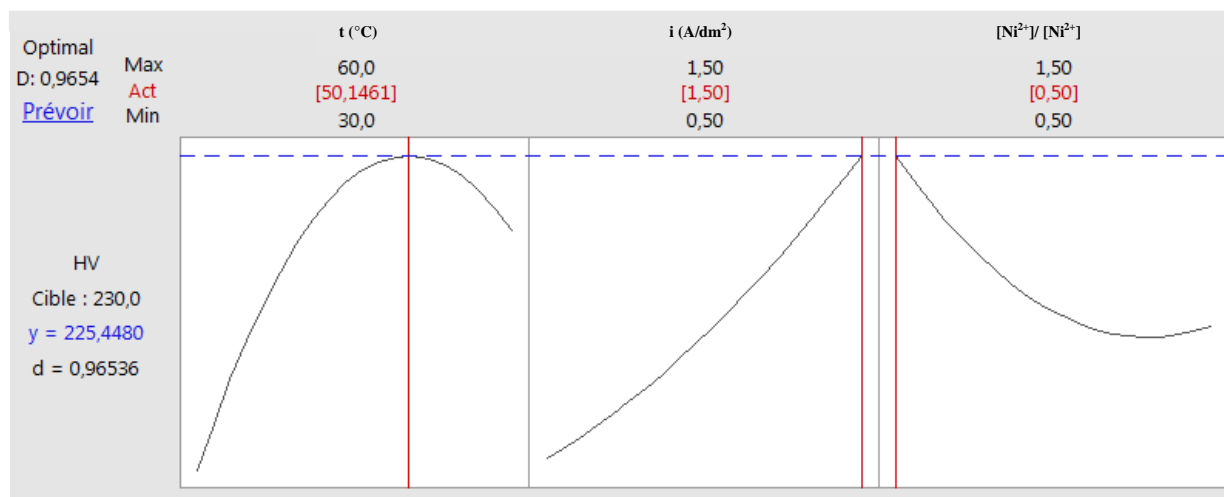


Figure III.12 : Diagramme d'optimisation pour le revêtement Zn-Ni.

III.2.1.2.7. Verification et Validation

Pour vérifier toutes les valeurs de l'optimisation ci-dessus obtenue par le

traitement statistique du modèle mathématique du processus de revêtement Zn-Ni, deux expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions optimales déterminées au paragraphe précédent.

La micro-dureté expérimentale obtenue a été de l'ordre de **221,78 HV**. Comparé à la valeur de **225,45 HV** obtenue lors de l'optimisation du modèle, l'on peut conclure que les deux valeurs sont très comparables, que le modèle est valide et qu'il peut donc bien représenter le processus de ce revêtement.

III.2.2. Caractérisations morphologique et compositionnelle

III.2.2.1. Microscopie électronique à balayage

La morphologie des revêtements obtenus en absence et en présence des additifs organiques est réalisée par microscopie électronique à balayage (figure III.13). Les images MEB montrent que la composition du bain influence la qualité du revêtement. En effet, en présence de citrate de sodium seulement (électrolyte $E_{ZnNi+CS}$), une surface non homogène a été obtenue. En revanche, les meilleurs revêtements sont obtenus avec l'électrolyte $E_{ZnNi+CS\ opt\ PM}$ dont la composition a été définie après application du plan de mélange. Les dépôts de Zn-Ni dans les conditions optimales de Box Behnken (électrolyte $E_{ZnNi+CS\ opt\ BOX}$) étaient uniformes, compacts et avec des grains fins et sans pores à la surface.

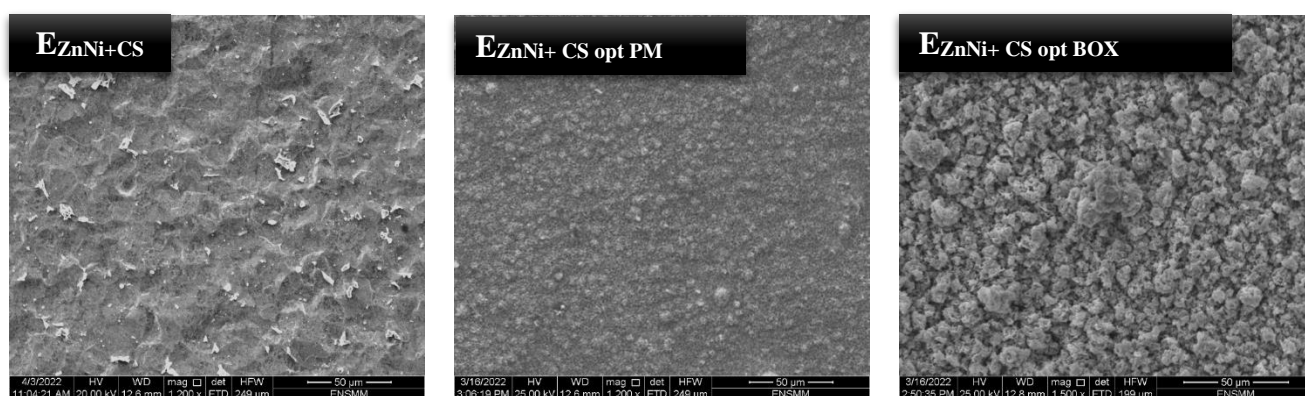


Figure III.13. Imagerie MEB de revêtements Zn-Ni obtenus par différents électrolytes ($\overline{50\ \mu\text{m}}$).

La mesure de la taille des grains a été effectuée à l'aide du logiciel *Image J* et les résultats sont résumés dans le tableau III.15. Il a été constaté que les grains sont de petite taille de l'ordre du micromètre. C'est l'électrolyte C qui forme des revêtements

de grains plus fins. En effet, ces revêtements présentent un aspect de surface lisse et brillante.

Tableau III.15. Valeurs de taille moyenne des particules des revêtements Zn-Ni élaborés à partir de différents électrolytes à base de citrate de sodium.

Electrolytes	E _{ZnNi+} CS	E _{ZnNi+} CS opt PM	E _{ZnNi+} CS opt BOX
Taille moyenne des particules (µm)	4,148	3,020	1,510

III.2.2.2. Spectroscopie à dispersion d'énergie (analyse EDS)

Le tableau III.16 regroupe les pourcentages massiques des différents éléments présents dans les revêtements obtenus avec les trois électrolytes testés. Le zinc est présent dans les revêtements formés avec des pourcentages très élevés (de 77 à 92 %), suivi par le nickel avec des pourcentages massiques allant de 6 à 8 %. Par contre, l'oxygène est présent dans ces dépôts avec un faible pourcentage. Ces résultats concordent avec ceux rapportés par BAI *et al.*(2017) [10] où les pourcentages massiques étaient de 80% pour le Zn et 10 à 12% pour le Ni.

Tableau III.16 : Analyses EDS des revêtements Zn-Ni élaborés à partir des électrolytes à base de citrate de sodium.

	E _{ZnNi+} CS	E _{ZnNi+} CS opt PM	E _{ZnNi+} CS opt BOX
Zn	87	77 %	92 %
Ni	6	8 %	6%
O	8	14 %	2%

III.2.3. Discussion

III.2.3.1. Composition du bain

D'une manière générale, la composition du bain a un effet sur la microdureté. Ceci est certainement dû à l'adsorption des additifs organiques et à leur pouvoir complexant. En effet, le citrate de sodium est connu par son pouvoir complexant. Cette constatation a été soulevée par Shams *et al.* (2018) [11] où ils ont découvert que la présence de citrate stabilise la formation du revêtement Zn-Ni. D'autre part, Feng *et al.* (2015)[12] ont constaté que l'ajout de citrate agit sur la morphologie et la taille des

grains effectivement ces derniers sont brillants et de taille moyenne de l'ordre de 1,5 à 4,2 μm .

Les additifs organiques utilisés dans cette étude (saccharine et 2-butène-1-4-diol) agissent sur la rugosité du revêtement Zn-Ni en empêchant la formation et la croissance de la structure nodulaire. Cette constatation a été également rapportée par Riastuti *et al* (2019) [13] et I. S. Othman *et al* (2020) [1].

La présence d'oxygène dans le dépôt est le résultat de la formation d'un précipité d'hydroxyde de zinc. Plus le pourcentage d'oxygène est élevé plus le pourcentage de zinc diminue. Autrement dit, la formation d'hydroxyde de zinc joue un rôle inhibiteur pour l'électrodéposition de zinc. Ce résultat est en accord avec celui de FJ. Fabri Miranda *et al* (1996) [5] et qui ont trouvé que l'incorporation d'oxygène dans les dépôts s'explique probablement par la formation d'une couche d'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

III.2.3.2. Optimisation des paramètres d'électrodéposition

Les résultats expérimentaux de la densité de courant suggèrent qu'à de faibles valeurs de cette dernière, un revêtement de microdureté élevée a été obtenu. Ce résultat est cohérent avec les recherches de Sachin *et al.* (2007) [14]. En effet, il a été constaté que le transfert de charge est facilement réalisé à des faibles densités de courant, ce qui donne un bon revêtement.

Aussi, la température joue un rôle important sur l'aspect des dépôts obtenus. En effet, l'augmentation de ce paramètre a un effet négatif sur la qualité et la morphologie du revêtement. Cette constatation est la même que celle de Lotfi *et al.*(2018)[15] qui ont constaté qu'une morphologie compacte et sans fissure a été obtenue à des températures comprises entre 30 et 40°C.

III.3. OPTIMISATION DES PARAMETRES D'ELECTRODEPOSITION D'ALLIAGE Zn-Ni DANS UN BAIN A BASE D'ACIDE BORIQUE. APPLICATION DES PLANS D'EXPERIENCES

Cette partie est consacrée à la planification de l'électrodéposition d'un codépôt Zn-Ni en présence de l'acide borique comme complexant.

Dans un premier lieu une application du plan de mélange a été examinée dont l'objectif est de trouver la meilleure composition chimique d'électrolyte.

Ensuite, une optimisation des paramètres physiques a été élaborée en appliquant le plan Box-Bhenken.

Cette optimisation sera terminée par une caractérisation des revêtements de Zn-Ni obtenus, la caractérisation est effectuée au moyen de la microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).

III.3.1. Plans d'expériences

III.3.1.1. Plan de mélange

La matrice des expériences appelée matrice axiale, est présentée dans le tableau III.18. Elle consiste en dix expériences réalisées dans les conditions suivantes : $T = 30^{\circ}\text{C}$, $i = 1 \text{ A/dm}^2$, $e = 15\mu\text{m}$ et temps = 52min. Les deux dernières colonnes représentent respectivement la réponse expérimentale et théorique. La réponse dans cette étude est la microdureté.

Tableau III.17. Matrice expérimentale selon le plan de mélange pour l'électrodéposition Zn-Ni.

