



HAL
open science

Élaboration des revêtements métalliques Cu-Zn : formulation d'électrolytes, caractérisation structurale et comportement à la corrosion du laiton

Amina Dridi

► **To cite this version:**

Amina Dridi. Élaboration des revêtements métalliques Cu-Zn : formulation d'électrolytes, caractérisation structurale et comportement à la corrosion du laiton. Matériaux. Université Bourgogne Franche-Comté; Université de Tunis - El Manar, 2021. Français. NNT : 2021UBFCD060 . tel-04071194

HAL Id: tel-04071194

<https://theses.hal.science/tel-04071194v1>

Submitted on 17 Apr 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UBFC
UNIVERSITÉ
BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ



كلية العلوم بتونس
FACULTÉ DES SCIENCES DE TUNIS



THESE DE DOCTORAT DE L'ÉTABLISSEMENT UNIVERSITÉ BOURGOGNE

FRANCHE-COMTÉ

PRÉPARÉE A L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

En cotutelle internationale avec

LA FACULTÉ DES SCIENCES DE TUNIS – UNIVERSITÉ DE TUNIS EL MANAR

Ecole doctorale Carnot-Pasteur n°553 - Ecole doctorale MISTM

Doctorat de chimie

Par

AMINA DRIDI

***Élaboration des revêtements métalliques Cu-Zn:
formulation d'électrolytes, caractérisation
structurale et comportement à la corrosion du laiton***

Thèse présentée et soutenue à Besançon, le 3 décembre 2021

Composition du Jury :

M. Jean-Yves Hihn	Professeur	Univ. Franche-Comté	Président
Mme. Selma Hentati	Professeure	Univ. Carthage	Rapporteur
M. Nicolas Stein	MCF-HDR	Univ. Lorraine	Rapporteur
M. Khaled Alouani	Professeur	Univ. Tunis El Manar	Examineur
Mme. Leila Dhouibi	Professeure	Univ. Tunis El Manar	Directrice de thèse
M. Patrice Berçot	MCF-HDR	Univ. Franche-Comté	Directeur de thèse
M. El-Mustafa Rezrazi	MCF	Univ. Franche Comté	Invité
M. Xavier Weber	Ingénieur R&D	Thermocompact	Invité industriel

REMERCIEMENT

REMERCIEMENT

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre d'une coopération universitaire franco-tunisienne entre l'université de Franche-Comté et l'université de Tunis el Manar aux seins de deux équipes : sonochimie et réactivité des surfaces (SRS) de l'institut UTINAM (unité mixte de recherche 6213 université de Franche-Comté/CNRS) et l'équipe corrosion et protection des métalliques (COPROMET) du laboratoire mécanique appliquée et ingénierie, de l'école nationale des ingénieurs de Tunis.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements les plus sincères envers le professeur Jean-Yves HIGNON, chef d'équipe SRS-UTINAM, pour son accueil, son soutien, et le partage généreux de son savoir-faire. J'aimerais bien le remercier d'avoir pris le temps de m'apprendre l'art de discuter, d'interpréter et de présenter des résultats scientifiques, malgré ses nombreuses charges. Je suis extrêmement reconnaissante pour toutes les opportunités professionnelles qu'il m'a accordées durant ces dernières années. Ces différentes expériences m'ont permis à la fois de toucher à de vraies problématiques industrielles et d'encadrer de jeunes étudiants, leur permettant d'acquérir un certain savoir-faire. Ça m'a fait gagner de nombreuses compétences, de la confiance en moi et ça m'a enrichi tant au niveau scientifique qu'au niveau humain. Au-delà de tout ça, j'aimerais bien le remercier d'avoir été pour moi un exemple de rigueur et d'honnêteté scientifique et humaine. Un dernier remerciement et non des moindres, je tiens à le remercier de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de thèse.

Je remercie chaleureusement ma directrice de thèse, la professeure Leila DHOUIBI, chef d'équipe COPROMET, de m'avoir fait confiance en m'accueillant dans son laboratoire et en acceptant d'encadrer ce travail doctoral. Et je tiens à lui exprimer ma gratitude pour ses critiques, ses leçons de vie et ses conseils constructifs. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié sa grande disponibilité et son respect sans faille, sa rapidité de relecture et de signature des documents que je lui ai adressés.

Je suis particulièrement reconnaissante vis-à-vis de mon directeur de thèse, le maître de conférence-Habilité à Diriger des Recherches, Patrice BERÇOT pour son

REMERCIEMENT

encadrement et sa patience. J'ai pu apprécier ses conseils avisés, sa gentillesse et sa disponibilité qui m'ont permis d'aboutir à la rédaction de ce manuscrit et également au développement d'une certaine rigueur scientifique.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés au maître de conférence, El-Mustafa REZRAZI, pour avoir co-encadré cette thèse, pour sa gentillesse, son enthousiasme, et d'accepté d'être membre de Jury de thèse.

Je remercie vivement la professeure Selma HENTATI et le maître de conférence-Habilité à Diriger des Recherches, Nicolas STEIN qui m'ont fait l'honneur d'analyser ce travail et d'en être les rapporteurs. Ma sincère gratitude va également au Pr. Khaled ALOUANI pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de cette recherche en s'engageant à être examinateur. Que Xavier Veber, qui m'a fait le grand honneur d'accepter d'être membre de Jury de thèse, trouve ici l'expression de mes remerciements distingués.

Je suis infiniment grée à Sylvain PICAUD, Virginie MOUTARLIER, Séverine LALLEMAND, Sékou DIAKITÉ, Sandrine MONNEY et à Nicolas ROUGE. Je les remercie pour le temps qu'ils ont passé avec moi pour toutes les démarches administratives, les événements associatifs, ainsi qu'à traiter des diffractogrammes, à installer l'appareillage des manipulations, à programmer des scripts, à réaliser des images d'AFM et des images MEB. Un énorme merci pour le temps que vous avez pris pour valider mes connaissances théoriques sur l'utilisation de plusieurs machines.

Je n'oublie pas de remercier chaleureusement tous mes supérieurs, collègues, amis, et membres des équipes SRS et COPROMET et du département Chimie de l'IUT, et à tous ceux qui ont croisé mon chemin pour tous les bons moments passés ensemble. J'ai vécu de jolies années de thèse grâce à votre accueil chaleureux ; la belle énergie de Claudine tous les matins (ses « bonjour ! »), les gâteaux savoureux de Stéphanie, les grosses rigolades en partageant la salle des manip avec Aymeric, les sujets de discussion enrichissants de Cédric, Baptiste et Jonathan, la gentillesse de Marie-pierre, les pauses conviviales avec Isabelle, Sophie et Manu, New-York avec Jeanne et Martin,

Enfin, je souhaite remercier de tout mon cœur ma famille et mes amis pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de mes études et de ces années de thèses. Je remercie mes chères amis Asma, Oriane, Siham, Julymar, Sonia, Ouibeid, Aurélien,

REMERCIEMENT

Chahrazed, Charles, Martin, Yéro, Célia, Aurélien (N°2 hhhh), Axelle, Agathe et Aliana pour les bons plats, les randos, les soirées, les bons moments de convivialité, les petites rigolades, les encouragements, et les activités associatives, ..., et surtout pour l'écoute, ça demande beaucoup d'humilité et de sagesse de m'écouter râler durant toutes ces années !!! Une thèse en cotutelle est aussi à un certain degré une épreuve de force et d'abnégation sur le plan administratif, merci d'avoir accepté répétitivement de partager beaucoup de ces épreuves en empruntant patiemment les chemins de la FST. J'ai une pensée particulière pour mon frère Nidhal, Foufa, Hanen, et Sirine mais je n'oublie pas Chaima et Emna.

Mille mercis à ma mère, mon mentor, tu m' inspires toujours avec ton énergie et ta détermination infinies. J'ai toujours entendu ta voix dans tous les bruits du monde : « ce n'est pas grave... un échec ce n'est qu'une étape qui te rapproche de ton but, travaille bien, quand c'est fait du fond de notre cœur ça paye toujours... », je continue de croire en ces mots, merci, je t'aime...

SOMMAIRE

REMERCIEMENT	0
SOMMAIRE	0
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	2
CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART CONCERNANT LES ALLIAGES DE LAITON (CUIVRE-ZINC).....	5
I.1. Introduction	6
I.2. Généralités	7
I.3. Microstructure et cristallographie des alliages CuZn	8
I.3.1. Diagramme des phases CuZn	8
I.3.2. Structures métallographiques des alliages binaires de fonderie	9
I.3.2.1. Les catégories des laitons	9
I.3.3. Structures métallographiques des alliages binaires électrodéposés	12
I.4. Électrodéposition des alliages de cuivre-zinc	15
I.4.1. Généralités sur l'électrodéposition	15
I.4.1.1. Le transfert de matière.....	17
I.4.1.2. Le transfert de charge	18
I.4.1.3. L'électrocristallisation	18
I.4.2. Codéposition Cu-Zn.....	19
I.4.2.1. Principe et problématique.....	19
I.4.2.2. Formulation des électrolytes d'électrodéposition CuZn : complexant ?.....	21
I.5. Comportement des alliages Cu-Zn vis-à-vis la corrosion	23
I.5.1. Généralités.....	23
I.5.2. Mécanisme de corrosion du laiton CuZn	23
I.5.3. L'effet des structures cristallines	24
I.5.3.1. Milieu aqueux	25
I.5.3.2. Milieu chloruré 3% NaCl	26
I.5.4. Nature des produits du corrosion	27
I.5.5. Effet des additifs	28
I.6. Conclusion	29
CHAPITRE II : DISPOSITIFS ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES MISES EN ŒUVRE	30

SOMMAIRE

II.1. Introduction	31
II.2. Techniques électrochimiques et spectroscopiques	32
II.2.1. Techniques électrochimiques	32
II.2.1.1. Chronopotentiométrie	32
II.2.1.2. La chronocoulométrie	32
II.2.1.3. La cellule de Hull.....	34
II.2.1.4. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)	35
II.2.1.5. La polarisation linéaire	37
II.2.1.6. Déconvolution	38
II.2.1.7. Les courants pulsés.....	38
II.2.2. Techniques spectroscopiques.....	40
II.2.2.1. La diffraction des rayons X	40
II.2.2.1.1. L'affinement de Rietveld	42
II.2.2.1.2. Texture	43
II.2.2.2. La spectrométrie UV-Visible	44
II.2.2.3. La microscopie électronique à balayage	45
II.2.2.4. Analyse de dispersion en énergie (EDS)	46
II.2.2.5. La spectroscopie de Fluorescence X (SFX)	47
II.2.2.6. Spectrométrie à décharge lumineuse	49
II.2.2.7. Microscope à force atomique	50
II.2.2.8. HIROX	52
II.2.2.8.1. Morphologie de la corrosion électrochimique.....	52
II.2.2.8.1.1. Corrosion généralisée	52
II.2.2.8.1.2. Corrosion localisée	53
II.3. Paramètres expérimentaux et modèle théorique	54
II.3.1. Électrolytes étudiés	54
II.3.2. Matériaux et conditions expérimentaux	54
II.3.2.1. Cellules à trois électrodes.....	54
II.3.2.2. Préparations des surfaces	56
II.3.3. Modèle théorique de l'évaluation de l'effet de pH et les rapports de complexation de citrate sur la distribution des chélates de cuivre à différentes cinétiques d'électrodéposition.....	56
II.3.3.1. Scilab	56
II.4. Conclusion	59
CHAPITRE III : ÉTUDE DE LA FORMULATION	60
III.1. Introduction	61
III.2. Mécanisme de chélation-Aptitude à la coreduction	62
III.2.1. Rapport complexant/ions métalliques et sélectivité	62
III.2.2. Effet du rapport citrate/cuivre sur la stabilité du bain de codéposition CuZn	66
III.2.3. Effet du rapport citrate/cuivre et du pH sur la distribution des chélates de cuivre et leurs cinétiques de déposition	68
III.3. Processus d'électrodéposition de CuZn : Rapport de citrate/cuivre et pH	73
III.3.1. Mécanismes de réduction de cuivre.....	73
III.3.2. Mécanismes de réduction de zinc	77

SOMMAIRE

III.3.3. Mécanismes de réduction de cuivre-zinc	78
III.3.4. Cinétique et rendement de déposition de Cu et Zn	80
III.4. Élaboration de l'alliage CuZn : contrôle de la teneur d'alliage en fonction de densité du courant imposé	84
III.5. Conclusion	88
CHAPITRE IV : ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES REVÊTEMENTS CUZN : QUANTIFICATION DES PHASES PAR DRX ET PAR VOIE ÉLECTROCHIMIQUE	89
IV.1. Introduction	90
IV.2. Élaboration et caractérisation des revêtements CuZn en régime continu	91
IV.2.1. Composition	91
IV.2.2. Morphologie	92
IV.2.3. Caractérisation de la structure cristalline et quantification des phases par DRX.....	93
IV.2.3.1. Identification de la structure cristalline par DRX	93
IV.2.3.2. Influence des traitements thermiques sur la structure cristalline	95
IV.2.3.3. Quantification des phases par la méthode de Rietveld	97
IV.2.4. Caractérisation de la structure cristalline et quantification des phases par voie électrochimique couplée à la DRX	99
IV.2.4.1. Les paramètres d'oxydation potentiodynamique	99
IV.2.4.2. Identification des pics de dissolution anodique	100
IV.2.4.3. Quantification des phases par déconvolution des voltampérogrammes	103
IV.2.5. Effet des traitements thermiques sur la distribution des phases et la taille des cristallites	105
IV.2.5.1. La distribution des phases.....	105
IV.2.5.2. La taille des cristallites	106
IV.2.6. Orientation préférentielle	107
IV.3. Élaboration des revêtements CuZn en régime pulsé	109
IV.3.1. Problématique	109
IV.3.2. Paramètres du courant pulsé	109
IV.3.2.1. Influence de la fréquence.....	109
IV.3.2.2. Influence du rapport cyclique	110
IV.3.2.3. Influence de la densité du courant appliquée.....	112
IV.3.3. Caractérisation et quantification des phases – influence des traitements thermiques.....	112
IV.3.3.1. Caractérisation des phases – influence des traitements	113
IV.3.3.2. Quantification des phases – influence des traitements thermiques	114
IV.3.4. Microstructures et textures cristallographiques	116
IV.3.4.1. Taille des cristallites-influence du traitement thermique.....	116
IV.3.4.2. Orientation préférentielle	117
IV.4. Conclusion	119
CHAPITRE V : COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE ET ANALYTIQUE DANS UN MILIEU CHLORURÉ À 3% NaCl DES LAITONS, A ET A B', ISSUS DE L'ÉLECTRODÉPOSITION ET DE FONDERIE.....	120