Ordre Essai	OrdreStd	Acide borique (M)	Saccharine (g/L)	2butène1,4diol (g/L)	Microdureté expérimentale (HV)	Microdureté théorique (HV)
1	2	0,10	0,30	0,10	298,20	295,88
2	10	0,13	0,13	0,23	159,30	175,30
3	8	0,23	0,13	0,13	169,80	175,40
4	1	0,30	0,10	0,10	150,40	153,52
5	6	0,10	0,20	0,20	155,60	137,51
6	9	0,13	0,23	0,13	163,70	185,64
7	3	0,10	0,10	0,30	165,70	165,36
8	7	0,17	0,17	0,17	168,70	170,07
9	4	0,20	0,20	0,10	164,30	149,67
10	5	0,20	0,10	0,20	261,80	249,16

III.3.1.1.1. Graphique en plan simplex

La matrice axiale est représentée selon un graphe en plan simplex (figure III.14). Les dix points des expériences sont réalisées selon le plan de mélange. Les points sont répartis aux sommets, au milieu des arrêts et au milieu du triangle.

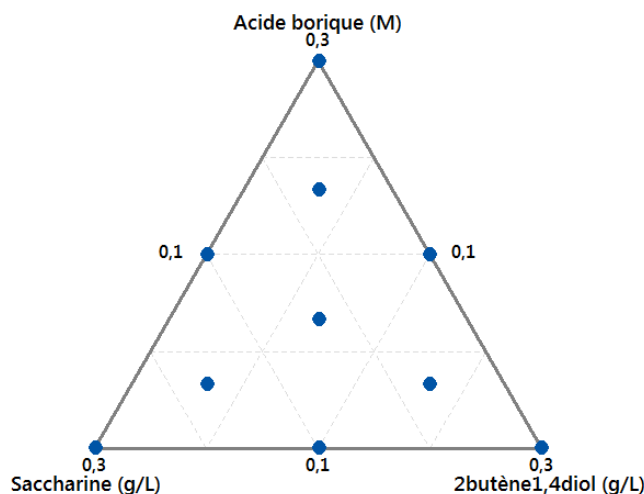


Figure III.14 : Tracé du simplexe pour le mélange d'acide borique, de saccharine et de 2-butène-1,4-diol.

III.3.1.1.2. Droite d' Henry

La droite de Henry est utilisée pour vérifier la normalité du modèle, car ce dernier peut être difficile à interpréter si la quantité de données n'est pas importante. On constate que les points tendent à former une ligne droite (figure III.15). . Autrement dit ; les erreurs des valeurs expérimentales et théoriques sont très minimales.

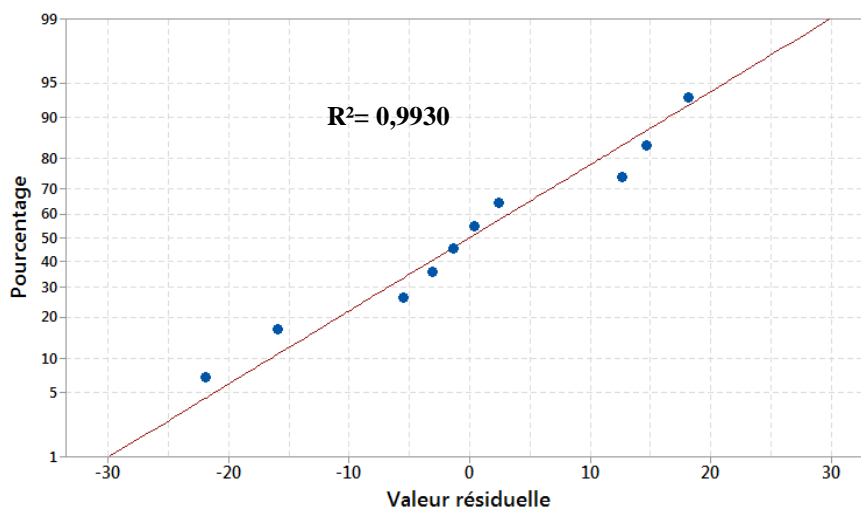


Figure III.15 : Droite de Henry pour le mélange d'acide borique, de saccharine et de 2-butène-1,4-diol.

III.3.1.1.3. Modèle mathématique

Le modèle mathématique codé correspondant à la réponse : microdureté du revêtement Zn-Ni est un modèle quadratique à trois composants avec un total de six coefficients pour une seule réponse selon l'eq III.5.

$$\begin{aligned}
 HV = & -150.89 \times [Boric\ acid] + 2389.11 \times [Saccharin] + 89.11 \\
 & \times [2butyne1.4diol - 7502.53] \times [Boric\ acid] \times [Saccharin] \\
 & + 8971.57 \times [Boric\ acid] \times [2butyne1.4diol] - 9310.71 \\
 & \times [Saccharin] \\
 & \times [2butyne1.4diol]
 \end{aligned}
 \tag{eq III.5}$$

III.3.1.1.4. Diagramme de Cox

La courbe ci-dessous consiste à présenter la variation de la réponse le long de chaque axe de Cox. Les différentes courbes sont reportées point par point à partir du modèle mathématique déterminé précédemment et à l'aide du logiciel MINITAB 19.

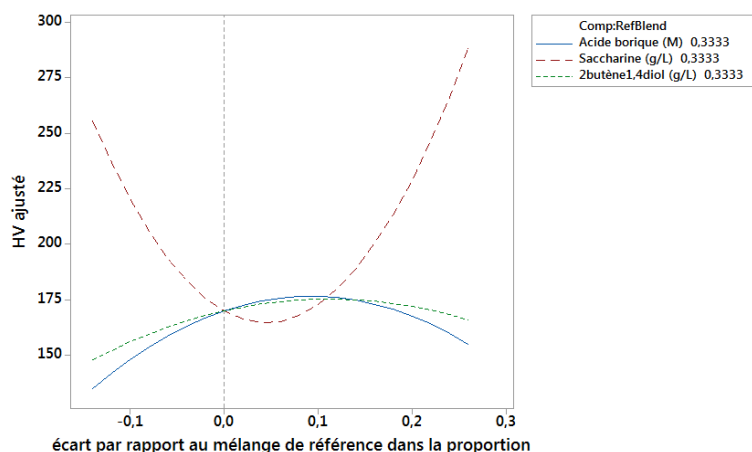


Figure III.16. Diagramme de Cox pour le mélange d'acide borique, de saccharine et de 2-butène-1,4-diol.

La figure III.16 illustre la variation de la microdureté le long des axes de Cox, à partir du centre de gravité du triangle pris comme mélange de référence. On constate que pour une composition égale des trois constituants, la microdureté diminue avec l'augmentation de la variation de la proportion de saccharine par rapport au mélange de référence. D'autre part, l'augmentation de l'acide borique et du 2-butène-1,4-diol indique une augmentation de la microdureté. Mais au-delà de la ligne de référence du mélange, on observe une diminution de la microdureté avec l'augmentation de l'acide

borique et du 2-butène-1,4-diol. Quant à la saccharine, on observe une relation proportionnelle avec la microdureté.

III.3.1.1.5. Méthodologie de la surface de réponse

La méthode du Simplex suppose que le système étudié peut être représenté sur une surface de réponse limitée dans un domaine expérimental spécifique.

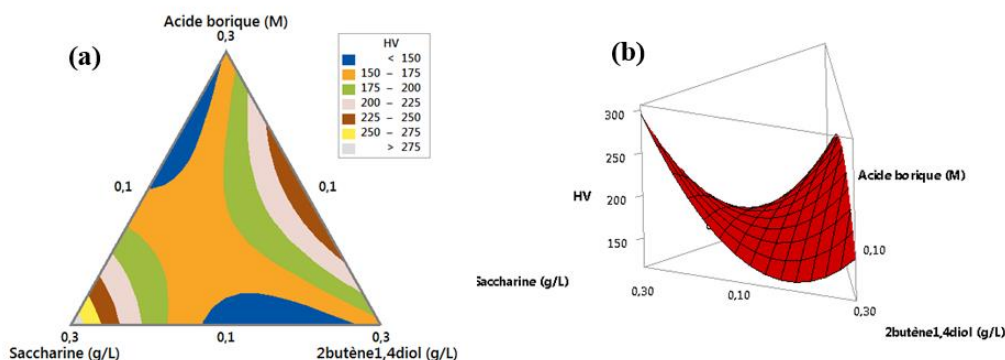


Figure III.17 : Surface de réponse (a) et surface contour (b) du mélange d'acide borique, de saccharine et de 2-butène-1,4-diol.

La figure III.17 a représenté le tracé de la surface de réponse et surface de contour et la microdureté en fonction des trois composants (acide borique, saccharine et 2-butène-1,4-diol). Le contour gris situé au niveau maximum pour la saccharine (0,3g/L), au niveau minimum pour l'acide borique et pour le 2-butène-1,4-diol représente la zone où une bonne microdureté ($HV > 275$) a été constatée.

La surface de réponse représentée par un polyèdre (figure III.17.b) est un triangle convexe. La microdureté constatée est bonne au sommet gauche du polyèdre ; Elle augmente avec l'augmentation de la saccharine et la diminution de l'acide borique et du 2-butène-1,4-diol.

III.3.1.1.6. Conditions optimales

Pour atteindre l'objectif principal de cette partie du travail et de trouver le mélange optimal combinant toutes les propriétés souhaitées, un traitement statistique du modèle mathématique obtenu à partir des résultats expérimentaux a été effectué. En effet, une contrainte a été imposée sur les facteurs sélectionnés. Le tableau III.18 résume les conditions optimales obtenues pour la composition testée.

Tableau III.18. Conditions optimales pour le mélange d'acide borique, de saccharine et de 2-butène-1,4-diol.

Composition optimale			Réponse	Réponse
Acide borique (M)	Saccharine (g/L)	2butène1,4diol (g/L)	théorique (HV)	expérimentale (HV)
0,1	0,3	0,1	295,88	298,20

III.3.1.2. Plan Box-Bhenken

Après avoir déterminé la bonne composition du mélange saccharine, acide borique et 2-butène-1,4-diol, une autre planification expérimentale a été réalisée dans le but d'améliorer la qualité des revêtements. Le dépôt a été effectué en appliquant la méthodologie de la surface de réponse où le plan de Box-Behnken a été utilisé. Pour cela, trois facteurs ont été choisis pour les faire varier ; la densité de courant (i), la température et le rapport $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$.

Tableau III.19. Matrice expérimentale selon Box-Behnken des revêtements Zn-Ni

Ordre Essai	Ordre Std	t (°C)	i (A/dm ²)	$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$	Microdureté Exp. (HV)	Microdureté théor.(HV)
1	14	45	1,0	1,0	163.40	163.03
2	12	45	1,5	1,5	115.30	125.40
3	1	30	0,5	1,0	304.00	298.48
4	9	45	0,5	0,5	253.60	243.50
5	13	45	1,0	1,0	162.80	163.03
6	5	30	1,0	0,5	179.20	194.83
7	11	45	0,5	1,5	162.80	168.85
8	6	60	1,0	0,5	149.80	150.33
9	7	30	1,0	1,5	184.20	183.68
10	10	45	1,5	0,5	108.80	102.75
11	2	60	0,5	1,0	160.40	169.98
12	4	60	1,5	1,0	141.5	147.025
13	15	45	1,0	1,0	162.9	163.033
14	3	30	1,5	1,0	146.8	137.225
15	8	60	1,0	1,5	125.1	109.475

III.3.1.2.1. Analyse de la variance

Le tableau III.21 de l'analyse de la variance appelée ANOVA montre qu'une bonne régression du modèle a été obtenue avec une valeur de $P = 0,002$. En outre, il a été constaté que les valeurs linéaires ($P = 0,001$) et les interactions ($P = 0,010$) étaient significatives.

En ce qui concerne les termes linéaires, la densité de courant s'avère un paramètre hautement significatif dans le processus d'électrodéposition avec une valeur P nulle. En outre, la température et le rapport $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ se sont également avérés être des facteurs significatifs avec des valeurs P de 0,002 et 0,049 respectivement.

Il existe également deux interactions significatives entre $t \times i$ et entre $i \times [\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ avec des valeurs P de 0,005 et 0,019 respectivement.

Tableau III.20. Résultats de l'ANOVA pour le cas des électrolytes à base d'acide borique

Source	DL	Valeur de p
Modèle	9	0,002
Linéaires	3	0,001
T (°C)	1	0,002
I (A/dm ²)	1	0,000
[Ni]/[Zn]	1	0,049
Carré	3	0,097
T (°C)*T (°C)	1	0,157
I (A/dm ²)*I (A/dm ²)	1	0,143
[Ni]/[Zn]*[Ni]/[Zn]	1	0,086
Interaction à 2 facteurs	3	0,010
T (°C)*I (A/dm ²)	1	0,005
T (°C)*[Ni]/[Zn]	1	0,344
I (A/dm ²)*[Ni]/[Zn]	1	0,019
Erreur	5	
Inadéquation de l'ajustement	3	0,000
Erreur pure	2	
Total	14	

III.3.1.2.2. Modèle mathématique

Le modèle mathématique est du second ordre. Il relie la microdureté aux différents facteurs, à leurs carrés et à leurs interactions. La régression de la réponse HV en unités codées en fonction de tous les termes est représentée par l'eq III.6. En unités non codées elle est donnée par l'eq III.7.

Équation de régression en unités codées :

$$\begin{aligned}
 HV = & 729 - 10.52 \times t - 499.6 \times i + 47.3 \times (Ni^{2+}/Zn^{2+}) + 0.0546 \times t \times t \\
 & + 51.4 \times i \times i - 63.0 \times (Ni^{2+}/Zn^{2+}) \times 4.610 \times t \times i - 0.990 \times t \\
 & \times (Ni^{2+}/Zn^{2+}) + 97.3 \times i \\
 & \times (Ni^{2+}/Zn^{2+})
 \end{aligned}
 \quad (\text{eq. III. 6})$$

Équation de régression en unités non codées :

$$\begin{aligned}
 HV = & 163.03 - 29.68 \times t - 46.05 \times i - 13.00 \times (Ni^{2+}/Zn^{2+}) + 12.30 \times t \\
 & \times t + 12.85 \times i \times i - 15.75 \times (Ni^{2+}/Zn^{2+}) + 34.58 \times t \times i \\
 & - 7.42 \times t \times (Ni^{2+}/Zn^{2+}) + 24.33 \times i \\
 & \times (Ni^{2+}/Zn^{2+})
 \end{aligned}
 \quad (\text{eq. III. 7})$$

III.3.1.2.3. Effets principaux

La figure III.18 montre que la température et la densité de courant ont un effet négatif sur l'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni. La microdureté diminue de 203,55 HV à 30°C à 144,2 HV à 60°C et de 220,2 HV à 0,5A/dm² à 128,1 HV à 1,5 A/dm². Pour le rapport de concentration [Ni²⁺]/[Zn²⁺] nous observons un niveau presque constant (de 172.85 à 177.4 HV) et ensuite une diminution de la microdureté jusqu'à une valeur de 146.85 HV à 1.5A/dm².

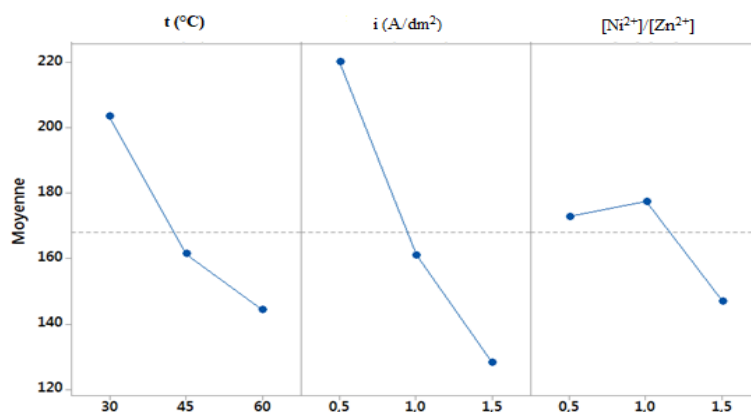


Figure III.18. Effets principaux des paramètres étudiés sur la microdureté des revêtements Zn-Ni cas des électrolytes à base d'acide borique.

III.3.1.2.4. Effet des interactions

a. Interaction t-i

- ❑ Une seule interaction forte a été trouvée entre la température et la densité de courant T-i. cette interaction se situe entre 45 et 60°C à 1,25A/dm².
- ❑ On a également trouvé une interaction faible entre 30 et 60°C au niveau maximum pour i (1,5A/dm²).

b. interaction t-[Ni²⁺]/[Zn²⁺]

- ❑ entre 30 et 45°C au niveau minimum pour le rapport de concentration [Ni²⁺]/[Zn²⁺] (0,5).

c. Interaction i-[Ni²⁺]/[Zn²⁺]

- ❑ entre 0,5 et 1 rapport de concentration à 60°C (figure III.19)

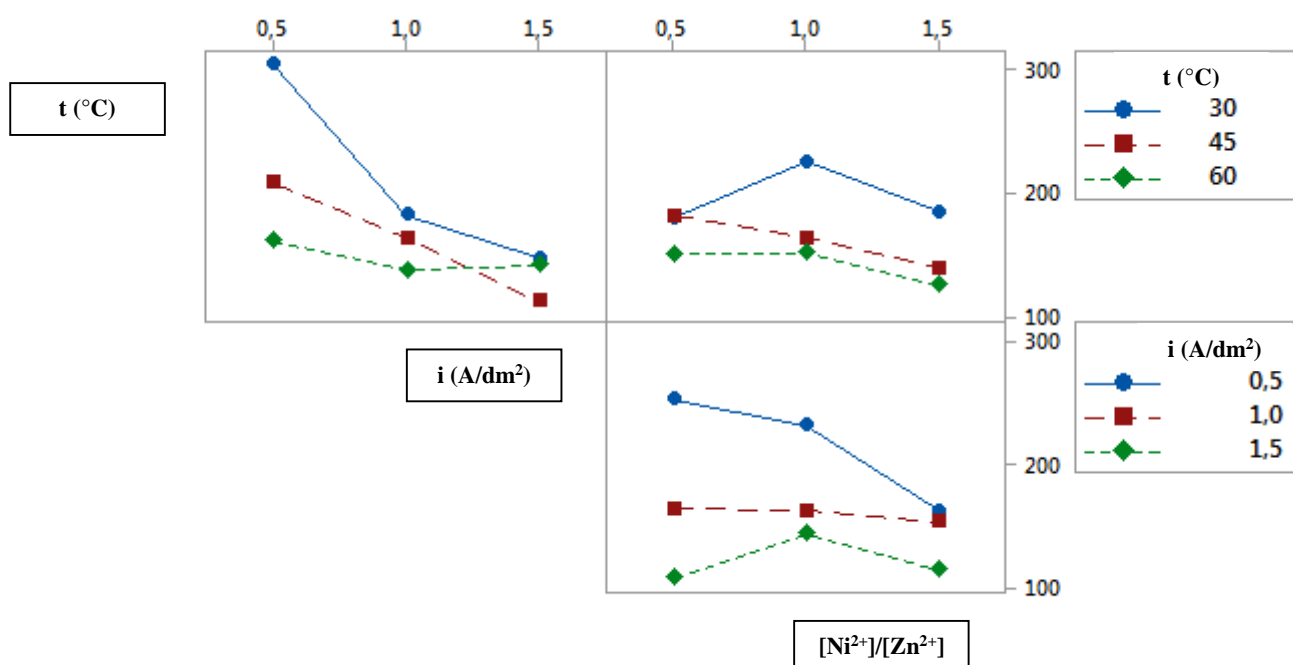


Figure III.19. Interactions entre les paramètres étudiés sur la microdureté des revêtements Zn-Ni des électrolytes à base d'acide borique.

III.3.1.2.5. Surfaces de réponse et de contour

Les surfaces de réponse et les surfaces de contour de la microdureté en fonction des facteurs tels que la température, la densité de courant et le rapport de concentration [Ni²⁺]/[Zn²⁺] ont été examinées.

Pour un niveau minimum de rapport [Ni²⁺]/[Zn²⁺] (0,5), la meilleure valeur de microdureté (>300HV) est obtenue avec les faibles valeurs de température et de densité

de courant. En outre, au-delà de ce rapport, une diminution de la microdureté est observée la surface de réponse est concave et inclinée.

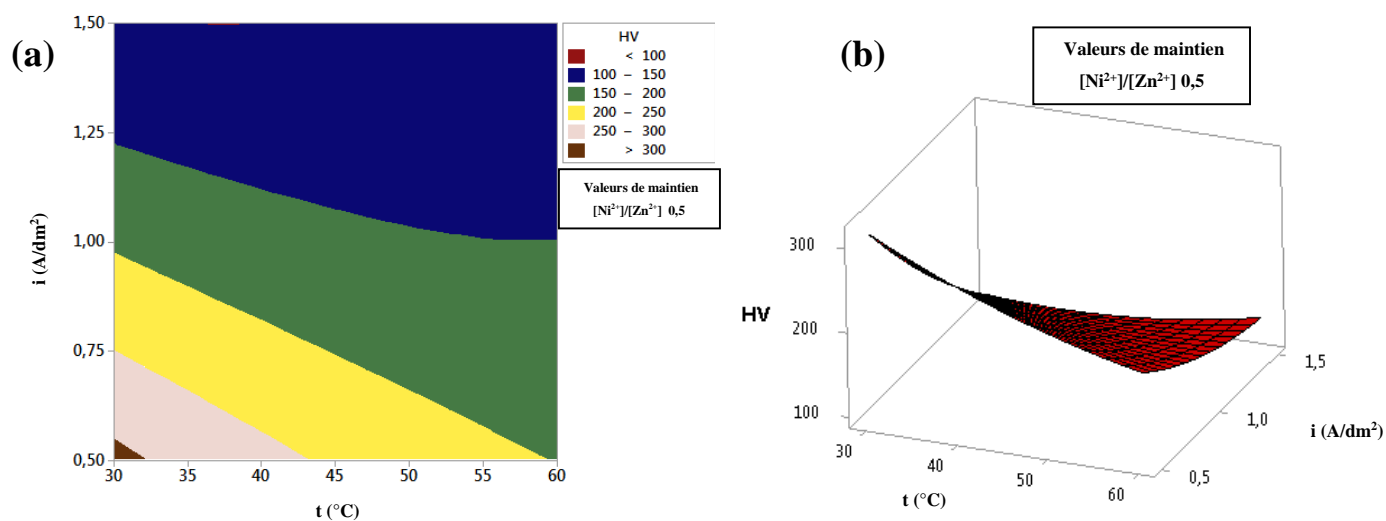


Figure III.20 : Surfaces de contour (a) et de réponse (b) de HV en fonction de t - i au niveau minimum du rapport $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$.