SOMMAIRE

V.1. Introduction	121
V.2. Laitons de fonderie	123
V.2.1. Potentiométrie à courant nul $E_{\text{libre}} = f(t)$	123
V.2.2. Description des courbes de polarisation	124
V.2.3. Oxydation anodique partielle et inspection visuelle des surfaces oxydées	125
V.2.4. Investigation par AFM de l'évolution de la morphologie et la conductivité des surfaces de laiton anodisées	129
V.2.5. Quantification élémentaire par EDS	132
V.2.6. Les mesures de rugosité par AFM	135
V.2.7. Investigation de l'évolution des microstructures par MEB	136
V.2.8. Caractérisation de l'évolution cristalline par DRX et par des mesures locales EDS	140
V.3. Comparaison du comportement électrochimique des alliages CuZn électrodéposés et de fonderie	145
V.3.1. Caractérisation électrochimique	145
V.3.1.1. Potentiométrie à courant nul et anodisation potentiodynamique	145
V.3.1.1.2. Potentiométrie à courant nul et description des courbes de polarisation	145
V.3.1.1.3. Les dissolutions potentiodynamiques partielles	148
V.3.2. Évolution de la morphologie des surfaces anodisées	149
V.3.2.1. Aspect visuel	149
V.3.2.1.1. Investigation par AFM de l'évolution de la morphologie, de la conductivité, et de la rugosité des surfaces anodisées	152
V.3.3. Caractérisation de l'évolution des surfaces anodisées par MEB et EDS	156
V.3.4. Structure cristallographique des surfaces anodisées	162
V.4. Conclusion	164
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	166
BIBLIOGRAPHIE	169
ANNEXE 1 : SCRIPTS SCILAB DES CALCULS DE CONCENTRATION D'ÉQUILIBRE DES CHÉLATES DE CUIVRE/CITRATE EN FONCTION DU PH	186
ANNEXE 2 : SCRIPTS SCILAB DES CALCULS DE CONCENTRATION D'ÉQUILIBRE DES CHÉLATES DE CUIVRE/CITRATE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE DE CITRATE AJOUTÉE À LA SOLUTION	190
LISTE DES FIGURES	194
LISTE DES TABLEAUX	198
LISTE DES SYMBOLES	199
LISTE DES ABRÉVIATIONS	200

Introduction générale

Introduction générale

Le laiton est l'alliage de cuivre le plus fabriqué au monde. Il a un large éventail d'applications en raison de ses propriétés mécaniques, visuelles et anticorrosives qui dépendent de la teneur en zinc [1]. Bien que les travaux relatifs à l'électrodéposition des revêtements du laiton soient très nombreux, ces alliages sont habituellement produits par la méthode de fusion. Cette dernière se base sur la superposition des dépôts successifs de zinc et de cuivre, suivie d'une étape de diffusion thermique, et elle se caractérise par une forte consommation d'énergie [2]. Les techniques à faible coût telles que l'électrodéposition peuvent présenter un procédé alternatif avec des bains non-cyanurés mais l'industrialisation de ces procédés n'existe pas encore [3]. En effet, plusieurs conditions ne sont pas en faveur de la codéposition électrochimique de CuZn, dont la plus importante est l'éloignement du potentiel de déposition (1 V) des deux espèces métalliques (Cu et Zn), étant donné que la différence entre ces potentiels doit être inférieure à 30 mV [4] [5] [6] pour assurer la codéposition. Étant donné, l'absence d'un bain de codéposition de CuZn commercialisé et fonctionnel selon le titre de zinc, la littérature est très pauvre concernant l'étude des propriétés physico-chimique et de la corrosion de ces électrodépôts du laiton.

La thèse est essentiellement consacrée à la recherche et à l'amélioration des conditions opératoires pour surmonter les obstacles expérimentaux et rendre possible la codéposition CuZn dans un bain fonctionnel selon le titre de CuZn souhaité (%Zn), à l'élaboration et la caractérisation physico-chimique d'un panel de dépôts d'alliage CuZn avec une teneur de zinc utilisée fréquemment à l'échelle industrielle, et enfin à l'investigation du comportement électrochimique et analytique des alliages binaires de CuZn : α (CuZn₃₀) et $\alpha\beta'$ (CuZn₃₉), issus de la fonderie et de l'électrodéposition, dans une solution de 3% NaCl.

Le travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration (Thèse en cotutelle) entre l'Université de Tunis El-Manar (UTM) Tunisie et l'Université de Bourgogne Franche-Comté (UBFC) France, à temps partiel. L'équipe Sonochimie et Réactivité des Surfaces (SRS) de l'Institut UTINAM (unité mixte de recherche 6213 université de Franche-Comté/CNRS) est spécialisée dans l'étude des procédés de traitements de surfaces par voie humide, et également dans le domaine de la sonochimie. L'équipe corrosion et

protection des métalliques (COPROMET) est spécialisée dans la protection des ouvrages métalliques et l'étude de la corrosion.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres répartis comme suit :

- Le premier chapitre consiste à exposer quelques données bibliographiques indispensables pour comprendre l'utilité et l'importance de cette étude. Il couvre notamment :
 - Une présentation des propriétés des laitons : microstructure et cristallographie des alliages CuZn issus de différents procédés d'élaborations.
 - Les mécanismes de l'électrodéposition des revêtements métalliques : le principe, les problématiques de déposition anormale, la complexité de la formulation des bains d'électrodéposition de CuZn.
 - Un aperçu sur le comportement des laitons α et $\alpha\beta'$ dans un milieu chloruré de 3% NaCl : les mécanismes proposés et les produits de corrosion.
- Le deuxième chapitre constitue un inventaire du matériel, des méthodes, et des modèles Scilab de simulation, utilisés durant ce travail. Il concerne notamment les techniques électrochimique et spectroscopique employées durant les étapes de formulation du bain, de caractérisation, et de l'étude de la corrosion.
- Le troisième chapitre présente les résultats relatifs au premier axe de l'étude à savoir la compréhension des protocoles de formulation des électrolytes CuZn à base de citrate et plus particulièrement : Mécanisme de chélation (aptitude à la coréduction), processus d'électrodéposition (l'effet du rapport complexant/ions métalliques et du pH), et finalement élaboration de l'alliage CuZn (contrôle de la teneur d'alliage).
- Le quatrième chapitre est consacré à l'élaboration et la caractérisation d'un panel d'électrodépôts de CuZn avec une teneur de zinc qui varie entre 33 % et 45 %, sans et avec traitement thermique. L'identification et la quantification des phases ont été établies par voie spectroscopique (DRX-affinement du Rietveld) et électrochimique (déconvolution des courbes de dissolution potentiodynamique couplée à la DRX). Les analyses seront complétées par une étude de la microstructure et de la texture. Ce chapitre traitera également l'effet de

l'élaboration des revêtements CuZn sous régime pulsé sur la vitesse d'électrodéposition, la composition et la structure cristalline de différents revêtements CuZn

- Le dernier chapitre s'intéresse à l'investigation du comportement électrochimique et analytique de deux alliages binaires de CuZn : α (CuZn₃₀) et $\alpha\beta'$ (CuZn₃₉), issus de la fonderie et de l'électrodéposition, dans une solution de 3% NaCl. L'objectif est d'identifier les différences entre les quatre types d'alliages, au niveau du mécanisme de corrosion et l'évolution des surfaces attaquées.

Chaque chapitre commence par une introduction et se termine par une conclusion partielle. Ce travail s'achève par une conclusion générale et des perspectives de l'étude. Les scripts Scilab programmés afin de faire les calculs et des présentations schématiques utilisés dans la formulation des bain CuZn sont annexés à ce mémoire.

chapitre I : État de l'art
concernant les alliages de
laiton (cuivre-zinc)

I.1. Introduction

Le premier chapitre de ce manuscrit propose un état de l'art des connaissances concernant les propriétés des laitons : l'alliage cuivre zinc. Il se divise en trois parties renfermant chacune des notions fondamentales relatives à un chapitre expérimental de la thèse.

On commence par une présentation générale des laitons : catégories, histoire et de leur importance dans plusieurs secteurs économiques. Puis, on enchaîne avec une étude bibliographique concernant principalement le deuxième chapitre expérimental : la cristallisation des alliages CuZn issus de différents procédés d'élaborations : fonderie et électrodéposition.

Ensuite, les mécanismes de l'électrodéposition des revêtements métalliques seront rappelés, tout en détaillant le principe et les problématiques de déposition anormale, ainsi que les derniers travaux qui portent sur la complexité liée à la formulation des bains d'électrodéposition de CuZn (le premier chapitre expérimental).

Finalement, le chapitre se terminera par un aperçu sur le comportement des laitons α et $\alpha\beta'$ dans un milieu chloruré de 3% NaCl. L'accent est mis sur les mécanismes de corrosion proposés et les différents produits de corrosion susceptibles de se former dans le milieu étudié (le troisième chapitre expérimental).

I.2. Généralités

Les premiers laitons ont été élaborés autour de 5000 avant J.C. [7] mais le procédé permettant d'obtenir du laiton de fonderie de composition contrôlée, à partir de zinc métallique, n'a été breveté qu'en 1781. Cependant, l'électrodéposition des alliages de cuivre-zinc à partir de solutions aqueuses, n'a été décrite qu'en 1841 par Ruoltz et Elkington. Le processus a été modifié et amélioré depuis ce temps-là [8] [3], néanmoins, il n'y a pas encore de bains commercialisés.

Couramment, on divise les laitons en trois catégories, en fonction du pourcentage de zinc présent dans l'alliage : premier titre, deuxième titre et troisième titre (Fig. I-1).

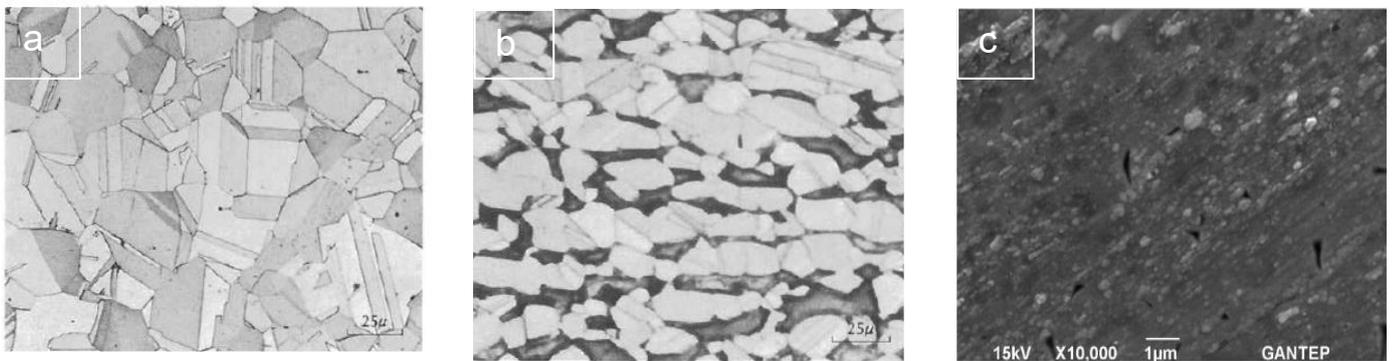


Fig. I-1 : Observations au microscope électronique à balayage des laitons : (a) de premier titre (jusqu'au 35% de zinc), (b) de deuxième titre (entre 35 % et 45 % de zinc), (c) de troisième titre (au-delà de 45 % de zinc) [9].

Les laitons sont généralement connus comme métaux de dorure et décoration vu leurs belles nuances qui peuvent varier du rouge au jaune. Pourtant, à des proportions relativement importantes de zinc, ces alliages se caractérisent par une excellente aptitude à la mise en œuvre, supérieure à la plupart des autres matériaux. Par usinage, matriçage, emboutissage, frappe à froid, le laiton est largement utilisé par l'industrie de : papeterie, horlogerie, robinetterie, tuyauterie [1]....

Également, les laitons se caractérisent par une bonne résistance à la corrosion qui se manifeste par l'apparition d'une couche appelée vert-de-gris, du fait de la présence majoritaire de cuivre [10].

I.3. Microstructure et cristallographie des alliages CuZn

I.3.1. Diagramme des phases CuZn

La Fig. I-2 montre le diagramme des phases de Cu-Zn qui est relativement complexe avec de nombreux composés intermétalliques. En fonction du pourcentage de zinc et de la température, on peut distinguer plusieurs phases, avec leurs propre composition, structure cristalline et propriétés [11].

Le système Cu-Zn est ainsi riche en phases d'équilibre et de non-équilibre. Ce diagramme révèle la présence de deux solutions solides terminales : le corps simple de cuivre, un système cristallin cubique à faces centrées (phase α), et le zinc hexagonal compact.

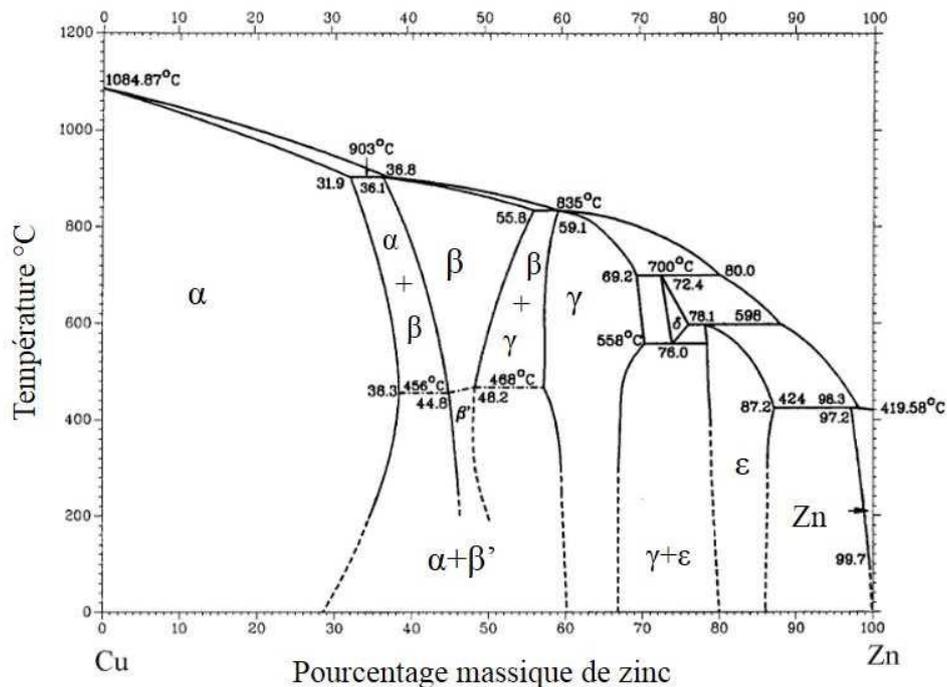


Fig. I-2 : Diagramme de phase du cuivre-zinc (Température en fonction de la composition) [12].

Le diagramme indique également la présence de cinq solutions solides intermédiaires : β' (cubique base centrée), β'' (ordonnée cubique base centrée), γ (complexe cubique), δ et ϵ (hexagonales). En revanche, selon le diagramme des phases (Fig. I-2), les frontières entre les phases ne sont pas toutes clairement définies.

Plusieurs sont les études qui ont mis en évidence la complexification du diagramme dans le domaine des basses températures [13][14][15] [16]. En effet, toutes les transformations en dessous de 250 °C, nécessitent des durées très longues pour

atteindre l'équilibre, et ainsi conduisent à des difficultés majeures de construction du diagramme aux basses températures. Il est également important de noter que les alliages utilisés industriellement ne sont pas nécessairement refroidis lentement, ni recuits assez longtemps pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Par conséquent, les transformations qui s'effectuent dans ce domaine de températures ainsi que la distribution des apports des phases présentes dans les différents types d'alliages sont encore mal élucidés.

C. Rotty et al. [17] ont quantifié les phases de deux alliages $\alpha\beta'$ sans et avec plomb : CuZn_{42} et $\text{CuZn}_{39}\text{Pb}_2$. Les résultats de la quantification sont présentés dans le Tab I-1.

Tab I-1 : Quantification des phases de laiton de fonderie [17].

Échantillons	CuZn₄₂ (%m.)	CuZn₃₉Pb₂ (%m.)
Phase α	49 %	53 %
Phase β'	51 %	46 %
Plomb	/	1 %

I.3.2. Structures métallographiques des alliages binaires de fonderie

I.3.2.1. Les catégories des laitons

Souvent, on divise les laitons en trois catégories, en fonction de leurs microstructures et leurs compositions chimiques :

- Le laiton α

Le laiton α apparaît lors de dissolution de zinc dans le cuivre formant une solution solide de composition uniforme. Il se caractérise par une bonne ductilité et une excellente aptitude à la déformation à froid, grâce à la phase α . Dans la littérature, le laiton α est souvent présenté comme l'alliage CuZn avec moins de 35 % de zinc [18].

Ces laitons sont également plus doux et plus ductiles, par rapport à leurs homologues. Ils sont plus facilement soudés, étirés, pliés ou brasés. La phase α a une structure cubique à faces centrées (CFC) [18]. On a illustré la structure dans la Fig. I-3.

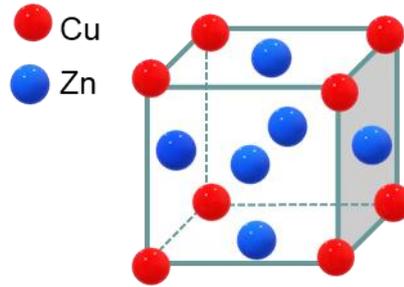


Fig. I-3 : Système cubique à faces centrées de la phase α du laiton.

Son paramètre de maille vaut 3,70 Å. Cependant, si la teneur en zinc s'écarte de la teneur à l'équilibre, le paramètre évolue. Cette évolution a été illustrée dans la Fig. I-4 .

L'alliage de type α le plus répandu est l'alliage 65/35 "common brass". C'est l'alliage le plus commercialisé, vu qu'il contient un maximum de zinc, et par conséquent il est moins coûteux par rapport à tous les alliages de sa gamme. Toutefois, l'alliage à 30% de zinc "cartridge brass" offre une meilleure ductibilité et une meilleure résistance à la corrosion.

D'autres alliages existent encore avec des teneurs en zinc plus faibles que 5 %. Ces derniers, à proportion de cuivre très importante, ont une couleur dorée et sont connus comme des métaux dorés. En général, ils peuvent être coulés ou produits sous formes de feuille, tube et fil et sont assez couramment commercialisés .

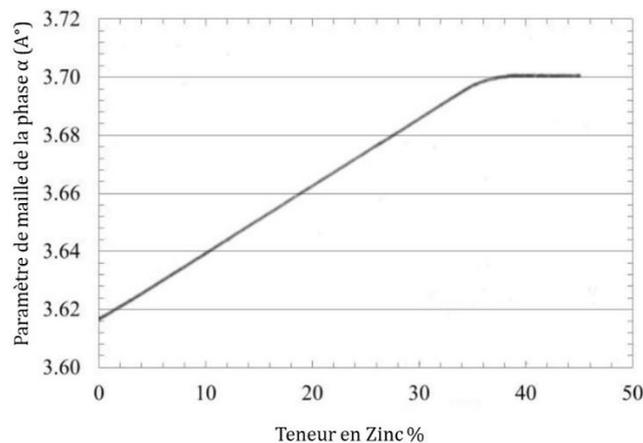


Fig. I-4 : Évolution du paramètre de maille de la phase α en fonction de la teneur en zinc mesurée par DRX [19][15].

- Le laiton $\alpha\beta'$

Au-delà d'un seuil bien déterminé en zinc (35% [18] ou 38,3 % [9]), on forme le laiton type ($\alpha + \beta'$). Il est également connu sous le nom de laiton duplex ou laiton à chaud.

L'apparition de la phase β' cubique centrée (CC) engendre une augmentation de la dureté [20]. On a illustré la structure dans la Fig. I-5.

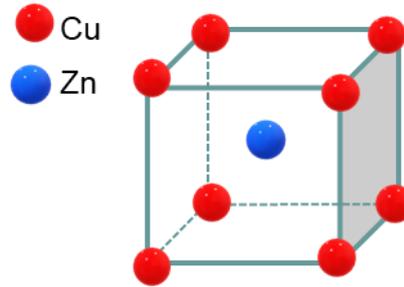


Fig. I-5 : Structure cubique centrée de la phase β' du laiton.

Lors de la formation de cette structure cristalline, les atomes de cuivre se situent aux sommets de la maille avec un atome de zinc au centre (ou inversement). Le paramètre de maille est estimé autour de 2,95 Å, l'évolution de ce paramètre est illustrée dans la Fig. I-6. Il est également important de noter que ce paramètre évolue modérément en fonction de la teneur de zinc par rapport celui de la phase α (Fig. I-4).

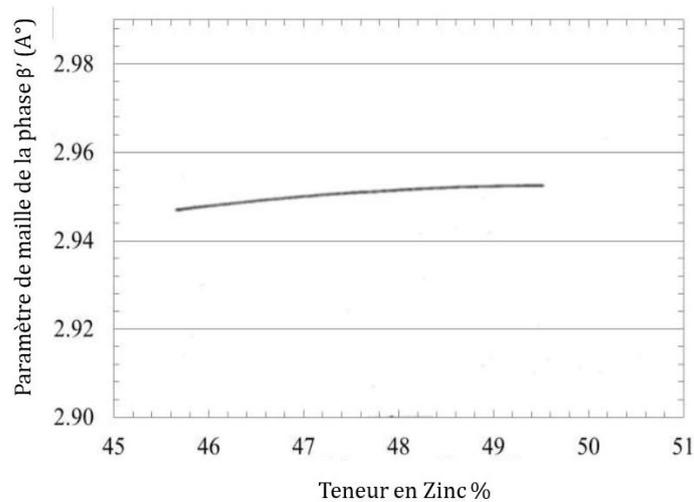


Fig. I-6 : Évolution du paramètre de maille de la phase β' en fonction de la teneur en zinc mesurée par DRX [19][15].

La phase β' résulte d'une phase β de structure cubique centrée qui s'ordonne à 454 °C. Cette transformation est expliquée par le passage des atomes de zinc, d'un arrangement désordonné à un arrangement ordonné, dans le réseau.

En effet, la ductilité à froid de ces alliages n'est pas très bonne, mais ils présentent une excellente déformabilité à chaud en raison de la plasticité de la phase β' à haute température[21].

Ainsi, ces alliages se caractérisent par l'effet mémoire de forme : la capacité à exister sous deux formes cristallines distinctes au-dessus et en-dessous d'une température de transformation critique. Cette faculté est associée à un nombre limité d'alliages dont les plus connues sont : les systèmes Cu-Zn-Al, des alliages à base d'or et de cadmium [22].

L'alliage à deux phases le plus répandu est le laiton 60/40. Il est généralement utilisé dans des applications industrielles qui couvrent le domaine des condenseurs et échangeurs de chaleur, les composants pour les interrupteurs électriques et les prises, les ressorts, les produits de plomberie et les éléments de fixation....

- Laiton type β'

Cette gamme de laiton se caractérise par une concentration en zinc supérieure à 45% (pourcentage de zinc limite pour les laitons de fonderie). Ces alliages sont trop fragiles vu l'augmentation du pourcentage de la phase β' cubique centrée dans l'alliage, et par conséquent, ils n'ont pas généralement d'usages commerciaux importants [23].

I.3.3. Structures métallographiques des alliages binaires électrodéposés

Les revêtements métalliques binaires électrodéposés présentent, en général, une structure cristallographique autre, que celle prévue par la distribution des phases fournie par le diagramme d'équilibre de l'alliage étudié, pour les mêmes conditions de composition chimique et de température. Ceci est dû à la possibilité d'électrodéposer des nouvelles phases, ou des phases hors de leur domaine typique de stabilité [24].

On pourra stabiliser les phases, thermodynamiquement instables, via un traitement thermique, dont la température et la durée dépendent de la nature de l'alliage traité, ou plus rarement, en laissant les revêtements une durée suffisamment longue sans application d'une énergie externe. En revanche, la stabilisation d'une phase métastable nécessite l'application d'une énergie externe (Fig. I-7).

Le traitement thermique a été utilisée dans le chapitre IV, afin d'étudier proprement les structures cristallographiques des différents échantillons de laiton de deuxième titres élaborés par différentes voies électrochimiques. Ceci a servi également, à identifier les différentes orientations cristallines des différents revêtements métalliques électrodéposés. En effet, lors de l'électrocristallisation, les cristaux peuvent s'organiser

entre eux selon différents plans. Ainsi, lorsque certains plans sont privilégiés par rapport à d'autres, le revêtement possède donc, une orientation cristalline préférentielle.

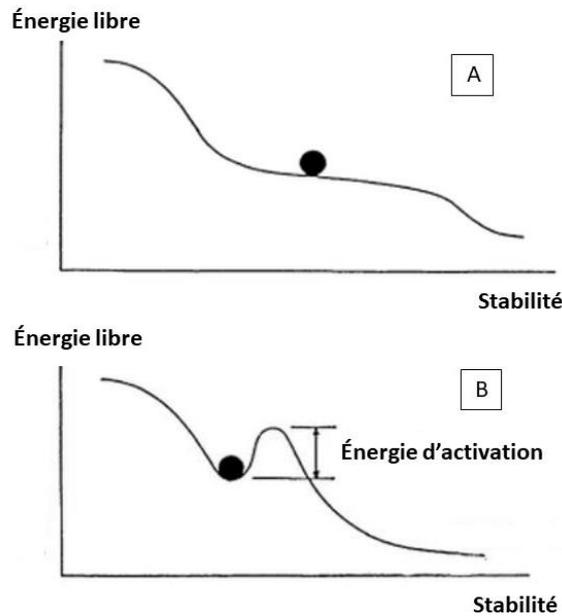


Fig. I-7 : Présentation schématique de l'énergie libre des phases : (A) hors équilibre et (B) métastable en fonction de stabilité [25].

Couramment, on divise les alliages binaires électrodéposés en cinq classes de structures métallographiques selon les interactions développées entre les deux métaux, (Watanabe [25]) :

(i) Séparation des phases métalliques

Quand la liaison entre les atomes du même métal (Cu-Cu ou Zn-Zn) est plus forte par rapport à celle impliquant les atomes des deux métaux différents (Cu-Zn), des phases riches en métal Cu et métal Zn sont formées lors de la codéposition (Fig. I-8). Ce type de microstructure est souvent observé dans les alliages, avec des phases eutectiques et/ou péritectiques.

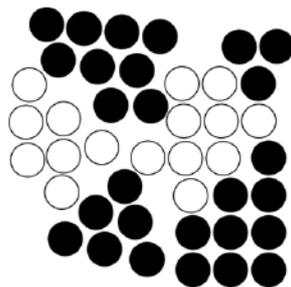


Fig. I-8 : Séparation des phases métalliques [26].

(ii) Solutions solides

Dans ce type de microstructure les liaisons Cu-Cu, Zn-Zn et Cu-Zn sont formées avec la même probabilité. Deux types de solutions solides sont ainsi susceptibles de se former :

 Solution solide d'insertion

Dans ce cas, le rayon des atomes de l'élément d'addition est plus faible que celui des atomes du métal de base (l'élément majoritaire est appelé métal de base et les éléments ajoutés sont les éléments d'addition). Les atomes de l'élément d'addition sont distribués dans les sites interstitiels du réseau cristallin de l'élément majoritaire (Fig. I-9 : (a)).

 Solution solide de substitution

Dans ce deuxième cas, l'élément d'addition a un rayon atomique de même grandeur que celui du métal de base. Ainsi, les atomes de l'élément d'addition sont incorporés dans le réseau cristallin et occupent les mêmes sites que le métal de base (Fig. I-9 : (b)).

(iii) Phases métastables

Ces phases sont thermodynamiquement instables, elles sont donc dans un état de métastabilité ou stabilité locale. Elles apparaissent souvent dans des alliages électrodéposés qui contiennent au moins un métal avec un point de fusion élevé et des composés intermétalliques (Fig. I-9 : (c)).

(iv) Phases amorphes

La formation des phases amorphes peut se produire, si le rayon atomique et le nombre de coordination de deux éléments d'alliages sont différent. Ceci pourra avoir lieu dans le cas des alliages Cu-Zn. Ainsi on forme des liaisons plus fortes entre les atomes de deux métaux différents, par rapport à celles des atomes du même métal (Cu-Cu ou Zn-Zn). Aucun grain ou joint de grains n'est formé dans ces phases. Elles sont homogènes en termes de structure et de composition (Fig. I-9 : (d)).

(v) Composés intermétalliques

Sous l'effet d'un traitement thermique, on peut former des composés intermétalliques à partir des phases amorphes et des phases métastables. Les composés

intermétalliques électrodéposés se caractérisent par une dureté très élevée, une faible ductilité et de bonnes propriétés magnétiques, par rapport aux métaux du groupe (Fig. I-9 : (e)).

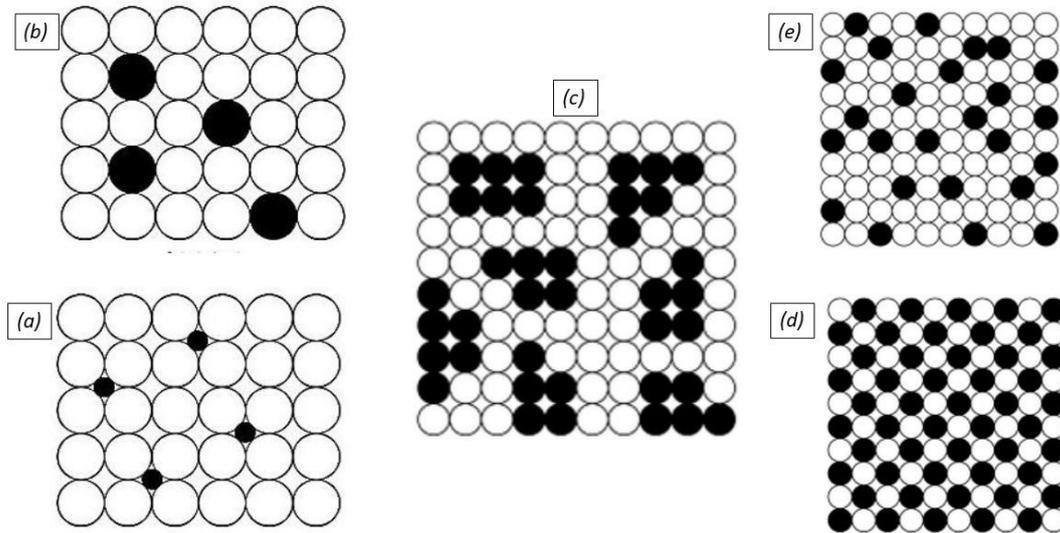


Fig. I-9 : (a) Solution solide d'insertion, (b) Solution solide de substitution (c) Structure amorphe (d) Structure métastable (e) Composé intermétallique [27].

I.4. Électrodéposition des alliages de cuivre-zinc

I.4.1. Généralités sur l'électrodéposition

L'électrodéposition est une technique électrochimique qui permet l'élaboration des revêtements en se basant sur des équipements relativement simples. Elle se caractérise par un coût économique faible et un champ d'application diversifié. L'électrodéposition consiste à revêtir un substrat, par réduction électrochimique des ions métalliques présents en solution, afin de le fonctionnaliser et/ou protéger le substrat.

Les cations métalliques M^{n+} présents au cœur de l'électrolyte vont migrer à la surface de l'électrode, où ils viennent se décharger et se réduire afin de former le revêtement métallique (Eq. I-1).



La relation de Nernst (Eq. I-2) permet de calculer le potentiel d'équilibre E_{eq} d'un couple redox M^{n+}/M :

$$E_{eq} = E_{\frac{M^{n+}}{M}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(a_{M^{n+}})^\alpha}{(a_M)^\beta} \right) \quad \text{Eq. I-2}$$

avec :

- $E_{\frac{M^{n+}}{M}}^0$: le potentiel standard du couple M^{n+}/M (V).
- R : la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).
- T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K).
- n : le nombre d'électrons mis en jeu.
- F : la constante de Faraday ($96500 \text{ C / mole d'électrons}$).
- a : l'activité du réactif ou du produit.