En fixant la densité de courant, on constate que la valeur minimale de la densité de courant donne la meilleure valeur de microdureté (>300 HV). La zone de bonne microdureté est située à un niveau minimum pour la température (30°C) et pour un rapport de concentration varié entre 0,5 et 1. La surface de réponse prend une forme convexe légèrement inclinée vers la gauche.

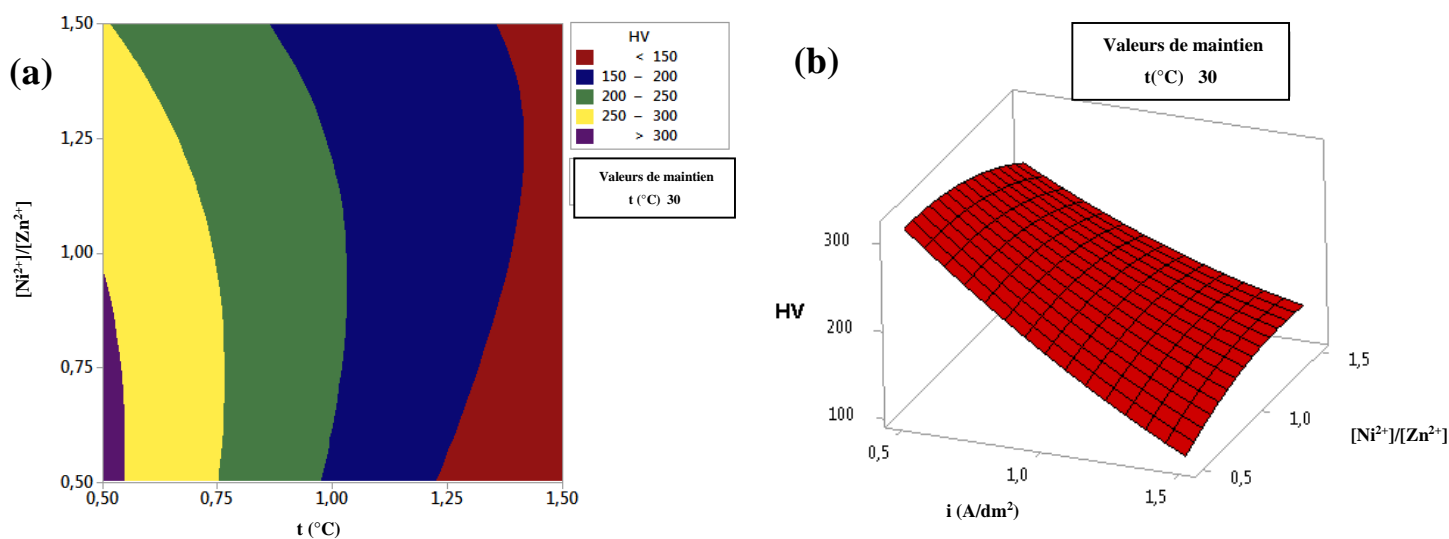


Figure III.21. Surfaces de contour (a) et de réponse (b) de HV en fonction de t - $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$.

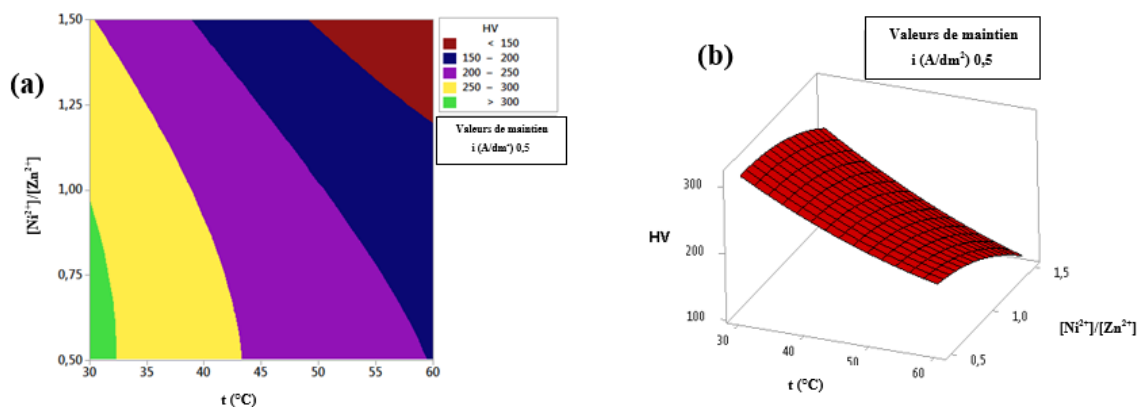


Figure III.22. Surfaces de contour (a) et de réponse (b) de HV en fonction de i - $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ au niveau minimum de températures.

En fixant la température, il a été observé que la valeur minimale de t donne la meilleure valeur de microdureté (300 HV). La zone de bonne microdureté est située à un niveau minimum pour la densité de courant ($0,5A/dm^2$) et dans un rapport de concentration de 0,5-1 HV. La surface de réponse est convexe et légèrement inclinée vers la gauche.

III.3.1.2.6. Optimisation

Afin de trouver les conditions opératoires optimales pour un meilleur revêtement de l'alliage Zn-Ni, une optimisation a été réalisée. En effet, une contrainte a été imposée sur les facteurs sélectionnés. La figure III.23 résume les conditions optimales obtenues.

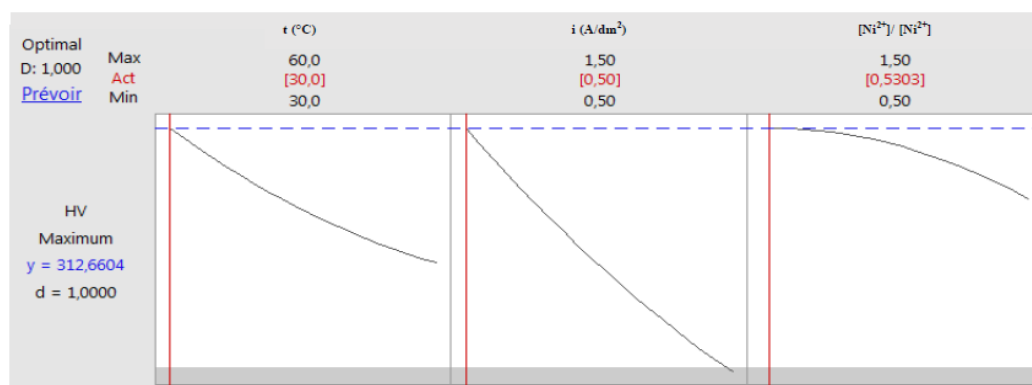


Figure III.23. Graphique d'optimisation de l'alliage Zn-Ni.

Après plusieurs optimisations, la meilleure est donnée dans la figure III.23. Les résultats montrent les valeurs optimales pour chaque facteur et la valeur optimale de la microdureté théorique.

Les conditions optimales sont les suivantes :

$T = 30^{\circ}\text{C}$; $i = 0.5\text{A/dm}^2$ et $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}] = 0.53$ pour une réponse théorique = 312.66 HV.

III.3.2. Caractérisation de la morphologie et de la composition des couches minces

III.3.2.1. Microscopie électronique à balayage

La morphologie des revêtements obtenus en absence et en présence des additifs dans l'électrolyte a été réalisée par microscopie électronique à balayage (figure III.24). Les images MEB montrent que la composition du bain influence la qualité du revêtement. En effet, en présence d'acide borique uniquement ($\text{E}_{\text{ZnNi+ AB}}$), une surface non homogène a été obtenue. En revanche, le revêtement s'est avéré plus homogène ($\text{E}_{\text{ZnNi+ AB opt PM}}$) par rapport au bain A en appliquant un plan de mélange.

Les dépôts de Zn-Ni dans les conditions optimales de Box Behnken ($\text{E}_{\text{ZnNi+ AB opt BOX}}$) étaient uniformes, compacts et à grains fins et sans pores à la surface.

La mesure de la taille des grains a été effectuée à l'aide du logiciel Image-J et les résultats sont résumés dans le tableau III.21. Il a été constaté que les grains sont de petite taille, de l'ordre du micromètre, et que le bain C' présente la taille la plus fine.

Par conséquent, on peut dire que le film mince obtenu avec l'électrolyte $\text{E}_{\text{ZnNi+ AB opt BOX}}$ est de qualité lisse et brillante.

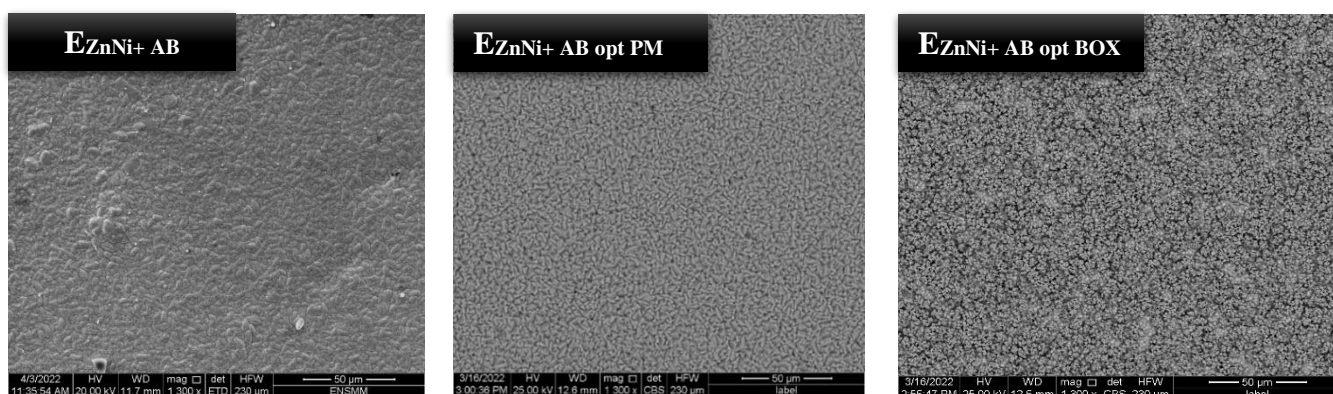


Figure III.24. Images au microscope électronique à balayage de revêtement Zn-Ni obtenus dans différents bains ($\overline{50\ \mu\text{m}}$).

Tableau III.21. Valeurs de la taille des particules pour les différents électrolytes

Electrolytes	$\text{E}_{\text{ZnNi+ AB}}$	$\text{E}_{\text{ZnNi+ AB opt PM}}$	$\text{E}_{\text{ZnNi+ AB opt BOX}}$
Taille moyenne des particules (μm)	4,148	3,020	1,510

III.3.2.2. Spectroscopie à dispersion d'énergie EDS

Le tableau III.22 regroupe les pourcentages massiques des différents éléments présents dans les revêtements formés dans les trois électrolytes testés. On a constaté que le zinc est présent dans les revêtements formés avec des pourcentages très élevés (de 83 à 90%), suivi par le nickel avec des pourcentages massiques compris entre 6 et 13%. L'oxygène est présent dans ces dépôts avec un faible pourcentage (3%). Cette constatation a été trouvée dans les travaux de W. Tian *et al.* (2009) [16].