En fonction du potentiel appliqué à l'électrode de travail E, on pourra favoriser la réduction ou l'oxydation de l'espèce métallique. Dans le cas d'élaboration d'un revêtement métallique, le potentiel de l'électrode dépend des paramètres thermodynamiques liés au couple oxydo-réducteur considéré et à la surtension globale. La surtension globale théorique est définie comme l'écart de potentiel ΔE_{th} entre le potentiel de l'électrode appliqué E et le potentiel d'équilibre E_{eq} (Eq. I-3).

$$\Delta E_{th} = E - E_{eq} \quad \text{Eq. I-3}$$

Expérimentalement, ΔE_{exp} mesurée est plus élevée que ΔE_{th} du fait du terme $I \cdot R_s$ qui représente la chute ohmique. En effet, lorsqu'un courant circule dans une cellule électrochimique, il se produit une chute de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail : la chute ohmique. La résistance de solution R_s est propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes (travail, auxiliaire et référence). L'équation Eq. I-4 donne la relation entre ces différents paramètres électrochimiques.

$$\Delta E_{exp} = E - E_{eq} - I \cdot R_s \quad \text{Eq. I-4}$$

avec

- E : le potentiel appliqué (V).
- R_s : la résistance de solution (Ω).
- I : le courant d'électrolyse (A).

Si la surtension est faible, le voisinage de l'électrode est très peu appauvri en espèces électro-actives, le transfert de charge qui correspond à la réduction de l'ion métallique en adatome adsorbé sur la surface, contrôle la vitesse de formation du dépôt.

Pour des surtensions plus élevées, la consommation en ions métalliques devient plus importante au niveau de l'interface, favorisant la cinétique sous contrôle mixte.

Enfin pour les fortes surtensions, la vitesse est modérée par le transfert de matière, qui correspond au déplacement de l'espèce en solution jusqu'au niveau de la couche de diffusion puis au sein de celle-ci [28].

En effet le transfert de matière, le transfert de charge et la cristallisation, sont les trois phénomènes qui influencent majoritairement la valeur de la surtension (Fig. I-10).

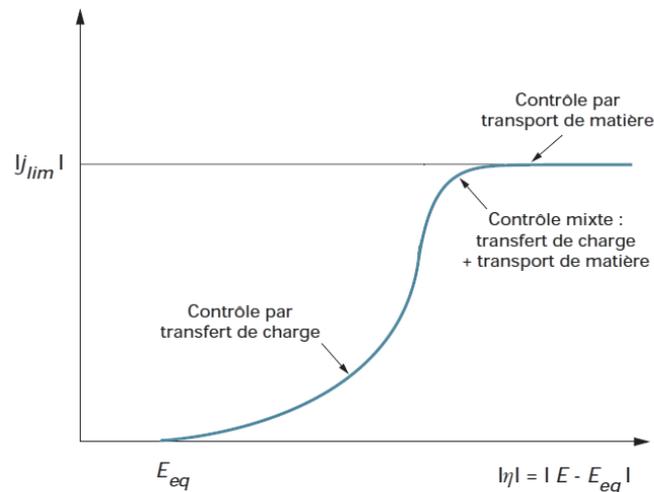


Fig. I-10 : Contrôle de la réaction par transfert de charge et / ou transfert de masse [5].

1.4.1.1. Le transfert de matière

Au cours de la formation du dépôt métallique ($I \neq 0$), les ions présents en solution se déplacent jusqu'à l'électrode de travail : c'est le transport de masse. Plusieurs phénomènes coexistent en solution et sont responsables de cette mobilité ionique [29] :

- La migration : les ions se déplacent grâce à un gradient de potentiel, créé sous l'effet d'un champ électrique entre les électrodes.
- La diffusion : les ions se déplacent à la suite de la création d'un gradient de concentration entre l'interface métal-électrolyte au sein de la solution.

Cette différence de concentration est due à la consommation des espèces électroactives au cours de l'électrodéposition, qui se réduisent à la cathode.

- La convection : les ions se déplacent dans un fluide en mouvement sous une agitation mécanique ou thermique.

1.4.1.2. Le transfert de charge

Le transfert de charge correspond au transfert d'électrons se situant à l'interface métal/électrolyte. Dans la zone de double couche électrique (zone très proche de l'électrode contenant une séparation des charges), les ions se désolvatent, et s'adsorbent. L'ion adsorbé, désigné par « adatome » est ensuite déposé à la surface métallique en s'incorporant dans le réseau cristallin selon une structure bien définie.

1.4.1.3. L'électrocristallisation

L'électrocristallisation rend possible l'existence de phases hors de leur domaine de stabilité thermique ainsi que celle de composés intermétalliques inconnus. L'électrocristallisation résulte d'une codéposition d'au moins deux métaux pouvant cristalliser dans une même phase du diagramme de phases : dans notre étude, il s'agit du cuivre et de zinc.

L'électrocristallisation d'un alliage est classifié en deux catégories : la classification des alliages de Landolt et de Alfred Brenner [30]. La classification de Landolt prend en considération l'aspect cinétique du processus. Cette classification s'appuie sur le fait que lors de l'électrodéposition d'un alliage, le courant total correspond à la somme des courants partiels de décharge de chaque élément. Alors que selon la classification de Brenner, le type de codéposition dépend de la concentration des espèces métalliques présentes en solution et aussi du pourcentage de l'espèce dans le dépôt, et il distingue deux groupes : les systèmes normaux et les systèmes anormaux :

Les systèmes normaux : ce sont des systèmes où le métal le plus noble se dépose préférentiellement au métal le moins noble et ils sont catégorisés en trois types :

- a) Les systèmes réguliers : l'électrodéposition de l'alliage est contrôlée par les phénomènes de diffusion. Une augmentation de la température, de l'agitation, de la concentration totale des ions métalliques en solution ou une diminution de la

densité de courant ont pour effet d'augmenter la concentration du métal le plus noble à proximité de l'électrode, favorisant la réduction de ce métal.

- b) Les systèmes irréguliers : les facteurs thermodynamique et cinétique jouent un rôle dans la composition de l'alliage. Ces systèmes sont sous contrôle d'activation, où les potentiels des deux éléments sont très rapprochés et/ou les métaux forment des composés intermétalliques ou des solutions solides.
- c) Les systèmes équilibrés : ils n'apparaissent que lorsque le rapport des concentrations des métaux dans l'alliage est le même que celui de l'électrolyte. Ceci n'est possible que par l'application de courants d'électrolyse très faible, rendant toute application technique inenvisageable.

Les systèmes anormaux : le comportement de ces systèmes diffère de celui attendu compte tenu des conditions d'équilibre thermodynamique. Ils se décomposent en deux sous-groupes :

- a) Les systèmes «anormaux» : le métal le moins noble se dépose préférentiellement. La concentration de ce métal dans l'alliage est plus élevée qu'au sein de l'électrolyte.
- b) Les systèmes induits : certains métaux comme le tungstène et le molybdène ne peuvent pas se déposer seuls. Cependant en présence d'un autre métal dit « inducteur », ils peuvent se codéposer sous forme d'alliage.

I.4.2. Codéposition Cu-Zn

I.4.2.1. Principe et problématique

À l'échelle commerciale, le revêtement en laiton est habituellement produit par des dépôts successifs de zinc et de cuivre, suivis d'une étape de diffusion thermique, malgré sa forte consommation d'énergie [2]. Bien que des techniques à faible coût telles que l'électrodéposition puissent présenter un procédé alternatif avec des bains non-cyanurés, l'industrialisation de ces procédés n'existe pas encore.

En effet, pour un électrolyte composé de deux éléments métalliques sous forme ionique, cuivre et zinc dans cette étude, la codéposition de l'alliage ne se produit simultanément que si plusieurs conditions sont remplies.

Premièrement, la différence entre les deux potentiels de déposition des deux espèces métalliques doit être inférieure à 30 mV [4][31]. Pour les deux éléments métalliques à réduire (Cu et Zn), le potentiel de dépôt de l'alliage est supérieur à 1 V [32] et son expression est donnée par l'équation Eq. I-5.

$$E_d = E_{Cu}^0 + \frac{RT}{n_{Cu}F} \ln [Cu^{2+}] + n_{Cu} = E_{Zn}^0 + \frac{RT}{n_{Zn}F} \ln [Zn^{2+}] + n_{Zn} \quad \text{Eq. I-5}$$

On a schématisé les courbes de réduction de cuivre et du zinc (Fig. I-11) afin d'illustrer la complexité de codéposition de CuZn par voie électrochimique ($30 \text{ mV} \ll E_d$). On note également qu'afin de réussir la codéposition, la densité du courant de déposition des deux éléments de l'alliage ne doit pas être nulle.

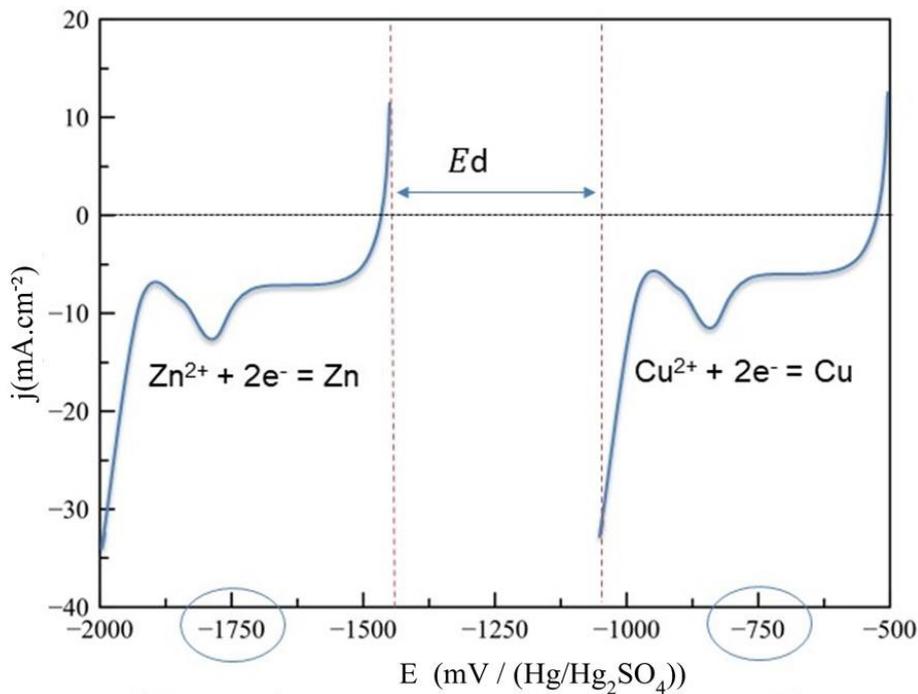


Fig. I-11 : Une présentation simplifiée des courbes voltaampérométriques des substrats de platine immergés dans deux solutions aqueuses contenant respectivement 0,02 M ZnSO₄ et 0,02 M CuSO₄.

Deuxièmement, il faut que le rendement cathodique, pour une durée raisonnable, soit suffisant. Par conséquent, il faut opérer dans un domaine de potentiels, où les réactions parasites telles que la réduction du proton en hydrogène à la cathode, soient négligeables [6]. En effet, les réactions parasites ne touchent pas le rendement en consommant uniquement une partie de la quantité d'électricité mise en jeu, mais leur présence pourra engendrer également la formation de piqures dans le revêtement, la

modification du pH par consommation des ions H^+ et ainsi la possibilité de la fragilisation du dépôt en cas d'incorporation d'hydrogène....

Enfin, les conditions expérimentales telles que la température, les additifs, l'agitation... peuvent aussi agir sur la possibilité de codéposition de l'alliage.

1.4.2.2. Formulation des électrolytes d'électrodéposition CuZn : complexant ?

Afin de permettre le rapprochement des potentiels cathodiques des métaux, on peut agir sur le rapport de concentration des deux éléments des dépôts, en diminuant la concentration de l'espèce métallique la plus noble, afin d'abaisser le potentiel thermodynamique de cuivre et d'augmenter celui de zinc.

Aussi, on pourra augmenter la surtension du métal le plus électropositif en modifiant la cinétique de dépôt par l'ajout d'un agent complexant. En effet, les complexants permettent de réduire l'activité de l'ion libre à des valeurs très faibles. Un agent complexant performant doit se combiner préférentiellement avec les ions du métal le plus noble et éviter le dégagement de dihydrogène.

Dans la littérature, plusieurs études ont recommandé l'usage des cyanures comme agents complexants [33]. Cependant, ce type d'électrolyte fonctionne à des densités de courant élevées, ce qui signifie que les teneurs en zinc sont systématiquement excessives et par conséquent les types d'alliages produits seront limités [24].

De plus, comme les bains à base de cyanure révèlent de nombreuses préoccupations quant à leur toxicité biologique, plusieurs sont les recherches qui ont essayées de trouver un électrolyte alternatif et efficace. Parmi les électrolytes les plus étudiés on cite le/la : Pyrophosphate [34], EDTA [35], Sorbitol [36], Nitrioltriacétique [37], Acide Pentadécafluorooctanoïque [38], Sulfate [39], Glycine [40] [24], Tartrate [41], D-mannitol [42], Choline acetate [43], solution d'Ammoniac [44], chlorure de Choline [45], Pyrophosphate-oxalate [46], Triéthanolamine [47], Sulfate de gluconate [48], Zincate-Glycerol [49], Glucoheptonate [50], Liquide ionique [51].

En revanche, aucun de ces éléments n'a donné lieu à une application industrielle, principalement parce que la qualité du revêtement est toujours inférieure à celle obtenue à partir de complexes de cyanure. De plus, les bains n'ont pas montré la stabilité requise pour contrôler la teneur en éléments d'alliage. D'autres bains offrent une mauvaise reproductibilité, ainsi qu'une hétérogénéité au niveau de la composition chimique locale

dans le même échantillon du laiton, lié probablement à la formation des phases d'alliage supplémentaires [24]. En outre, certains dépôts ont montré : une mauvaise adhérence, des couleurs inhabituelles [52], des fissures multiples, des phases de cuivre pur, des oxydes ou hydroxydes de cuivre et de zinc [53] [49] [33] [49].

Parmi ces bains, les électrolytes à base de citrate semblent donner les meilleurs résultats. Ils se caractérisent par leurs non-toxicité, et leur capacité de former des complexes stables avec plusieurs métaux, étant des ligands de faible masse moléculaire [10]. Aussi, les citrates produisent des déchets faciles à traiter.

Néanmoins, des études récentes montrent que la gamme des dépôts de CuZn élaborés est limitée ou instable au niveau de la teneur en zinc. Par conséquent, on se trouve avec une gamme d'échantillons à teneur en zinc limitée, ou avec une gamme d'alliages qui manifestent une composition surfacique en Cu/Zn non homogène [54]. En fait, le processus de codéposition ainsi que le mécanisme de chélation des bains d'électrodéposition de CuZn n'ont pas été étudiés de manière approfondie, par conséquent les conditions d'obtention d'un bain de codéposition CuZn stable restent controversées.

F. B. A. Ferreira et al. [55] affirment qu'à des ratios molaires faibles en cuivre/citrate (1:2,5 et 1:5), les dépôts présentent une faible stabilité et une mauvaise reproductibilité, vu que l'addition de citrate inhibe fortement la réduction du cuivre [56]. Pour cet auteur, seuls les bains qui ont des rapports molaires cuivre/citrate égaux ou supérieurs à 1:25, peuvent être suffisamment stables pour l'électrodéposition d'alliage CuZn. Des résultats similaires ont également été obtenus pour des rapports molaires cuivre / citrate beaucoup plus élevés [57], jusqu'à 1:50 [58], [59].

En revanche, R. Özdemir et al. [60] ont utilisé des rapports plus petits presque égaux à 1:9 et 1:8 pour produire un revêtement en alliage de laiton, tandis que des résultats similaires ont été obtenus avec un rapport cuivre/citrate égal à 1:6 [54].

D'autres études qui ont concernées l'électrodéposition d'alliages ternaires, y compris Cu et Zn, rapportent l'utilisation de divers rapports molaires cuivre/citrate égaux à 1:40 [61] et à 1:10 [62] [63].