Tableau III.22. Analyses EDS des revêtements obtenus par les différents bains

	$E_{ZnNi+ AB}$	$E_{ZnNi+ AB opt PM}$	$E_{ZnNi+ AB opt BOX}$
Zn (%)	87	90	83
Ni (%)	6	7	13
O (%)	8	3	3

III.3.3. Discussion

III.3.3.1. Composition du électrolyte

Il a été constaté que l'acide borique a un effet significatif sur le dépôt électrochimique de couches minces d'alliage de zinc-nickel surtout à faible concentration. Ce résultat est en accord avec celle de Sachin *et al.* (2007)[14], où la présence d'acide borique favorise le dépôt de Zn et empêche le dépôt de nickel. Dans le même sens, on retrouve les résultats de Y. Tsuru *et al.*(2002) [17] qui interprètent l'effet de l'acide borique sur la qualité de l'alliage Zn-Ni formé par l'augmentation significative de la contrainte interne dans le film de nickel.

De même, Lotfi *et al.*(2018) [15] ont rapporté que l'acide borique forme un complexe stable avec Ni^{2+} et agit comme un catalyseur homogène ou il s'absorbe sur la surface de l'électrode.

Des effets similaires de l'acide borique ont été observés par Shivakumara *et al.*(2007) [18] lors du dépôt d'alliages zinc-nickel dans des bains sulfaté. Il a été également indiqué que l'acide borique agit sur la croissance cristalline, l'arrangement uniforme des cristaux et l'affinement de la taille des cristaux.

L'ajout de saccharine au bain d'électrodéposition réduit la taille des grains. La même observation a été faite par Intan Sharhida Othman *et al.*(2020) [1].

Selon Riastuti *et al* (2019) [13], la saccharine bloque la surface des substrats par la formation de composés complexes qui augmentent effectivement la fréquence de nucléation mais diminuent la diffusion des ions absorbés à la surface de la cathode. La qualité des revêtements étant très importante dans l'industrie de la galvanoplastie, l'utilisation d'agents de nivellement et d'affinage des grains est très importante. Les agents couramment utilisés sont le 2-butène-1,4-diol avec la saccharine en raison de son fort effet inhibiteur sur la réduction des ions métalliques du groupe du fer [19].

III.3.3.2. Optimisation des paramètres d'électrodéposition

Les résultats expérimentaux de la densité de courant suggèrent qu'à de faibles valeurs de densité de courant, un revêtement de microdureté élevée a été obtenu. Ce résultat est cohérent avec les recherches de Sachin *et al* (2007) [14]. En effet, il a été constaté que le transfert de charge est facilement réalisé à de faibles densités de courant, ce qui permet d'obtenir un revêtement de qualité.

Il a été constaté aussi que la température joue un rôle important dans la composition chimique et l'aspect des dépôts obtenus. En effet, l'augmentation de ce paramètre a un effet négatif sur la qualité et la morphologie du revêtement. Ce constat est le même que celui de Lotfi *et al.*(2018) [15] où une morphologie compacte et non fissurante a été obtenue à des températures comprises entre 30 et 40°C.

III.4. ETUDE DE L'ELECTROLYTE SULFATE OPTIMAL

Les essais préliminaires effectués précédemment et l'optimisation par les plans de mélange et de Box Behnken ont permis de dégager l'électrolyte sulfate de base optimal (EBOPT) dont la composition est la suivante : 0,2 M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,1M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,4M Na_2SO_4 + 0,01 M H_2SO_4 + 0,1M H_3BO_3 .

Ces deux optimisations ont permis aussi de déterminer aussi les concentrations des additives organiques : 0,3 g/L $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$; 0,1 g/L $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$; ainsi que les paramètres optimaux : $i=0,5 \text{ A/dm}^2$ et $T=30^\circ\text{C}$.

Cet électrolyte permet d'électrodéposer des revêtements Zn-Ni de faible rugosité (0,020 μm) à 13% de Ni et avec une microdureté, assez élevée, de l'ordre de 312,30 HV.

Afin de cerner l'effet des additifs et le comportement des revêtements élaborés vis-à-vis de la corrosion, une étude de caractérisations électrochimique et physique est réalisée.

III.4.1. Voltamétrie cyclique

III.4.1.1. Effet de saccharine et 2-butène-1,4-diol

L'effet des additifs SA et BD sur le processus d'électrodépositions d'alliage Zn-Ni est élaboré par la voltamétrie cyclique dans l'intervalle des potentiels de +0,6 à -1,8 V/(Ag/AgI,KCl). les courbes CV portées sur la Figure III.23 sont tracées à partir des électrolytes du tableau III.1 à une vitesse de balayage 5 mV/s et sous une température de 30°C.

Tableau III.23. Composition d'électrolytes et conditions optimales

Electrolyte	Composition	Conditions optimales
1 (EBOPT)	0,2 M ZnSO ₄ .7H ₂ O; 0,1 M NiSO ₄ .6H ₂ O; 0,4 M Na ₂ SO ₄ ; 0,01 M H ₂ SO ₄ ; 0,1M H ₃ BO ₃ .	T = 30°C i = 0,5 A/dm ²
2	Electrolyte 1+ 0,3 g/L C ₇ H ₅ NO ₃ S.	
3	electrolyte 1+ 0,1 g/L C ₄ H ₈ O ₂ .	
4	Electrolyte 1+ 0,3 g/L C ₇ H ₅ NO ₃ S + 0,1 g/L C ₄ H ₈ O ₂	

Comme, le tracé est effectué à partir du potentiel à circuit ouvert (OCP) en direction des valeurs de potentiels les plus électronégatives, sur l'électrode d'acier se forme le revêtement de Zn-Ni suite au processus d'électrodéposition.

Dans la zone cathodique (Figure III.25) qui commence à partir du potentiel de -1,0 V, un palier bien défini est observé au potentiel -1,3V (en présence du BD), attestant le début électrodéposition des ions Zn²⁺, suivi d'une chute du courant assez importante correspondant à la réaction dégagement d'hydrogène.

Dans la zone anodique pour la dissolution des revêtements élaborés on trouve trois pic anodique situés à -0,7 V ; -0,5 V et -0,1 V et qui pourrait être attribués à la dissolution de Zn, Ni et le Zn dans la phase γ -Ni₂Zn₁₁ respectivement [20].

Lors de balayage aller en présence des additifs organiques la saccharine (SA) et le 2-butène-1,4-diol (BD) on observe que les densités de courant enregistré sont élevées par rapport au densité de courant au balayage retour. Aussi, on remarque que la saccharine (électrolyte 2) inhibe le processus d'électrodéposition d'alliage Zn-Ni

que le BD (électrolyte 3) mais un effet de synergie est observé lorsque les deux additifs sont rajoutés ensemble (électrolyte 4).

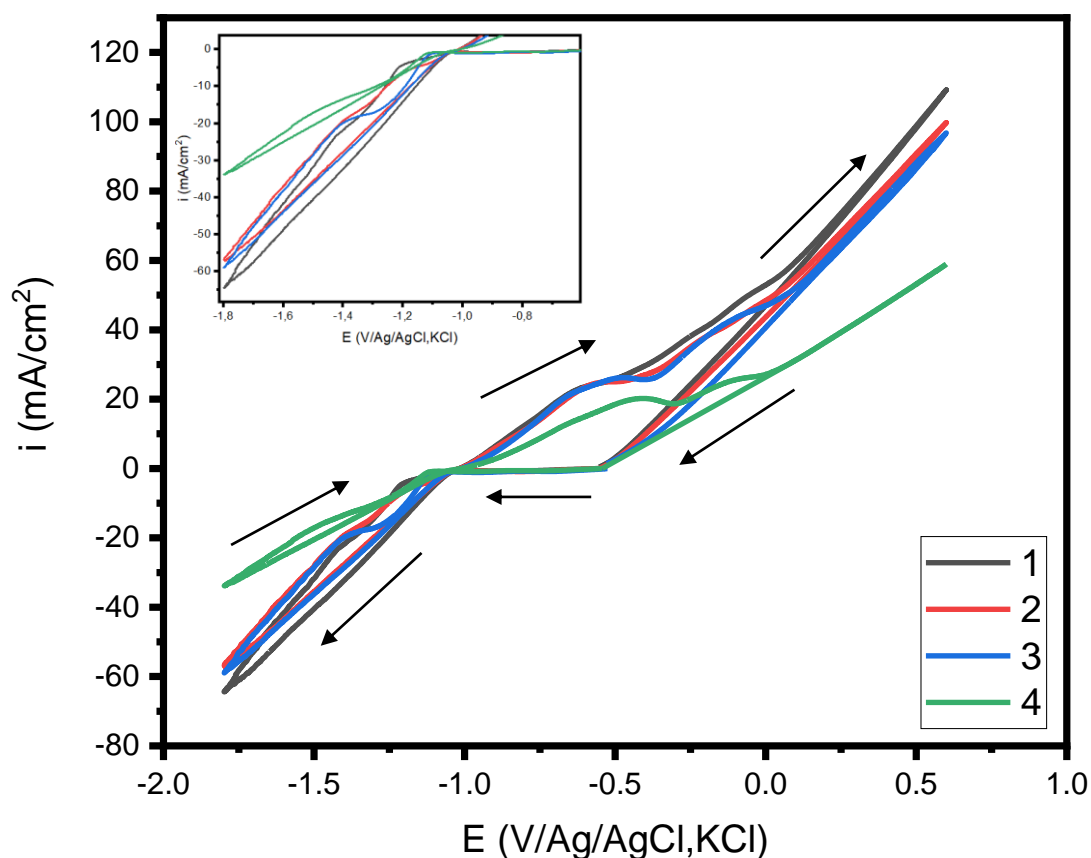


Figure III.25. Voltampérogrammes d'alliage Zn-Ni à partir des électrolytes : **1-** EBOPT (0,2 M $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ + 0,1M $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ + 0,4M Na_2SO_4 + 0,01 M H_2SO_4 + 0,1M H_3BO_3), **2-** EBOPT+0,3 g/L Saccharine, **3-** EBOPT+0,1 g/L 2-butène-1,4-diol, **4-** EBOPT+0,3 g/L Saccharine + 0,1 g/L 2-butène-1,4-diol à $T = 30^\circ C$ et $i = 0,5 A/dm^2$.

Cette constatation peut-être expliquée par l'adsorption des additifs organiques (SA et BD) sur la surface de l'électrode ce qui freine la formation des revêtements. Aussi, d'autres chercheurs [21] trouvent qu'en présence des additifs organiques le revêtement d'alliage Zn-Ni déposés exhibent une meilleure résistance à la dissolution anodique, ce qui indique que les performances vis-à-vis de la corrosion sont nettement supérieures à celles des revêtements de Zn ou de Ni.

III.4.1.2. Effet de vitesse de balayage

La figure III.26 présente les voltampérogrammes cycliques obtenus à différentes vitesses de balayage (5- 50 mV/s) lors de l'électrodéposition de l'alliage

Zn-Ni à partir de l'électrolyte 4 sous les conditions optimales déterminées précédemment : $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 0,2 \text{ M}$; $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,1 \text{ M}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,4 \text{ M}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,01 \text{ M}$; $\text{H}_3\text{BO}_3 = 0,1 \text{ M}$; $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S} = 0,3 \text{ g/L}$; $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = 0,1 \text{ g/L}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $i = 0,5 \text{ A/dm}^2$.

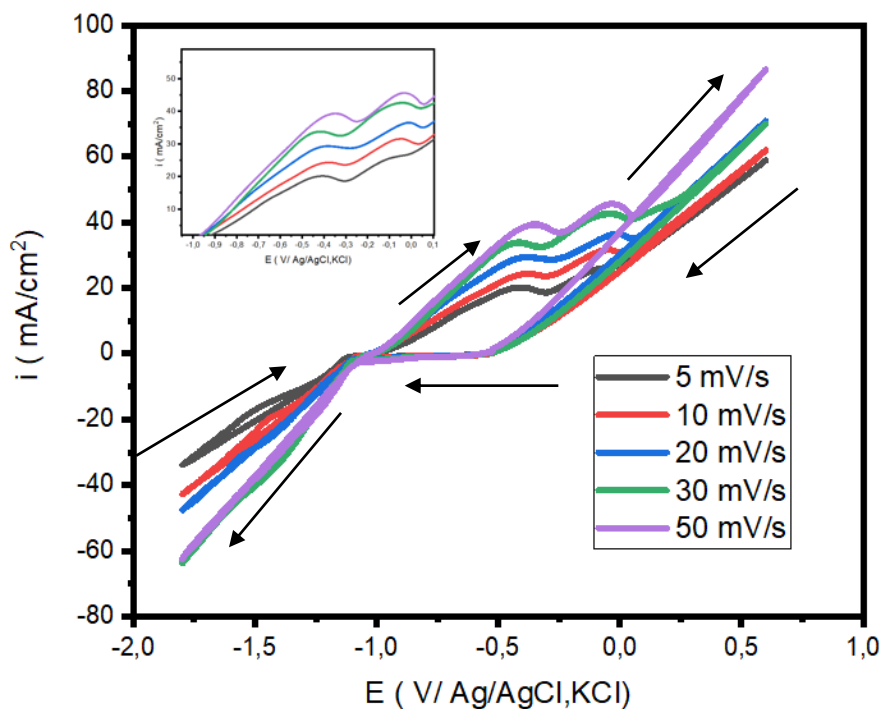


Figure III.26 : Voltampérogrammes d'alliage Zn-Ni à partir d'électrolyte 4-EBOPT+0,3 g/L Saccharine + 0,1 g/L 2-butène-1,4-diol à différentes vitesses de balayage avec $i=0,5 \text{ A/dm}^2$, $T = 30^\circ\text{C}$.

D'après les voltampérogrammes cycliques l'augmentation de la vitesse de balayage influe sur la cinétique de l'électrodéposition du fait que les pics de réductions sont déplacés vers des valeurs de potentiels plus négatives.

De même pour la partie anodique où les pics d'oxydation sont décalés vers les valeurs les plus positives.

D'après la courbe (figure III.26) la variation de l'intensité du pic cathodique i_p en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage $v^{1/2}$ est linéaire, ce qui indique que le processus de d'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni est contrôlé par la diffusion [22,23].

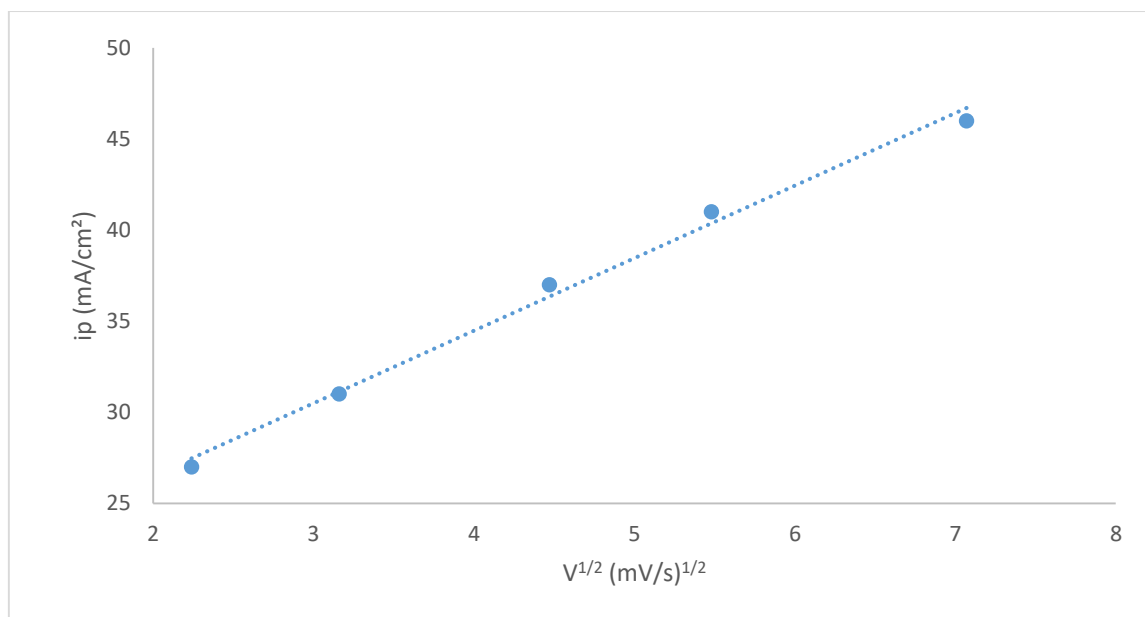


Figure III.27. Évolution de l'intensité des pics cathodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

III.4.2. Diffraction des rayons X

La structure cristallographique des revêtements d'alliage Zn-Ni a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (DRX) Bucker D8 ADVANCE avec un rayonnement Cu α et un filtre de nickel ($\lambda = 0,150595$ nm).

Les différents revêtements 1, 2, 3 et 4 de Zn-Ni analysés sont élaborés à partir de l'électrolyte 1, 2, 3 et 4 respectivement.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (figure III.28) montreront les intensités des pics dominants qui illustrent l'information sur le nombre de phases cristallines et leurs orientations ainsi que les proportions relatives des revêtements Zn-Ni obtenus dans différents électrolytes. Tout d'abord, les pics dominants correspondant à Zn(101) et γ -Ni₂Zn₁₁(330) situés à 2θ égale 43° . Les autres pics Zn de structure η : Zn(002), Zn(100) et Zn(013) sont situés à 36° , 38° et 70° respectivement.

Enfin, les pics situés à 54° et 72° marquent la présence de Ni(012) ; tandis qu'à 71° c'est la phase γ -Ni₂Zn₁₁ qui possède une structure cubique à face centrée (cfc)[24]. L'intensité du pic de Ni relativement petite confirme bien que l'alliage Zn-Ni est de faible teneur en Ni.

D'après les intensités des pics, la nature des additifs organiques influent sur les phases et leurs orientations.

La SA et le BD ont partiquement le même effet sur la composition et la structure des revêtements Zn-Ni.

Du fait que les additifs organiques sont presque les mêmes (dépôts 2 et 3) la présence du BD et de la SA dans l'électrolyte 4 favorise principalement l'orientation Zn (101) et provoque la diminution de la teneur pour la phase γ -Ni₂Zn₁₁(330). Par contre, le mélange favorise des teneurs plus élevées des phases Ni(012) et γ -Ni₂Zn₁₁(631).

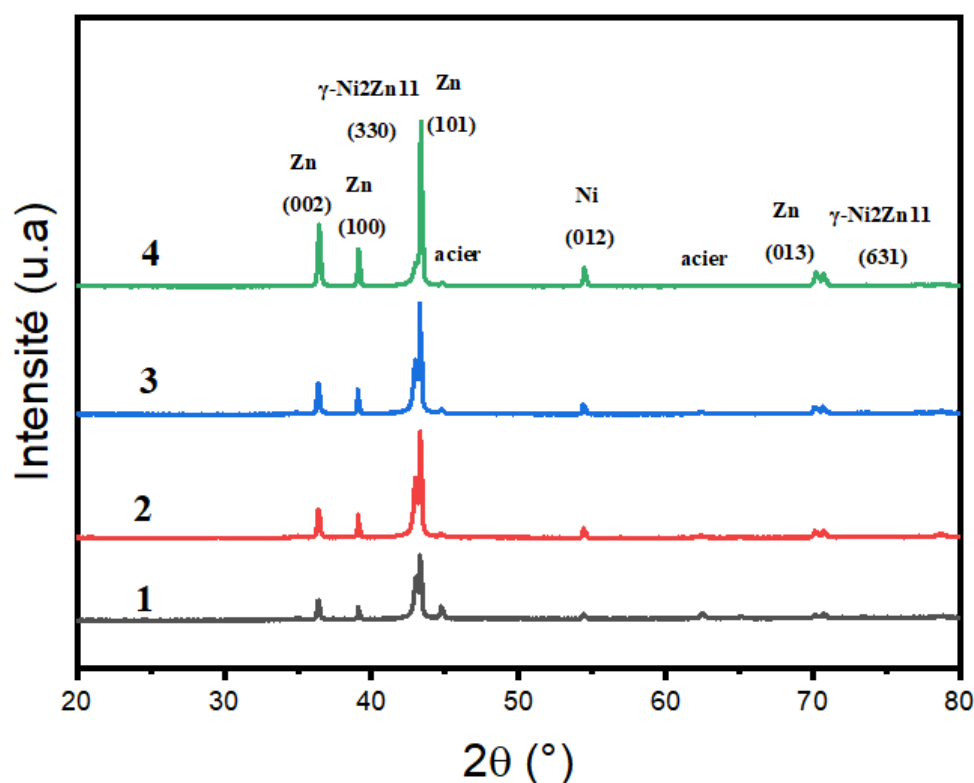


Figure III.28. Diagrammes de diffraction des rayons X des revêtements Zn-Ni élaborés à partir des électrolytes : **1-** EBOPT (0,2 M ZnSO₄.7H₂O + 0,1M NiSO₄.6H₂O + 0,4M Na₂SO₄+ 0,01 M H₂SO₄ + 0,1M H₃BO₃), **2-**EBOPT+0,3 g/L Saccharine, **3-** EBOPT+0,1 g/L 2-butène1,4-diol, **4-** EBOPT+0,3 g/L Saccharine + 0,1 g/L 2-butène-1,4-diol à T = 30°C et i= 0,5 A/dm².

La taille moyenne des cristallites (D) est calculée à partir de l'équation de Debye-Scherrer [25].

Le tableau III.24 regroupe les valeurs de la taille des cristallites.

Tableau III.24 : Évolution de la taille des cristallites Zn-Ni des différentes revêtements.

Revêtements	2theta [°]	β (°)	D (nm)
1	43,03	0,45	17,26
	70,90	0,23	31,09
2	42,99	0,35	22,18
	70,69	0,19	40,95
3	42,99	0,25	31,09
	70,69	0,19	22,18
4	43,03	0,23	31,09
	70,90	0,16	48,58

D'après les résultats notés dans le tableau III.24, la taille des cristallites variée entre 17,26 et 48,58 nm et elle augmente avec la présence des additifs organiques.