I.5. Comportement des alliages Cu-Zn vis-à-vis la corrosion

I.5.1. Généralités

Les laitons se caractérisent par une résistance remarquable à la corrosion dans des nombreux milieux, ce qui justifie leurs utilisations, à grande échelle, dans les systèmes de distribution d'eau potable, dans les surfaces texturées au laser, la séparation huile/eau, les industries des communications, de l'électronique et le contrôle hydraulique... [64]

Le comportement des laitons a été étudié dans des milieux très variés : les solutions de nitrite, les solutions tampon acide orthoborique, des solutions d'acide sulfurique et très fréquemment des solutions chlorurées. Ceci est expliqué, par les dégâts économiques par suite de la dégradation de ce matériau par l'action agressive des ions chlorure dans l'eau de mer.

Par conséquent, la stabilité des différents alliages Cu-Zn dans les solutions chlorurées, a été grandement étudiée, en évaluant l'effet de plusieurs paramètres sur les propriétés anticorrosives du laiton : température [65], ajout d'un élément d'alliage [66][67], durée d'immersion [68], pH [69][70], $[Cl^-]$ [71], inclinaison de la surface [70], présence d'inhibiteur [72] [73] [74] [75] [76]....).

I.5.2. Mécanisme de corrosion du laiton CuZn

Souvent, on parle de deux types de mécanismes de dissolution dans la littérature : des mécanismes de dissolution sélective (ou préférentielle) et non sélective (dissolution simultanée des deux métaux) [77][78]. Le type de dissolution mis en place est évalué selon trois principaux paramètres [79] : l'effet des anions présents dans l'environnement, la composition de l'alliage, et la différence de potentiel standard entre les métaux purs.

Le mécanisme de dissolution sélective est souvent défini comme une lixiviation de l'élément d'alliage le moins noble, le zinc dans le cas de l'alliage CuZn [80]. Le mécanisme de dissolution non-sélective est censé avoir lieu, si les conditions imposées par l'environnement corrosif, induit une instabilité des éléments d'alliage à l'état métallique. En effet, le potentiel de corrosion de l'alliage, les domaines de stabilité des éléments d'alliages purs et les interactions entre les réactions anodiques sont les principaux paramètres qui influent cette instabilité [15]. Dans ce qui suit on détaille les deux mécanismes de dissolution du laiton.

- Dissolution préférentielle

Plus la teneur en zinc de l'alliage de départ est importante, plus le matériau sera sensible à la dissolution préférentielle. Lors d'une dézincification, le Zn est dissous préférentiellement engendrant une surface poreuse stable. En effet, il y a un double mécanisme diffusionnel inverse, correspondant d'une part à la diffusion en volume des atomes de zinc à travers la couche " désaliée " jusqu'à la surface, et d'autre part à la diffusion en sens inverse des bilacunes. Ce qui permet d'expliquer l'apparition de gradients de concentration avec enrichissement progressif en cuivre, voire la formation de nouvelles phases riches en cuivre.

Ainsi, les laitons continuent à se dissoudre de façon permanente par diffusion d'atomes de zinc à partir du réseau d'alliage CuZn sans l'implication électrochimique du cuivre atomique [23]. Et les ions zinciques dissous dans l'environnement corrosif, vont former différents types de complexes, de précipités, ou/et rester à l'état dissous.

En outre, puisque la diffusion d'atomes de zinc engendre un changement de composition de l'alliage, le volume molaire de l'alliage change aussi. Ainsi on pourra observer un champ de contraintes superficielles, à savoir, une déformation élastique ou plastique, et même la création de fissures.

- Dissolution non sélective

La dézincification uniforme ou localisée peut se produire à la suite d'une dissolution simultanée du zinc et du cuivre dans le laiton, suivie d'une redéposition du cation métallique Cu dissous en solution sur les surfaces en laiton.

Ainsi les ions zinciques dissous dans le milieu de la dissolution, restent soit à l'état dissous, soit ils précipitent sous forme d'hydroxyde ou d'oxyde [67] [81].

1.5.3. L'effet des structures cristallines

Les laitons possèdent une bonne résistance vis-à-vis la corrosion qui est due à leur composition riche en cuivre : l'élément noble de l'alliage. Ainsi, il en découle que plus la teneur de zinc est importante dans l'alliage, plus la résistance vis-à-vis la corrosion s'affaiblit.

De ce fait, un laiton $\alpha\beta'$ est estimé moins résistant à la corrosion qu'un laiton monophasé α , et de la même manière, la phase α est considérée plus noble que la phase

β' . Des études récentes ont conclu que les potentiels de corrosion de ces phases, d'une manière générale, dépendent de leurs proportions Cu/Zn [23].

L'approche thermodynamique explique ceci par une sensibilité à la corrosion plus importante auprès du zinc [82].

1.5.3.1. Milieu aqueux

La Fig. I-12 présente le diagramme de Pourbaix de l'alliage CuZn dans H₂O à 25 °C [12]. Le diagramme permet l'identification des domaines de dominance des divers précipités, qui influent sur la passivité du cuivre et du zinc, dans cette gamme de pH. Également, le diagramme révèle les domaines de corrosion, passivité et immunité associés aux différentes phases de l'alliage binaire étudié.

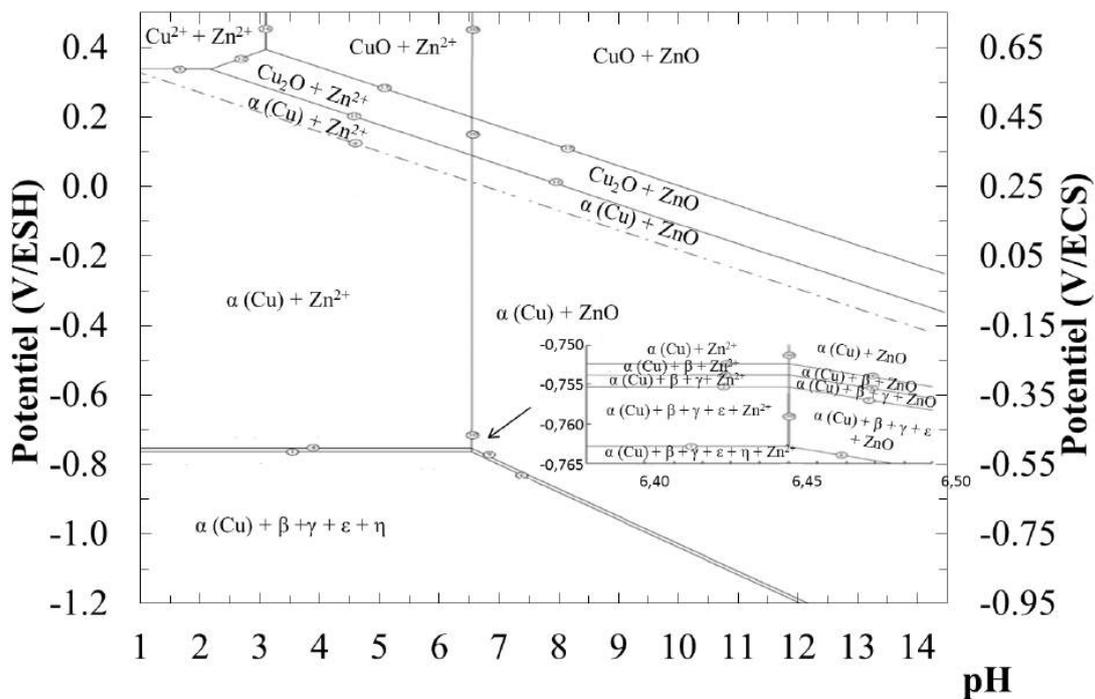


Fig. I-12 : Diagramme de Pourbaix pour le système Cu-Zn-H₂O (25 °C, 1 atm)[12].

Par conséquent, cette approche thermodynamique permet, dans un milieu aqueux, de prévoir les différentes réactions de corrosion susceptibles d'avoir lieu, en fonction des phases du laiton.

La Fig. I-12 montre que la phase α est dotée d'un domaine d'immunité beaucoup plus étendu que la phase β' , ceci est expliqué par leurs proportions Cu/Zn. En effet, plus la phase est riche en cuivre, d'avantage son potentiel de corrosion sera anobli.

Ainsi, l'approche thermodynamique indique une sensibilité à la corrosion plus importante auprès du zinc. Ce qui permet d'expliquer les phénomènes de dézincification de la phase β' par rapport à la phase α , ainsi que les dissolutions localisées sur la phase β' .

1.5.3.2. Milieu chloruré 3% NaCl

La littérature accrédite le fait que l'attaque des laitons par les ions chlorures et leur enrichissement en zinc augmentent leurs vitesses de corrosion et déplacent les potentiels de corrosion des alliages concernés à des valeurs plus négatives [66]. Par conséquent, il est admis que le laiton α , avec uniquement des phases cubiques centrées (CC), a une meilleure résistance à la corrosion que le laiton $\alpha\beta'$, cubique faces-centrées (FCC) [11]. En effet, dans une solution de 3% NaCl, I. K. Marshakov et al [83], indiquent que les valeurs de vitesse de corrosion de l'alliage avec la phase α uniquement ($K_\alpha = 4.3 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^2$ (par jour), et celle avec la phase β' en plus ($K_{\alpha\beta'} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^2$ (par jour)) sont légèrement différentes. Cependant, ils ont montré une différence plus significative au niveau de leurs coefficients de dézincification $Z_\alpha = 1,8$ et $Z_{\alpha\beta'} = 66,8$. Les coefficients de dézingage ont été déterminés en divisant les rapports C_{Zn}/C_{Cu} en solution par les rapports C_{Zn}/C_{Cu} dans l'alliage selon l'équation Eq. I-6 [83] :

$$Z_{Zn} = \frac{\left(\frac{C_{Zn}}{C_{Cu}}\right)_{sol}}{\left(\frac{C_{Zn}}{C_{Cu}}\right)_{alliage}} \quad \text{Eq. I-6}$$

Dans des études similaires qui s'appuient sur les mesures d'impédance, des auteurs [73][84][85] ont révélé que la valeur de résistance de polarisation (R_p) se déplace vers des valeurs plus faibles lors de l'augmentation de la teneur de zinc dans l'alliage. Sachant que R_p est inversement proportionnelle à l'intensité de corrosion, ce qui signifie que plus sa valeur est élevée, plus la résistance du laiton à la corrosion est importante. Ainsi, dans un milieu 3% NaCl, et après 1 h d'immersion, N.B Seddik et al [84] ont estimé la valeur de la résistance de polarisation (R_p) pour le CuZn_{36} à $4080 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Également, M. Finšgar [73], a indiqué une valeur similaire autour de $4000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour un alliage ayant 1% de plus en zinc (CuZn_{37}). Dans les mêmes conditions, et en utilisant un alliage plus riche en zinc (CuZn_{40}), la valeur de R_p décroît pour atteindre une valeur égale à $1410 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour [85].

D'autres études concluent que si la corrosion du laiton α est uniforme, la vitesse de corrosion dans l'eau de mer ne dépassera pas 1 mm/an. Néanmoins, dans le cas de

corrosion localisée, favorisée par la présence de la phase β' et marquée par la formation des "plugs" sur certaines zones, la vitesse de corrosion dans l'eau de mer atteint 4–5 mm/an [83].

I.5.4. Nature des produits du corrosion

Suite à la polarisation des alliages de laiton, dans des milieux contenant des chlorures, les surfaces de laiton révèlent, en général, une couche protectrice dont la composition dépend principalement de la concentration des ions chlorures, des teneurs en Cu et Zn [86] et de la durée de l'attaque.

Divers produits de corrosion sont susceptibles d'être formés : des oxydes, des oxychlorures et / ou chlorures différents. Les composés Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, et ZnO sont les composés les plus souvent détectés dans les milieux chlorurés [87], ainsi que des complexes solubles CuCl_2 [88] et des complexes insolubles $\text{CuCl}/\text{CuCl}_{2(\text{sd})}$ [87].

Les produits de corrosion peuvent se présenter sous plusieurs structures cristallines : polygone (Cu_2O (Fig. I-13 : (a)) et CuCl_2 (Fig. I-13 : (g))), cubique (Cu_2O (Fig. I-13 : (b))) [89], sphérique (Cu_2O) et également aiguillé : Cu_2O [90], ZnO , CuO , $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ [91] (Fig. I-13 : (c), (d), (e), (f)).

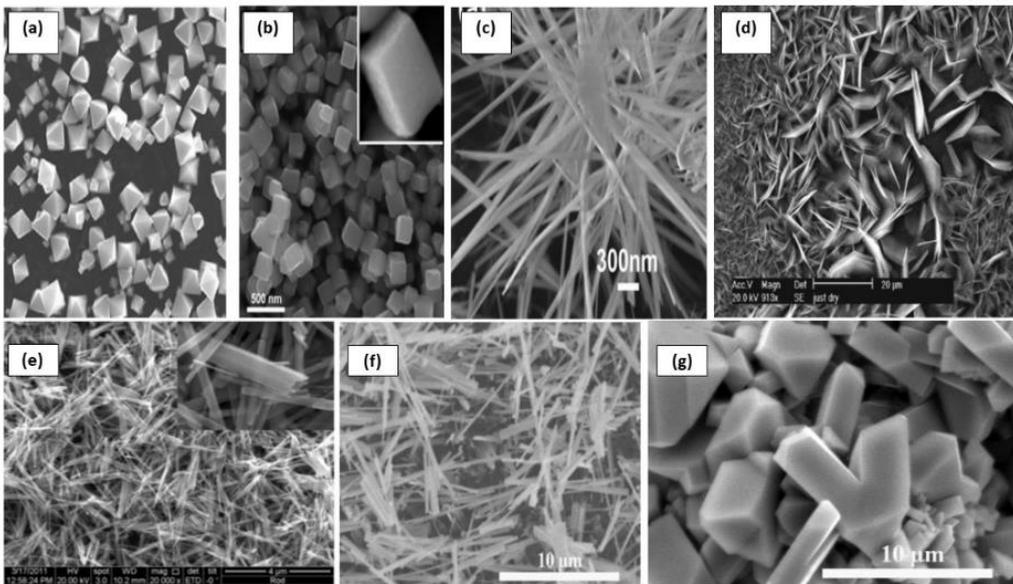


Fig. I-13 : Images MEB des quelques produits du corrosion de morphologie : polygonales (a) et (g); cubique (b); aiguillé (c), (d), (e), (f) [89] [90] [91].

I.5.5. Effet des additifs

Plusieurs additifs ont été utilisés afin d'améliorer la résistance de l'alliage cuivre-zinc à la corrosion en présence de Cl^- . Les éléments d'addition sont susceptibles de modifier la microstructure du laiton et en conséquence leur propriétés, soit :

- ✚ En entrant dans la constitution de ses phases et en formant une nouvelles phase diminuant ainsi les propriétés mécaniques mais améliorant sensiblement la résistance à la corrosion du laiton comme : l'étain (>1%), le magnésium, le nickel, l'aluminium, le fer, le manganèse, le cobalt, l'antimoine le silicium et l'arsenic (0.05 à 0.1 %) (amirauté). Ce dernier est très bénéfique en particulier pour les alliages monophasés. Il est certainement "l'inhibiteur" le plus efficace et le plus utilisé (0.05% dans l'alliage cuivre-zinc amirauté contenant 1% d'étain). Selon certains auteurs, une teneur même faible serait suffisante pour permettre la formation d'une fine couche d'éléments redéposés, bloquant ainsi la dissolution du zinc [92].
- ✚ En restant insoluble comme le Pb (1.8 à 3.5%), ce qui diminue les caractéristiques mécaniques du matériau mais et améliore son usinabilité et nettement la résistance de l'alliage par rapport à la corrosion en présence des ions Cl^- et SO_4^{2-} .