III.4.3. Etude de corrosion des revêtements Zn-Ni optimisés

III.4.3.1. Evolution du potentiel à circuit ouvert

Le potentiel à circuit ouvert des revêtements immergés dans une solution de NaCl à 3,5% est mesuré pendant 30 minutes c'est-à-dire jusqu'à la stabilité de sa valeurs.

La figure III.28 illustre l'évolution du potentiel de circuit ouvert de l'acier ordinaire revêtu en alliage Zn-Ni au cours de temps. Les courbes montrent que l'ajout des additifs organiques déplace le potentiel du circuit ouvert vers les valeurs plus électropositifs (anodiques), c'est-à-dire vers la région des potentiels plus proche du potentiel de corrosion de Ni. Ceci est pourrait être dû à l'augmentation de la teneur en Ni sous forme de Ni (012) et $\gamma\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$ (631) dans le dépôt. Ce résultat est confirmé précédemment.

l'analyse EDS où la teneur de Ni augmente avec la présence des additifs organiques. En effet, on trouve 6% pour le revêtement 1 et 2, 11% pour le revêtement 3 et 13% pour le revêtement 4.

Le potentiel de corrosion E_{corr} du dépôt 1 est proche de celui du Zn ce qui indique que cet alliage est riche en Zn [26].

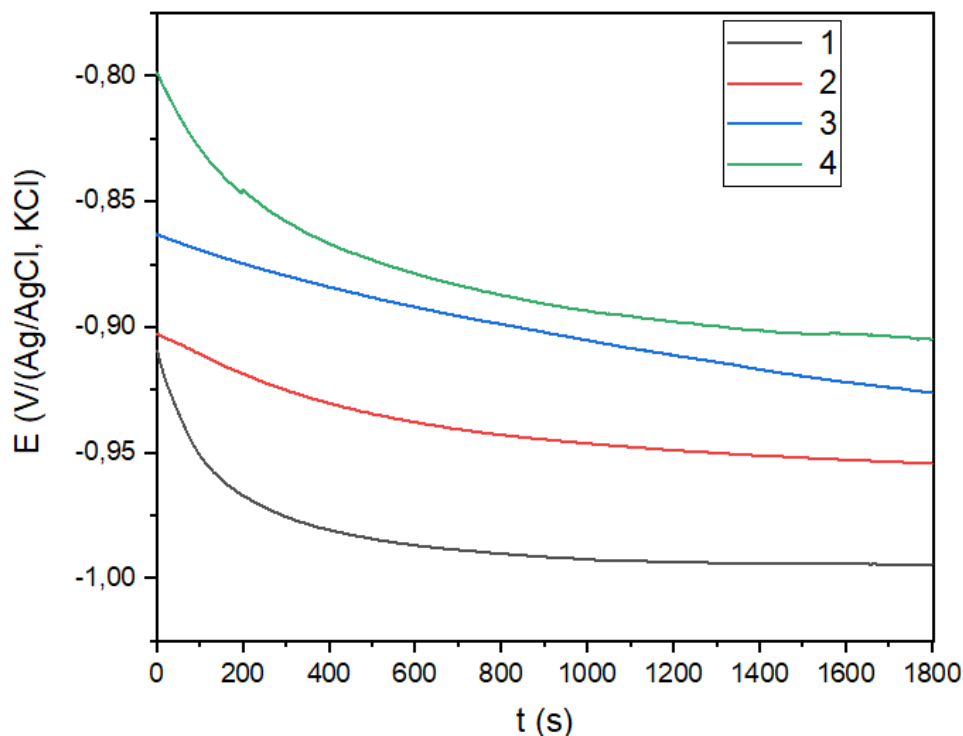


Figure III.29. Evolution du potentiel de corrosion des revêtements Zn-Ni élaboré à partir des électrolytes : **1-** EBOPT (0,2 M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,1M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,4M Na_2SO_4 + 0,01 M H_2SO_4 + 0,1M H_3BO_3), **2-**EBOPT+0,3 g/L Saccharine, **3-** EBOPT+0,1 g/L 2-butène-1,4-diol, **4-** EBOPT+0,3 g/L Saccharine + 0,1 g/L 2-butène-1,4-diol dans une solution NaCl 3,5 %.après 30 min d'immersion.

III.4.3.2. Courbes de polarisation

Pour vérifier la résistance à la corrosion des dépôts d'alliages Zn-Ni élaborés, des courbes de polarisation en régime potentiodynamique ont été enregistrées à une vitesse de balayage de 0,5 mV/s.

D'après la figure III.30, le potentiel de corrosion se déplace de -1001,883 mV (électrolyte 1) à -940,802 mV (électrolyte 4). C'est-à-dire vers des valeurs de potentiel le plus positifs. Ceci confirme les résultats obtenus précédemment en mesurant le potentiel à circuit ouvert (figure III.29), où la cause principale est l'augmentation de la teneur en Ni.

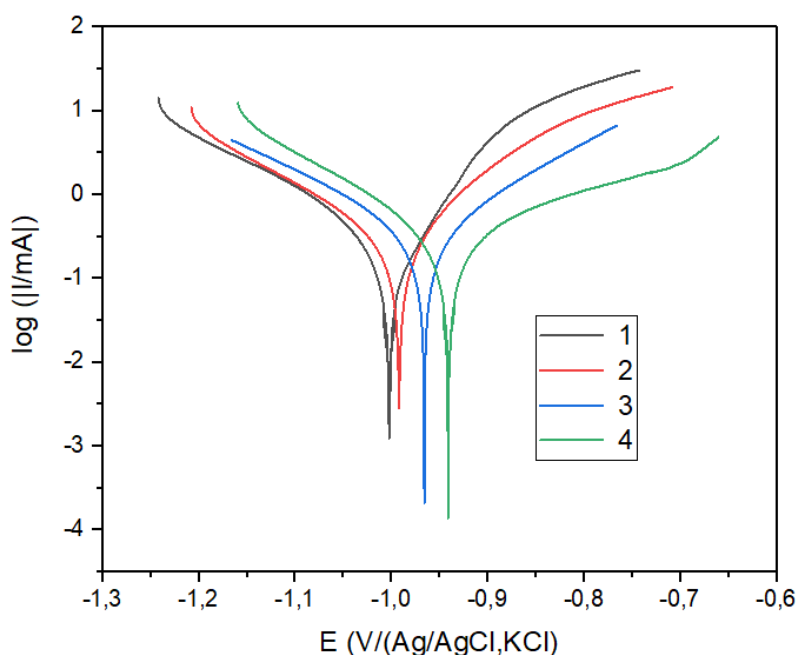


Figure III.30. Courbes de polarisation pour les revêtements Zn-Ni élaborés à partir des électrolytes : **1-** EBOPT (0,2 M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,1M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,4M Na_2SO_4 + 0,01 M H_2SO_4 + 0,1M H_3BO_3), **2-**EBOPT+0,3 g/L Saccharine, **3-** EBOPT+0,1 g/L 2-butène-1,4-diol, **4-** EBOPT+0,3 g/L Saccharine + 0,1 g/L 2-butène-1,4-diol immergés pendant 30 min dans une solution NaCl 3,5 %.

Les caractéristiques électrochimiques (i_{corr} et E_{corr}) regroupés dans le tableau III.25, montrent que les revêtements élaborés en présence de SA et du BD sont les plus résistants à la corrosion. Ainsi, nous pouvons exclure le pouvoir inhibiteur de ces deux additifs au profit de la formation des revêtement à structure différente de celle des sans additifs. En effet, la teneur en Ni et la phase à base de ce métal ($\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$) sont certainement la cause principal du pouvoir anticorrosif de ces revêtements. La résistance à la polarisation (R_p) augmente avec l'ajout des additifs.

Tableau III.25. Paramètres électrochimiques des dépôts Zn-Ni calculées à partir de courbes Tafel.

revêtements	E_{corr} (mV/(Ag/AgCl))	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mpy/ cm^2)	R_p (Ohm/cm^2)
1	-1 001,883	406,964	380,865	92,3
2	-991,714	393,203	367,987	98,1
3	-965,521	353,011	330,372	112
4	-940,802	222,219	207,968	119

III.4.3.3. Spectroscopie d'impédances électrochimiques

Les mesures EIS ont été réalisées dans une solution de NaCl à 3,5 % pour évaluer la résistance à la corrosion pour les revêtements de Zn-Ni électrodéposés dans les électrolytes à base d'acide borique. Le diagramme de Nyquist est présenté par la figure III.31, où le circuit équivalent c'est avec un simple circuit formé d'une résistance de polarisation en parallèle avec une capacité de la double couche électronique [27-30]. Les revêtements obtenus en présence de SA et du BD présentent le demi-cercle le plus grand. Donc, il s'agit de la résistance de polarisation la plus grande qui correspond au densité du courant de corrosion le plus faible. Ce résultat est conforme avec les conclusions tirées précédemment.

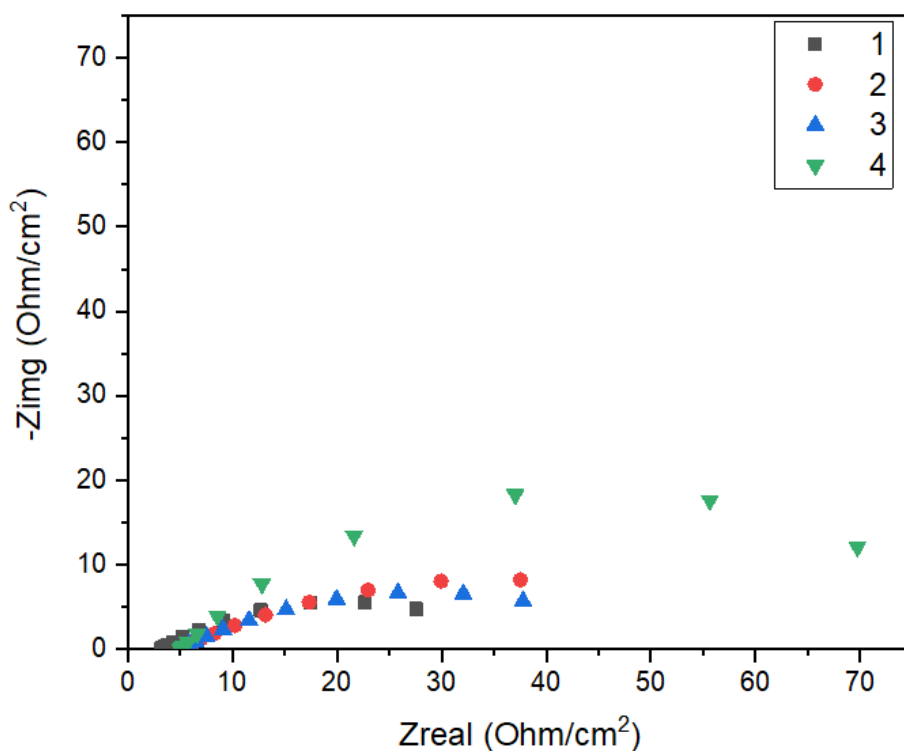


Figure III.31. Diagrammes de Nyquist des revêtements Zn-Ni élaboré à partir des électrolytes : **1-** EBOPT (0,2 M ZnSO₄.7H₂O + 0,1M NiSO₄.6H₂O + 0,4M Na₂SO₄+ 0,01 M H₂SO₄ + 0,1M H₃BO₃), **2-**EBOPT+0,3 g/L Saccharine, **3-** EBOPT+0,1 g/L 2-butène-1,4-diol, **4-** EBOPT+0,3 g/L Saccharine + 0,1 g/L 2-butène-1,4-diol dans une solution NaCl 3,5 %.après 30 min d'immersion à Ecorr.