I.6. Conclusion

Cette synthèse bibliographique comprend initialement une présentation générale des laitons, leurs catégories, leurs histoires, leurs caractéristiques et l'intérêt qu'ils portent.

Par suite, l'étude des caractéristiques cristallines des laitons électrodéposés et issus de fonderie a eu lieu. L'accent a été mis sur le diagramme de phases, et l'étude des structures métallographiques des alliages binaires de laiton issus de fonderie et de l'électrodéposition. La littérature est peu étendue dans ce domaine. On a noté la complexification du diagramme dans le domaine basses températures (manque d'informations qui concerne les phases). D'où l'intérêt du chapitre IV qui vise à caractériser une large gamme des dépôts CuZn α et $\alpha\beta'$ électrodéposés.

On a enchainé avec une présentation bibliographique relative à l'électrodéposition de CuZn : principe du procédé, problématique, formulations d'électrolytes proposés. Les études récentes montrent que la gamme des dépôts de CuZn élaborés par ces bains est limitée ou instable (teneur en zinc). Cette partie a été exploitée dans la démarche entamée pour formuler un bain stable, afin de réussir l'électrodéposition des dépôts de CuZn (chapitre III).

Finalement, ce premier chapitre se clôture par un aperçu sur le comportement des laitons α et $\alpha\beta'$ dans un milieu chloruré de 3% NaCl. Les résultats présents dans la littérature ont suggéré différents mécanismes de corrosion, mais le sujet reste controversé. L'effet de la structure cristalline ainsi que les différents produits de corrosion susceptibles de se former dans le milieu, ont été également investigués. L'ensemble de ces informations va servir à orienter les démarches de l'étude comparative du comportement à la corrosion de deux types d'alliages CuZn α et $\alpha\beta'$ de deux d'origines différentes, (fonderie et électrodéposition), qui sera établie dans le troisième chapitre expérimental (chapitre V).

chapitre II : Dispositifs et conditions expérimentales mises en œuvre

II.1. Introduction

Ce chapitre comporte deux parties. La première propose un aperçu des techniques électrochimiques et spectroscopiques utilisées durant les étapes de formulation du bain de codéposition CuZn, de caractérisation des dépôts et de l'étude de la corrosion des systèmes formés. Pour chaque technique, on décrit son but, son principe d'utilisation et on étaye les conditions de mesure.

La seconde partie est dédiée majoritairement à la présentation des différents paramètres expérimentaux utilisés dans ce manuscrit. On présente principalement le matériel employé (électrolytes, substrats) et on détaille également les préparations de surface spécifiques pour chaque gamme de matériaux. Cette partie comporte aussi une présentation du logiciel Scilab exploité dans le chapitre III, afin de programmer un modèle de simulation théorique de quelques paramètres de formulation d'électrolyte de codéposition CuZn. Les scripts Scilab programmés ont servi à faire les calculs et les présentations schématiques des modèles théoriques qui évaluent l'effet du pH et les rapports de complexation de citrate sur la distribution des chélates de cuivre de différentes cinétiques d'électrodéposition.

II.2. Techniques électrochimiques et spectroscopiques

II.2.1. Techniques électrochimiques

II.2.1.1. Chronopotentiométrie

La Chronopotentiométrie a été utilisée pour élaborer des revêtements CuZn de quelques micromètres d'épaisseur dans l'électrolyte CuZn optimal (§. II.3.1.). C'est une méthode électrochimique non stationnaire, qui consiste à imposer une perturbation en courant pendant une durée déterminée et à enregistrer l'évolution du potentiel en fonction du temps.

Cette méthode a permis de favoriser la croissance des différents revêtements CuZn, en appliquant des courants relatifs à des domaines de potentiel qui se situent dans l'intervalle de codéposition de la fourchette de CuZn choisi. Ce domaine dépend de la composition de l'électrolyte, de la teneur de zinc dans l'alliage à déposer, ainsi que du rendement cathodique qui doit être suffisant. Ce dernier se positionne dans une zone de potentiel qui s'éloigne de la zone de dégagement de dihydrogène.

Les potentiels de codéposition ont été déterminés à partir d'une étude préliminaire du rapport entre les potentiels du domaine de codéposition de la Fig. III-12 et la teneur en zinc des dépôts élaborés. Le Tab II-1 regroupe les conditions opératoires utilisées afin de réaliser les dépôts CuZn étudiés dans le paragraphe IV.2.

Tab II-1 : Conditions d'électrodéposition en régime continu des revêtements CuZn.

Teneur en zinc % des revêtements CuZn	Densité du courant cathodique J_c (A.dm²)
33,0	0,070
35,0	0,080
37,0	0,090
39,0	0,100
42,0	0,12
45,0	0,13

II.2.1.2. La chronocoulométrie

La chronocoulométrie est une méthode d'analyse qui permet l'application d'un potentiel constant, et le suivi de l'évolution de la charge totale délivrée (correspondant à l'intégration du courant selon la durée) qui parcourt le circuit lors d'une transformation électrochimique au cours du temps [93].

La chronocoulométrie est régie par la loi de Faraday, qui permet de relier directement la quantité d'électricité Q utilisée pour la transformation électrochimique, à la quantité de matière présente à la surface d'électrode de travail en exploitant la relation suivante :

$$Q = I.t = n_{e^-} . F \quad \text{Eq. II-1}$$

Avec :

- Q : la quantité d'électricité délivrée au cours du temps (en C).
- I : courant imposé (A)
- t : temps d'électrolyse (s)
- n_{e^-} : nombre d'électrons échangés
- F : la constante de Faraday (96 485,34 C.mol⁻¹)

Cependant l'électrodéposition d'un métal ou plus est bien souvent accompagnée par des réactions parasites, ce qui implique qu'une partie de la quantité d'électricité mise en jeu est consommée par cette réaction [29]. Ainsi, la masse théorique de l'alliage CuZn déposée : m_{CuZn} , peut être exprimée suivant la loi de Faraday, sans l'intervention de la réduction des protons comme :

$$m_{CuZn} = \left[\frac{M_{Cu} \cdot j_{Cu} \cdot S \cdot t}{n_{Cu} \cdot F} + \frac{M_{Zn} \cdot j_{Zn} \cdot S \cdot t}{n_{Zn} \cdot F} \right] \quad \text{Eq. II-2}$$

Avec M_{Cu} et M_{Zn} les masses molaires des espèces zinc et cuivre (g/mol), j_{Cu} et j_{Zn} , les densités de courants partielles des éléments zinc et cuivre (A/cm²), S la surface de la cathode en cm², et n_A et n_B le nombre d'électrons échangés durant la réduction des espèces zinc et cuivre.

Lors de l'emploi de cette technique, des quantités de charge par rapport à des épaisseurs théoriques ont été choisies afin de permettre une cinétique de réduction comparative des ions métalliques. Pour chaque gamme électrodéposée de cuivre, de zinc ou de cuivre zinc, une seule valeur de potentiel appliquée a été choisie. Le rendement cathodique a été défini comme le rapport des quantités d'électricité expérimentale et théorique selon l'équation ci-dessous :

$$R = \frac{Q_{exp}}{Q_{th}} \quad \text{Eq. II-3}$$

La quantité d'électricité expérimentale a été calculée en se basant sur la déconvolution complexe des courbes de dissolution anodiques des dépôts correspondants.

II.2.1.3. La cellule de Hull

L'utilisation de la cellule de Hull (Fig. II-1) permet de définir le comportement d'un bain sur une gamme d'intensité étendue (Fig. II-2). Il est ainsi possible de visualiser l'influence des agents complexants sur le comportement d'un électrolyte dans les zones de fortes ou de faibles densités de courant. Ceci est un excellent complément aux études électrochimiques grâce à une approche semblable aux applications industrielles.

Les intensités locales appliquées en un point déterminé de la cathode peuvent être calculées approximativement selon l'équation ci-dessous :

$$S_k = I \cdot (5,10 - 5,24 \cdot \log x) \quad \text{Eq. II-4 [94]}$$

avec

S_k = la densité du courant local de point cathodique choisis en $A \cdot cm^2$.

I = intensité totale du courant traversant la cellule en A.

x = distance en cm depuis le point considéré jusqu'au bord de la cathode où l'intensité est maximale.

Les valeurs de densité du courant utilisées pour électrodéposer les dépôts CuZn (élaborés dans les chapitres IV et V, en régime continu) ont été calculés selon l'équation (Eq. II-4) .

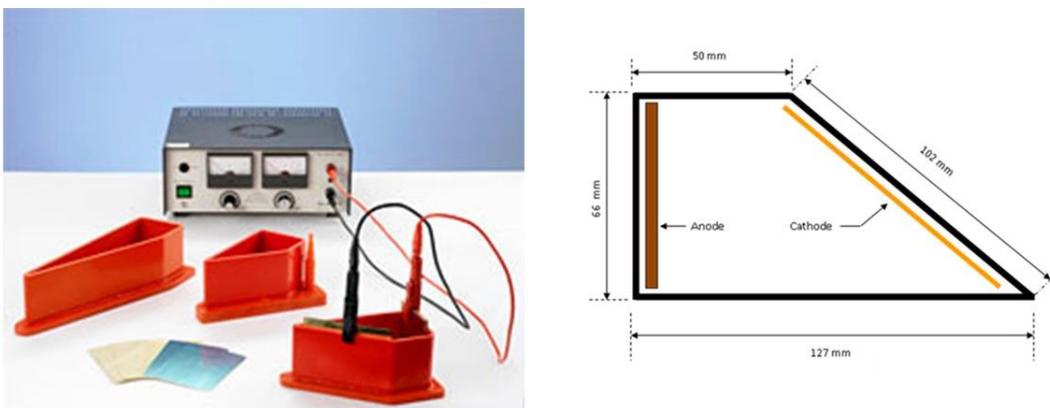


Fig. II-1 : Schéma d'une cellule de Hull [95].

Les essais des cellules de Hull sont présentés dans le chapitre III en utilisant une cellule de Hull standard en verre de volume 267 ml, avec une plage de densité de courant qui s'étale entre $0,01 \text{ mA.cm}^{-2}$ et $6,2 \text{ mA.cm}^{-2}$.

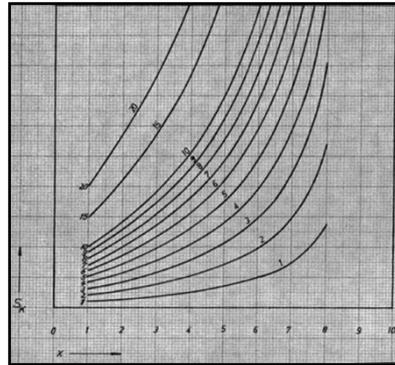


Fig. II-2 : Diagramme représentant les densités de courant correspondant à des intensités totales de cellule de Hull comprises entre 0 et 10 A [94].

Une plaque en acier non allié DCO1 (45 cm^2) et une plaque en acier inoxydable (60 cm^2) ont été utilisées respectivement comme cathode et anode. Le courant continu a été fourni par un générateur DC POWER SUPPLY AL 924 A.

II.2.1.4. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

Le potentiel libre (E_{lib} ou OCP) est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Ce potentiel dépend de la composition de l'électrolyte ainsi que de la nature de l'électrode de travail. Par conséquent, l'analyse du potentiel libre permet d'évaluer la présence d'interactions à l'interface électrolyte/revêtement/substrat (dégradation, passivation, immunité, ...).

D'une part, le suivi du potentiel en circuit ouvert a permis, l'identification d'interactions entre les électrolytes d'électrodéposition CuZn /substrats (acier et platine). Grâce à cette étude, on a optimisé au premier lieu les conditions d'élaboration des différents électrodépôts sous régime continu CuZn en évitant la formation des dépôts chimiques (chapitre : III, IV, et V). En effet, la comparaison entre la qualité des dépôts chimiques et celle des dépôts par imposition du courant/potentiel, a indiqué que ces derniers se caractérisent par une qualité supérieure (adhérence et aspect visuel). Cette étude s'est avérée d'une grande importance aussi lors de la compréhension (§. IV.3.2.) des mécanismes qui permettent le contrôle de la teneur d'alliage en régime pulsé (§. IV.3.2.) [96]. On note que les dépôts chimiques ont montré une composition qui varie entre 99% et 100% en cuivre, pour tous types d'électrolytes étudiés.

D'une autre part, les courbes de suivi de potentiel en fonction du temps ont permis la détermination du temps d'immersion nécessaire pour obtenir un potentiel libre stable (régime stationnaire), qui est une condition indispensable pour tracer les courbes de polarisation. Celle-ci s'est avérée d'une grande utilité lors de l'optimisation des paramètres d'oxydation potentiodynamique (§. IV.2.4.1.). Toutefois, une durée de stabilisation très longue peut provoquer une oxydation préalable des dépôts, surtout dans des milieux très agressifs, ce qui va fausser les calculs de rendement cathodique et les quantifications des phases. Une vérification de l'épaisseur/composition des dépôts par spectroscopie à fluorescence X a eu lieu, après chaque essai de stabilisation, afin de vérifier que les dépôts sont encore intacts. Le temps de stabilisation optimisé pour tous les essais de dissolution effectués dans le chapitre IV est de 30 secondes. En outre, toutes les mesures d' E_{lib} en fonction du temps, effectuées dans une solution de 3% NaCl, pour les laitons de fonderie et électrodéposés (§. V.2.1. et §. V.3.1.1.) ont une durée de 15 minutes. Ces mesures ont permis une première évaluation des modifications des surfaces étudiées dans ce milieu corrosif.

En effet, les variations de potentiel de corrosion enregistrées renseignent sur la dégradation, la passivation ou l'immunité d'une surface métallique. Cependant, le déplacement du potentiel de corrosion d'un métal vers des valeurs plus nobles n'est pas toujours lié à une augmentation de la résistance à la corrosion.

Les allures des courbes de la Fig. II-3 présentent les variations du potentiel libre en fonction du temps les plus souvent rencontrées. Ces courbes ((a), (b), (c), (d), (e)) reflètent différents aspects liés essentiellement à l'état de surface du métal protégé ou corrodé.

Si l'interface reste inchangée au cours du temps, le potentiel demeure constant (courbe a sur la Fig. II-3). Cependant, dans le cas d'une dissolution en continu du métal, le potentiel devient de moins en moins noble (courbe b sur la Fig. II-3). Ce dernier, peut également croître en fonction du temps d'immersion (courbe c sur la Fig. II-3) lorsque le métal se passive par la formation, à sa surface, d'un produit de corrosion insoluble et protecteur. Cet anoblissement est observé lorsqu'une électrode de fer est plongée dans une solution d'acide nitrique concentré.

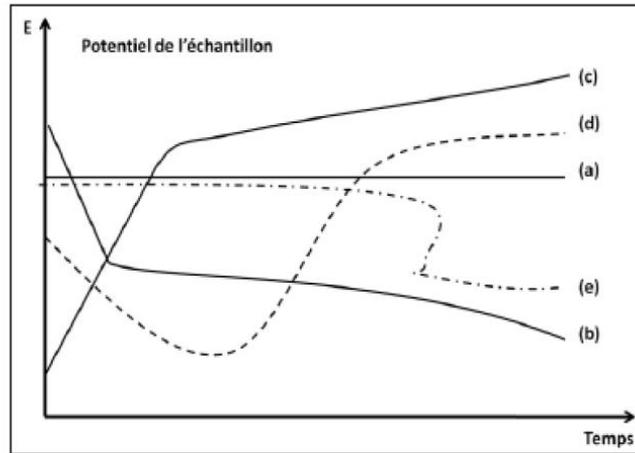


Fig. II-3 : Allures types des courbes potentiométriques $E_{lib} = f(t)$ [97].

Dans certains cas, le potentiel devient d'abord plus négatif, puis il tend vers des valeurs plus positives (*courbe d* sur la figure II-3). Cette évolution traduit une étape d'attaque ou de dissolution suivie d'un processus de passivation. C'est le cas de l'aluminium immergé dans une solution d'acide nitrique à 15 ou 20 %.

Une dernière allure peut également être observée (*courbe e* de la Fig. II-3). Le potentiel demeure sensiblement constant pendant un certain temps puis il se déplace brusquement vers des valeurs plus négatives. En effet, au moment de son immersion, le métal se recouvre d'une couche protectrice, celle-ci se développe dans un temps plus ou moins long puis elle se détruit. Le métal est alors mis à nu.

II.2.1.5. La polarisation linéaire

La voltamétrie linéaire consiste en un balayage en potentiel $E(t)$ et le relevé de la réponse en courant. Elle permet l'étude du comportement de différents systèmes électrochimiques et d'identifier les processus qui se déroulent à l'interface électrolyte/substrat [98].

La polarisation linéaire s'est avérée d'un très grand intérêt pour les études de la formulation (chapitre III), pour la quantification des phases (chapitre IV) et également pour analyser le comportement de CuZn de fonderie et électrodéposé vis-à-vis de la corrosion (chapitre V). La zone de balayage en potentiel ainsi que la vitesse de balayage ont été optimisées pour chaque essai en fonction des résultats attendus et des conditions expérimentales.

II.2.1.6. Déconvolution

La déconvolution a été utilisée afin de permettre à la fois de calculer le rendement de déposition (§. III.3.4.) et de quantifier les pourcentages des phases des différents dépôts CuZn (§. IV.2.3. et §. IV.2.4.) en se basant sur les lois de distributions normales [99][28]. D'une part, l'utilisation de la déconvolution permet de calculer les aires des courbes de dissolution et par conséquent le rendement en se basant sur la loi de Faraday (§. II.2.1.2.). D'autre part, et par suite de l'attribution des pics de dissolution anodique à différents potentiels, la déconvolution permet de calculer et d'évaluer la participation relative de chaque phase présente dans le dépôt dissout dans la réponse globale observée. La déconvolution complexe a été utilisée dans cette étude, car elle permet l'optimisation de la qualité du fit et particulièrement en présence de plusieurs phases. La Fig. II-4 illustre cette différence constatée au niveau de la qualité de l'ajustement (Fit) de la déconvolution simple (a) et complexe (b) de la courbe de dissolution anodique du dépôt monophasé CuZn₃₃ élaboré dans le chapitre IV (IV.2.4.3). On peut remarquer que la qualité du fit est meilleur lorsqu'il s'agit de la déconvolution complexe.

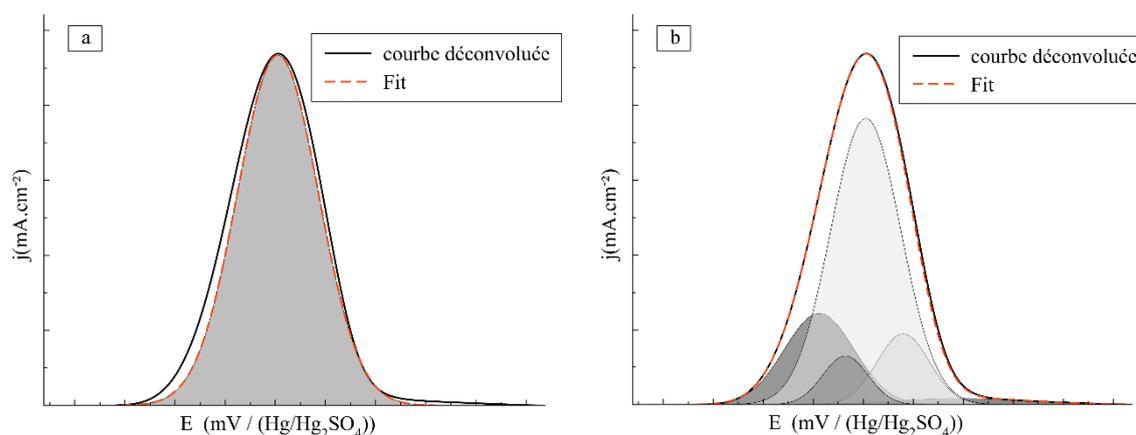


Fig. II-4 : Déconvolution d'une courbe de dissolution anodique d'un dépôt CuZn₃₃ monophasé : (a) simple, (b) complexe.

On a choisi la distribution normale gaussienne vu qu'on a obtenu des résultats similaires en utilisant la Lorentzienne et la Pseudo-voigt. Le traitement de l'ensemble des courbes a été fait moyennant le logiciel MagicPlot Pro 2.8.1.

II.2.1.7. Les courants pulsés

L'électrodéposition sous courants pulsés s'applique aux montages galvaniques ou intensiostatiques et repose sur l'utilisation de courants discontinus.

L'électrodéposition en courant pulsé fournit des paramètres supplémentaires comparativement à l'électrodéposition en courant continu : forme, amplitude du signal et fréquence. L'utilisation de cette technique permet donc d'élargir considérablement le champ d'application de l'électrodéposition (diminution des effets de bords, affinement de la structure sans ajouts d'additifs, amélioration d'épaisseur, ...) [100].

Le régime pulsé utilisé pour élaborer les revêtements CuZn dans le chapitre IV est le régime pulsé simple. Le schéma du signal en mode pulsé simple est représenté dans la Fig. II-5.

Le principe du courant pulsé simple est d'imposer une densité du courant cathodique J_c pendant un temps T_{on} (Temps de l'impulsion) puis une intensité nulle pendant un temps T_{off} (Temps de relaxation). La densité du courant moyenne (J_m) peut être exprimée avec l'équation Eq. II-5.

$$J_m = J_c * \left(\frac{T_{on}}{T + T_{off}} \right) = RC * J_c \quad \text{Eq. II-5}$$

Avec RC : le rapport cyclique.

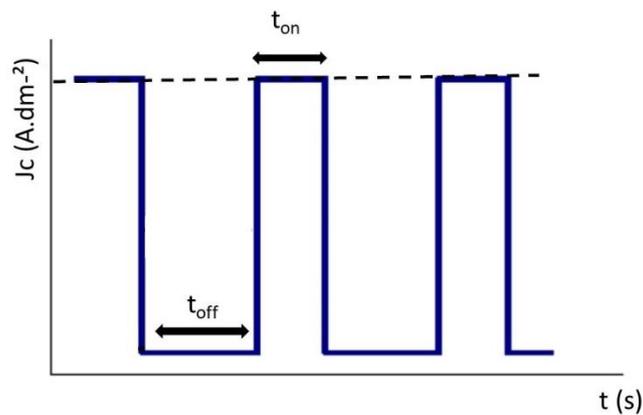


Fig. II-5 : Signal du courant pulsé simple utilisé [100].

Le générateur du courant pulsé utilisé pour élaborer les revêtements CuZn en régime pulsé dans le chapitre IV est Micronics systems. Le Tab II-2 regroupe les conditions opératoires utilisées afin d'élaborer les dépôts CuZn étudiés dans les paragraphes §. IV.3.3. et §. I.1.2. Les durées des essais ont été calculées en se basant sur la vitesse d'électrodéposition présentée dans la Fig. IV-15, afin d'élaborer des revêtements qui possèdent les mêmes épaisseurs (2 μm) des dépôts produits en régime continu et étudiés dans le paragraphe §. IV.2.

Tab II-2 : Conditions d'électrodéposition en régime pulsé des revêtements CuZn.

Teneur en zinc % des revêtements CuZn	Densité du courant cathodique Jc (A.dm ⁻²)	Fréquence (Hz)	Rapport cyclique RC
33,0	0,240	500	0.5
35,0	0,254	500	0.5
37,0	0,270	500	0.5
39,0	0,283	500	0.5
42,0	0,300	500	0.5
45,0	0,327	500	0.5

II.2.2. Techniques spectroscopiques

II.2.2.1. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, découverte en 1895, par le physicien allemand Röntgen [101]. Ainsi, en rencontrant un cristal, un faisceau des rayons X est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin.

En effet, les radiations électromagnétiques X ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Ångström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), du même ordre que les distances interatomiques d'un cristal. Étant donné qu'on définit un cristal comme un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif qui se répète périodiquement dans les trois dimensions (disques noirs (Fig. II-6)), ainsi un cristal est capable de diffracter les rayons X, puisqu'il constitue un réseau 3D. Ce réseau est constitué de plans parallèles et équidistants : les plans réticulaires dont les coordonnées sont définies par les indices de Miller (h,k,l).

La Fig. II-6 représente une coupe de plans réticulaires, passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance d. Ces rayons X diffractés sont obtenus suivant différents angles θ entre la surface de l'échantillon et le faisceau incident, qui sont directement liés aux plans réticulaires de la structure cristalline. Ce phénomène de diffraction est régi par la loi de Bragg (l'équation ci-dessous).

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad \text{Eq. II-6}$$

Avec

d : la distance inter-réticulaire (m).

θ : l'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau incident (°).

n : l'ordre de diffraction.

λ : la longueur d'onde des rayons X (m).

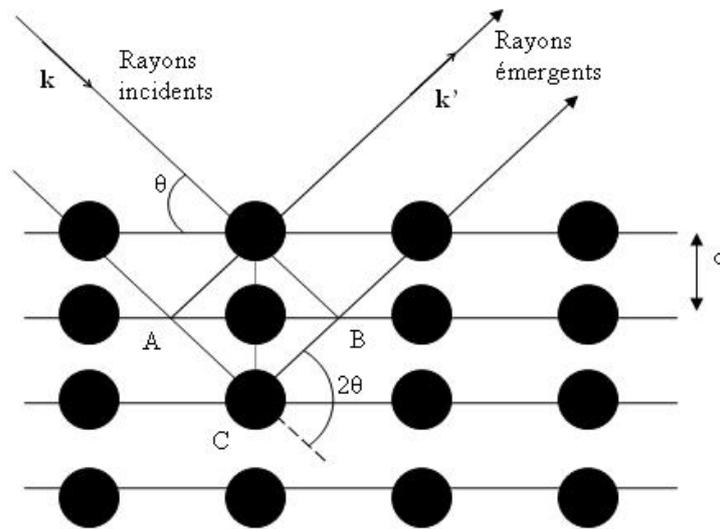


Fig. II-6 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d [101].

Par conséquent, la diffraction des rayons permet d'identifier le ou les composés cristallisés présents dans un matériau, d'étudier les différentes phases de matière et matériaux cristallins, et d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des éléments au sein d'un matériau.

Dans le présent travail, la DRX s'est avérée d'une grande utilité pour analyser les microstructures complexes des alliages CuZn, en raison des orientations préférées, des distributions granulométriques multimodales des cristallites, la teneur des différentes phases constitutives, et des déformations du réseau. Les analyses DRX ont été réalisées sur un D8 Discovery XRD avec une source Cu $K\alpha$ (réglages du générateur 40 kV et 40 mA), et à l'aide d'un détecteur à dispersion d'énergie Eiger avec ouverture linéaire de 2°. Les conditions d'acquisition sont rassemblées dans le Tab II-3 :

Tab II-3 : Conditions de mesure des diffractogrammes DRX.

2θ	de 15 ° à 100 °
Incrément	0.02 °
Vitesse	1 s / pas

L'exploitation des diffractogrammes DRX est effectuée via le logiciel d'identification des pics EVA 5.6 avec la base de données la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) ce qui a permis l'identification de la nature des différents cristallites.

II.2.2.1.1. L'affinement de Rietveld

L'affinement de Rietveld permet une minimisation des différences des modèles expérimentaux par rapport à un modèle calculé en minimisant la somme des moindres carrés. La méthode est un profil instrumental basé sur la convolution. Il est défini afin de calculer le diagramme de diffraction individuel des phases identifiées, tandis que l'arrière-plan et la ligne de base sont modélisés par des fonctions polynomiales. L'élargissement est modélisé par la taille des cristallites et la contribution à la déformation [102].

En effet, toutes les réflexions provenant du matériau sont prises en compte dans le cas de l'analyse des phases réalisée en utilisant l'analyse complète des motifs appliquée principalement dans le cas de matériaux métalliques. Dans un cas idéal, l'intensité intégrée de toutes les réflexions possibles est prise en compte pour chaque phase existant dans le matériau, mais seule la réflexion apparaissant dans le diffractogramme peut être prise en compte en cas de structures orientées.

Des méthodes de correction sont disponibles dans cette procédure, par exemple en cas de présence d'anisotropie, on pourra corriger par le March-Dollase ou les harmoniques [103]. Ainsi, en utilisant la méthode de raffinement de Rietveld, il est possible de prendre en compte et de corriger à la fois l'orientation préférentielle et la déformation accumulée dans le réseau, tandis que les tailles des cristallites sont calculées.

La méthode de raffinement de Rietveld a été exploitée afin d'étudier les structures complexes de différentes gammes de CuZn élaborées sur des électrodes en platine et en acier DC01, avant et après les traitements thermiques. La détermination du pourcentage de chacune des phases présentes ainsi que les tailles des cristallites ont été réalisées à travers l'affinement de Rietveld des diffractogrammes à l'aide du logiciel TOPAS™ 6.0. Au cours de nos expériences, la déformation du réseau n'était pas corrigée en raison d'une bonne conformité entre les diffractogrammes simulés et les diffractogrammes mesurés.

L'instrument est aligné selon le standard de SRM NIST 1976b. Le profil instrumental est calculé avec les paramètres fondamentaux d'approche (PFA) et la ligne de base est modélisée avec le polynôme de Chebyshev de 5^{ème} ordre.

II.2.2.1.2. Texture

La texture cristallographique se définit comme une orientation cristalline préférentielle [104]. En effet, Les cristaux se déforment selon des plans et des directions spécifiques. Ainsi, le fait de posséder une orientation préférentielle entraînera une variation des propriétés mécaniques selon cette direction, soit de l'anisotropie.

Cette hypothèse est valable pour des alliages de fonderie ou pour des alliages n'ayant pas subi de déformation ou dans les cas où l'anisotropie est assez minime pour qu'elle soit négligée.

En revanche, dans plusieurs autres cas, la texture a une influence importante surtout dans des domaines régis par des normes sévères, prenant l'exemple du domaine de l'aéronautique, où l'anisotropie doit être bien connue [105] [106].

On a caractérisé les textures de quelques alliages CuZn électrodéposés (résultats présentés le chapitre IV : et on les a comparés ensuite à des mesures effectuées dans des travaux récents sur des alliages de laiton de fonderie de même teneur en zinc [17].

Pour ce faire, on a utilisé l'indice de texture R_{hkl} (Relative Texture Coefficient). Il est déduit du rapport entre les intensités de pics des plans hkl de l'échantillon étudié E et d'un revêtement orienté aléatoirement R, ce qui permet de quantifier le degré d'orientation de l'échantillon dans une direction particulière (Eq. II-7) [107][29] :

$$R_{(h,k,l)} = \frac{\left(\frac{I_{hkl}}{\Sigma I_{hkl}}\right)_E}{\left(\frac{I_{hkl}}{\Sigma I_{hkl}}\right)_R} \quad \text{Eq. II-7}$$

Avec

- I_{hkl} : intensité du pic du plan cristallin hkl
- ΣI_{hkl} : somme des intensités de pic de tous les plans hkl

Si les indices de texturation des différents plans de l'échantillon sont plutôt faibles et relativement semblables, cela signifie que le revêtement ne présente pas d'orientation particulière. Si au contraire l'indice de texturation relatif d'un plan cristallin

est très élevé par rapport aux autres, alors le revêtement sera fortement orienté dans cette direction.

II.2.2.2. La spectrométrie UV-Visible

Dans cette étude, le degré de complexation des solutions a été évalué grâce au spectrophotométrie UV-visible. L'appareil utilisé est le spectrophotomètre mono-faisceau, dont le schéma de principe est présenté ci-dessous (Fig. II-7).