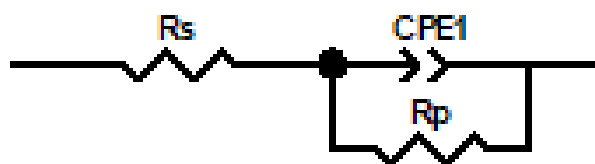


Figure III.32. Circuit équivalent des revêtements Zn-Ni élaboré à partir des électrolytes : **1-** EBOPT (0,2 M ZnSO₄.7H₂O + 0,1M NiSO₄.6H₂O + 0,4M Na₂SO₄+ 0,01 M H₂SO₄ + 0,1M H₃BO₃), **2-**EBOPT+0,3 g/L Saccharine, **3-** EBOPT+0,1 g/L 2-butène-1,4-diol, **4-** EBOPT+0,3 g/L Saccharine + 0,1 g/L 2-butène-1,4-diol dans une solution NaCl 3,5 %.après 30 min d'immersion

Tableau III.26. Paramètres électrochimiques des dépôts Zn-Ni calculées à partir des EIS.

revêtements	Rs (ohm/cm ²)	CPE1-T	CPE1-P	Rp (ohm/cm ²)
1	3,054	0,033003	0,39957	34,85
2	4,883	0,022017	0,35883	46,79
3	4,831	0,031163	0,34133	60,4
4	5,022	0,013329	0,56764	78,98

Les données ajustées extraites du circuit équivalent sont présentées dans le tableau III.26. La résistance de polarisation Rp des revêtements électrodéposés à partir de l'électrolyte 4 à effectivement la plus grande valeur : 78,98 ohm/cm². Autrement dit, c'est le revêtement le plus résistant à la corrosion.

Références bibliographiques

- [1] OTHMAN, I.S, MAFMM, A, SHAFIE, M, et al. Influence of saccharin content on the characteristics and hardness properties of electrodeposited nickelquarry dust composite coatings. *Proceed Mech Eng Res Day*, 2020, vol. 93, no 4, p. 357-358.
- [2] WASEKAR, N.P., HARIDOSS, P, SESHADRI, S. K., et al. Influence of mode of electrodeposition, current density and saccharin on the microstructure and hardness of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2016, vol. 291, p. 130-140.
- [3] LOKHANDE, A. C., SHELKE, A., BABAR, P. T., et al. Studies on surface treatment of electrodeposited Ni–Zn alloy coatings using saccharin additive. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, vol. 21, p. 2725-2735.
- [4] SIDER, M. et PIRON, D. L. The effects of metallic impurities and 2-butyne-1, 4-diol on zinc electrowinning from chloride solutions. *Journal of applied electrochemistry*, 1988, vol. 18, p. 54-61.
- [5] MIRANDA, F.J.F, BARCIA, O. E., DIAZ, S. L., et al. Electrodeposition of Zn-Ni alloys in sulfate electrolytes. *Electrochimica acta*, 1996, vol. 41, no 7-8, p. 1041-1049.
- [6] ATAIE, S.A et ZAKERI, A. RSM optimization of pulse electrodeposition of Zn-Ni-Al₂O₃ nanocomposites under ultrasound irradiation. *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 359, p. 206-215.
- [7] HU, C.C, TSAY, C.H, et BAI, A. Optimization of the hydrogen evolution activity on zinc–nickel deposits using experimental strategies. *Electrochimica Acta*, 2003, vol. 48, no 7, p. 907-918.
- [8] KAMOUN, A, CHAABOUNI, M.M, et AYEDI, H.F. Plans d'expériences et traitements de surface-Méthodologie des surfaces de réponses (MSR). 2011.
- [9] DAGNELIE. P, *Statistique théorique et appliquée. Tome 1. Edition Université de BOECK et LARLLER (Belgique), (1999)*
- [10] BAI, Y, WANG, Z.H, LI, X.B, et al. Corrosion behavior of low pressure cold sprayed Zn-Ni composite coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 719, p. 194-202.
- [11] ANWAR, S, ZHANG, Y, et KHAN, F. Electrochemical behaviour and analysis of Zn and Zn–Ni alloy anti-corrosive coatings deposited from citrate baths. *RSC advances*, 2018, vol. 8, no 51, p. 28861-28873.
- [12] FENG, Z, LI, Q, ZHANG, J, et al. Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni coatings with single gamma phase from an alkaline bath. *Surface and Coatings*

Technology, 2015, vol. 270, p. 47-56.

[13] RIASTUTI, R., SIALLAGAN, S. T., RIFKI, A., et al. The effect of saccharin addition to nickel electroplating on the formation of nanocrystalline nickel deposits. In : IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2019. p. 012053.

[14] SACHIN, H. P., ACHARY, Ganesha, ARTHOBA NAIK, Y., et al. Polynitroaniline as brightener for zinc-nickel alloy plating from non-cyanide sulphate bath. Bulletin of Materials Science, 2007, vol. 30, p. 57-63.

[15] LOTFI, N., ALIOFKHAZRAEI, M., RAHMANI, H., et al. Zinc–nickel alloy electrodeposition: Characterization, properties, multilayers and composites. Protection of metals and physical chemistry of surfaces, 2018, vol. 54, p. 1102-1140.

[16] TIAN, W., XIE, F. Q., WU, X. Q., et al. Study on corrosion resistance of electroplating zinc–nickel alloy coatings. Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films, 2009, vol. 41, no 3, p. 251-254.

[17] TSURU, Y., NOMURA, M., et FOULKES, F. R. Effects of boric acid on hydrogen evolution and internal stress in films deposited from a nickel sulfamate bath. Journal of Applied Electrochemistry, 2002, vol. 32, p. 629-634..

[18] SHIVAKUMARA, S., MANOHAR, U., ARTHOBA NAIK, Y., et al. Influence of additives on electrodeposition of bright Zn-Ni alloy on mild steel from acid sulphate bath. Bulletin of Materials Science, 2007, vol. 30, p. 455-462.

[19] NAM, D.H, HONG, K.S, KIM, J.S, et al. Synergistic effects of coumarin and cis-2-butene-1, 4-diol on high speed electrodeposition of nickel. Surface and Coatings Technology, 2014, vol. 248, p. 30-37.

[20] ELKHATABI, F., SARRET, M., et MÜLLER, C. Chemical and phase compositions of zinc+ nickel alloys determined by stripping techniques. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996, vol. 404, no 1, p. 45-53.

[21] HOSSEINI, M. G., ASHASSI-SORKHABI, H., et GHIASVAND, H. A. Y. Electrochemical studies of Zn–Ni alloy coatings from non-cyanide alkaline bath containing tartrate as complexing agent. Surface and Coatings Technology, 2008, vol. 202, no 13, p. 2897-2904.

[22] HOSSEINI, M.G, ABDOLMALEKI, M, et ASHRAFPOOR, S. Electrocatalytic oxidation of sodium borohydride on a nanoporous Ni/Zn-Ni electrode. Chinese Journal of Catalysis, 2012, vol. 33, no 11-12, p. 1817-1824.

- [23] HAMMAMI, O, DHOUBI, L, et TRIKI, E. Influence of Zn–Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution. *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 203, no 19, p. 2863-2870.
- [24] CULLITY, B.D., "Elements of X-ray Diffraction", 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [25] FAID, H., MENTAR, L., KHELLADI, M. R., et al. Deposition potential effect on surface properties of Zn–Ni coatings. *Surface Engineering*, 2017, vol. 33, no 7, p. 529-535.
- [26] MANSFELD, F, SHIH, H, GREENE, H, et al. Analysis of EIS data for common corrosion processes. In : *Electrochemical impedance: analysis and interpretation*. ASTM International, 1993.
- [27] TOZAR, A. et KARAHAN, I. H. Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn–Ni alloy coatings. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 318, p. 15-23.
- [28] ALFANTAZI, A. M., BREHAUT, G., et ERB, U. The effects of substrate material on the microstructure of pulse-plated Zn–Ni alloys. *Surface and Coatings technology*, 1997, vol. 89, no 3, p. 239-244.
- [29] FASHU, S., GU, C.D, ZHANG, J.L, et al. Effect of EDTA and NH₄Cl additives on electrodeposition of Zn–Ni films from choline chloride-based ionic liquid. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, vol. 25, no 6, p. 2054-2064.

Conclusion générale

Les complexants acide borique et citrate de sodium, ainsi que les additifs organiques saccharine et 2-butène1,4-diol ont fait l'objet d'une étude de leurs effets sur le processus d'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni à partir d'un électrolyte acide sulfate. Une optimisation par les plans de mélange et Box-Bhenken ont permis de cerner la composition optimale de l'électrolyte sulfate et de définir les paramètres optimaux de l'électrodéposition : **T= 30°C ; i= 0,5 A/dm² et [Ni²⁺] / [Zn²⁺] = 0,50, 0,1 M acide borique ; 0,3 g/L saccharine et 0,1 g/L 2-butène1,4-diol.**

La voltamétrie cyclique a montré que les additifs organiques saccharine et 2-butène1,4-diol inhibent le processus d'électrodéposition de l'alliage Zn-Ni qui s'est avéré qu'il est contrôlé par la diffusion.

La dissolution anodique des revêtements formés pendant le scan cathodique dépend des additifs ajoutés. Les revêtements obtenus en présence de saccharine et de 2-butène1,4-diol semblent être les plus résistants.

La DRX montre que les phases principalement formées sont : Zn (002) , Zn (100), Zn (101), Ni (012) et γ -Ni₂Zn₁₁ (330) et γ -Ni₂Zn₁₁ (631).

Le revêtement élaboré en présence de saccharine et de 2-butène1,4-diol s'est avéré le plus résistant à la corrosion. Il renferme le plus de Ni sous forme Ni (012).

L'analyse EDS montre que le pourcentage de Ni peut atteindre 13%.

Les courbes de polarisations en régime potentiodynamique ont permis d'évaluer la vitesse de corrosion qui est la plus petite (207,968 mpy) pour les dépôts obtenus en présence du mélange saccharine et 2-butène1,4-diol

Les mesures d'impédances électrochimiques ont permis aussi de déterminer la résistance de polarisation dans 3,5% NaCl qui varie de 34,85 à 78,98 ohm/cm². Elles confirment aussi que les revêtements obtenus en présence de saccharine et de 2-butène1,4-diol possèdent le pouvoir anticorrosion le plus grand.

En perspective, il serait judicieux d'élargir les niveaux des facteurs (concentration de ces complexant, ces additifs, ainsi que des sels de zinc et nickel). L'agitation pourrait être utile, puisqu'elle est obligatoire dans le processus d'électrodéposition du Ni pur.