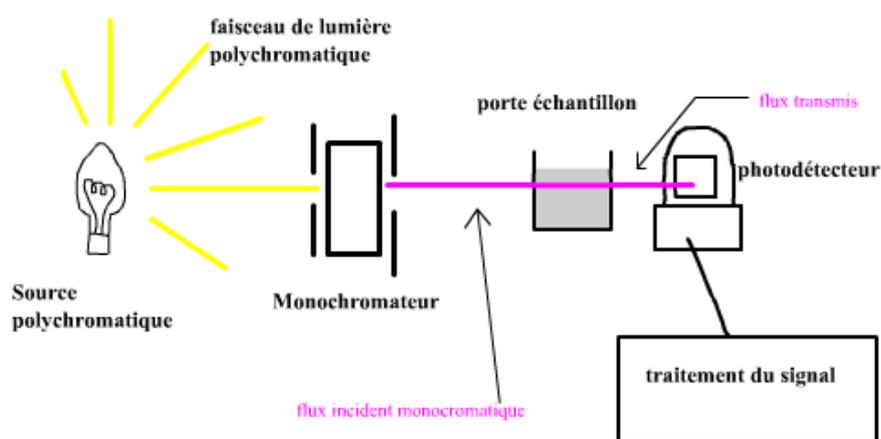


Fig. II-7 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible [108].

La technique est basée sur les propriétés de certaines molécules à absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Un balayage en fréquence permet de caractériser l'espèce présente en solution en remontant à la nature de la transition énergétique considérée. La Fig. II-8 présente les différents types de transitions en spectroscopie UV-VIS .

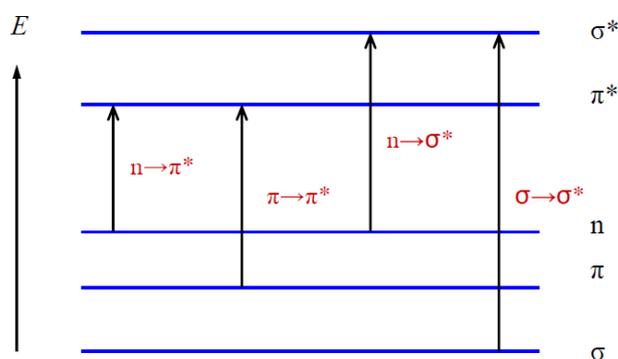


Fig. II-8 : Les différents changements énergétiques des transitions électroniques en UV-VIS [109].

Dans cette étude, les spectres UV-VIS ont permis l'évaluation et la comparaison de l'affinité de citrate à se complexer avec le cuivre et le zinc, ainsi que la détermination des rapports de complexation. En effet, en analysant les longueurs d'onde d'absorbance des espèces présentes dans la solution et l'intensité de leurs pics d'absorption en fonction de différents paramètres étudiés, on a pu identifier aussi bien la nature des chromophores formés, que la nature des transitions énergétiques correspondantes. Les chromophores sont définis comme un groupe d'atomes responsables des absorptions UV-Visible. Le Tab II-4 présente quelques chromophores ainsi que les caractéristiques de leurs transitions correspondantes.

Tab II-4 : Quelques chromophores et les transitions correspondantes [109].

Chromophores	Transition	λ_{\max} (nm)
H₂O	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	183
C-C C-H, CH₄	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	170, 173
C-X, CH₃OH, CH₃NH₂, CH₃I	$n \rightarrow \sigma^*$	180-260, 187, 215, 258
C=C, H₂C=CH₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	160-190, 162
H₂C=CH-CH=CH₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	217
C=O, H-CH=O	$n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$	270, 170-200, 270, 185
H₂C=CH-CH=O	$n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$	328, 208
C=N	$n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$	190, 300
N=N	$n \rightarrow \pi^*$	340
C=S	$n \rightarrow \pi^*$	500
NO₂	$n \rightarrow \pi^*$	420-450
N=O	$n \rightarrow \pi^*$	630-700

Un spectrophotomètre SECOMAM UVILINE 9400 est utilisé pour obtenir les spectres de chaque solution. Les changements dans les spectres d'absorption UV-VIS sont enregistrés via Excel. Le rapport citrate/cuivre et citrate/zinc varie de 1:0.25 à 1:50, et les concentrations initiales des solutions de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc sont égales à 10^{-2} M à 25 °C. Avant chaque analyse, une ligne de base est enregistrée, et la longueur d'onde d'absorbance varie de 190 nm à 900 nm.

II.2.2.3. La microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB), permet d'étudier la morphologie de surface des revêtements à l'échelle microscopique. Dans un microscope électronique à balayage, un faisceau électronique balaye la surface d'un échantillon. L'interaction

électron-matière génère alors plusieurs types d'émissions, comme le montre le schéma simplifié ci-dessous (Fig. II-9) .

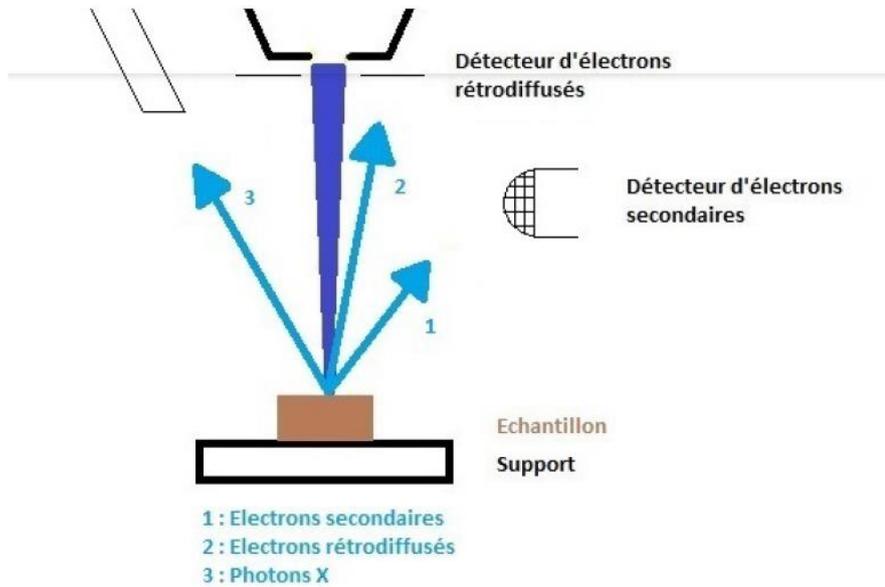


Fig. II-9 : Schéma simplifié de principe d'un Microscope Électronique à Balayage [29].

L'analyse des électrons secondaires émis après interaction du faisceau d'électrons primaires avec la matière informe sur la topographie de l'échantillon. Ces électrons possèdent une faible énergie (environ 50 eV) et proviennent des couches superficielles de la surface (10 nm), pour cette raison, ils sont très sensibles aux variations du profil de surface et permettent d'obtenir une cartographie détaillée de la morphologie des revêtements[110]. Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane. Les photons X rendent possible l'analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS).

Les images SEM ont été prises à l'aide d'un TESCAN MIRA3, examinées par le logiciel Essence™ de TESCAN de l'institut UTINAM. L'énergie du faisceau d'électrons primaires était de 24 kV. Les images ont été réalisées en mode « électrons secondaires » pour des grossissements de x500, x1000, x2000, x5000 et x50000.

II.2.2.4. Analyse de dispersion en énergie (EDS)

L'analyse de dispersion en énergie se déroule dans l'enceinte du microscope électronique. Cette technique est basée sur le même principe que la fluorescence X à la différence que l'ionisation du matériau est cette fois obtenue par un bombardement d'électrons.

Tandis que la spectrométrie de fluorescence X donne la composition globale de l'échantillon, l'analyse EDS permet de déterminer une composition élémentaire locale, en surface. L'EDS a permis une vérification de l'homogénéité en teneur de Zn des différents revêtements CuZn électrodéposés.

Aussi, elle s'est avérée d'une grande utilité lors d'identification des structures cristallines des produits de corrosion des échantillons de fonderie CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$ anodisés dans la solution 3% NaCl (Chapitre V : paragraphe § . V.2.8). Le Tab II-5 présente les résultats de l'analyse chimique locales par quantification EDS des produits de corrosion repérés avec les images MEB de la Fig. V-8.

Tab II-5 : Identification des structures cristallines des produits de corrosion des échantillons de fonderie CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$ repérés avec les images MEB de la Fig. V-8 : quantification EDS par analyse chimique locale .

Pourcentage massique atomique	A%(O)	A%(Cl)	A%(Cu)	A%(Zn)
Cu₂O sphérique	34.2909	0.8010	64.7947	0.1134
Cu₂O cubique	32.9234	0.3616	65.8456	0.8694
Cu₉₅Zn₀₅	0.0482	0.0915	95.2082	4.6521
CuCl₂	0.8309	63.6071	35.4002	0.1618

La quantification EDS a été exécutée avec un SAM PLUS : Beam Current = 12 V, Acc. La tension est égale à 24 keV, avec un angle de décollage équivalent à 30 °.

II.2.2.5. La spectroscopie de Fluorescence X (SFX)

C'est l'une des techniques analytiques la plus utilisée pour les analyses d'éléments grâce à sa forte précision ainsi que la simplicité et la rapidité des analyses. Le principe de la méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, ce dernier réémet ainsi de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon. En analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments chimiques.

Tous les échantillons élaborés lors du travail expérimental ont été analysés par SFX. La fluorescence X a permis un suivi de la répartition en épaisseur des revêtements CuZn élaborés en réalisant des cartographies (2D et 3D). Également, elle a permis l'analyse de la distribution de la teneur en zinc ou en cuivre des revêtements électrolytiques obtenus.

L'analyse des épaisseurs/ composition par SFX s'est avérée d'une grande utilité. D'une part, elle nous a permis, d'évaluer le rapport entre le courant imposé, la composition des électrolytes/teneur de zinc, et l'épaisseur des échantillons (§. III.4).

D'une autre part, pour le bain optimal utilisé dans le chapitre IV, la SFX a permis la vérification des épaisseurs ainsi que la teneur de zinc de chaque échantillon (IV.2. Grâce à ces analyses, on s'est assurés de quantifier des alliages de CuZn qui présentent une composition homogène en épaisseur et en surface, cela étant indispensable à la reproductibilité et la comparaison des résultats de l'étude par oxydation potentiodynamique.

La Fig. II-10 montre un exemple d'analyse SFX effectué au cours de l'étude de la formulation de bain de codéposition CuZn (chapitre III). Elle présente deux cartographies 3D ((a) et (b)) des mesures de l'épaisseur et du pourcentage de cuivre d'un échantillon CuZn déposé à l'aide de la cellule de Hull.

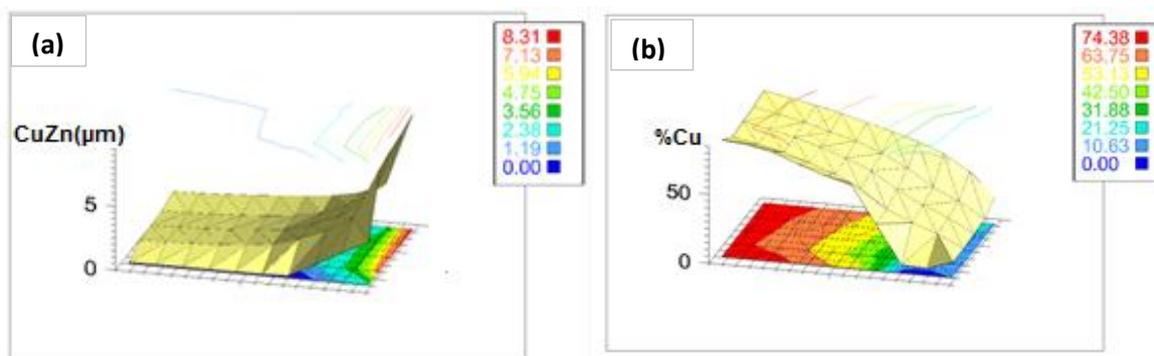


Fig. II-10 : Analyse de l'épaisseur et du pourcentage de cuivre d'un échantillon CuZn déposé sur une cellule de Hull par la spectroscopie de Fluorescence X (chapitre III).

L'appareil utilisé est de marque Fisher, de la gamme XDAL, et le logiciel exploité est le WinFTM. Deux programmes ont été créés, afin de permettre une analyse fiable de la composition des différents dépôts déposés sur de l'acier DC01 et du platine et d'en déduire l'épaisseur des dépôts.

II.2.2.6. Spectrométrie à décharge lumineuse

La spectroscopie à décharge lumineuse (SDL) est une méthode qui permet l'érosion progressive d'un l'échantillon tout en l'analysant qualitativement et quantitativement. La Fig. II-11 montre un schéma simplifié de principe de la spectrométrie à décharge lumineuse.

Les mesures doivent avoir lieu dans une atmosphère d'argon sous faible pression, afin de permettre une érosion par pulvérisation ionique. Une tension de quelques centaines de volts est appliquée entre l'anode et l'échantillon à analyser, ce qui permet une excitation des ions argons et ainsi un bombardement de la surface de l'échantillon.

Les atomes éjectés sont excités par collision avec les ions ou les électrons du plasma. Lors de leur retour à l'état fondamental, ces atomes excités émettent des photons d'onde caractéristique. Des photomultiplicateurs vont détecter ces rayonnements et les signaux vont être traités afin d'obtenir la répartition des éléments en fonction de la durée d'érosion.

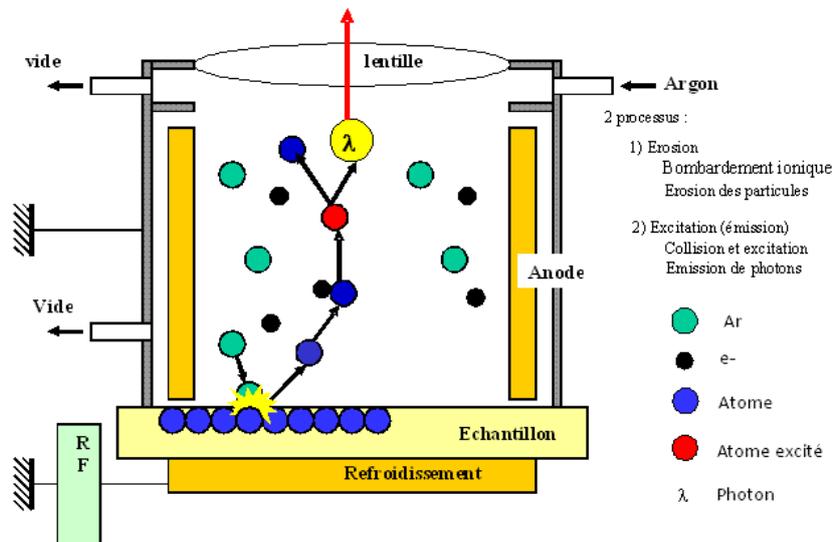


Fig. II-11 : Schéma simplifié de principe de la spectrométrie à décharge lumineuse [111].

Tous les échantillons de CuZn présentés dans ce manuscrit ont été analysés au début par SDL afin de vérifier que la répartition du pourcentage de Zn des différents dépôts est homogène en profondeur, à l'exception de celles déposées sur platine (électrodéposé et vérifiée antérieurement sur l'acier). Les mesures de l'épaisseur ont servi à la vérification des valeurs de la vitesse de déposition de chaque gamme de laitons

élaborés, calculées antérieurement en se basant sur des analyses SFX (§. III.4.). La Fig. II-12 présente, à titre d'exemple, le profil SDL d'un échantillon CuZn₇₀ déposé sur l'acier DC01, au cours de l'étude de formulation de bain de codéposition CuZn (chapitre III).

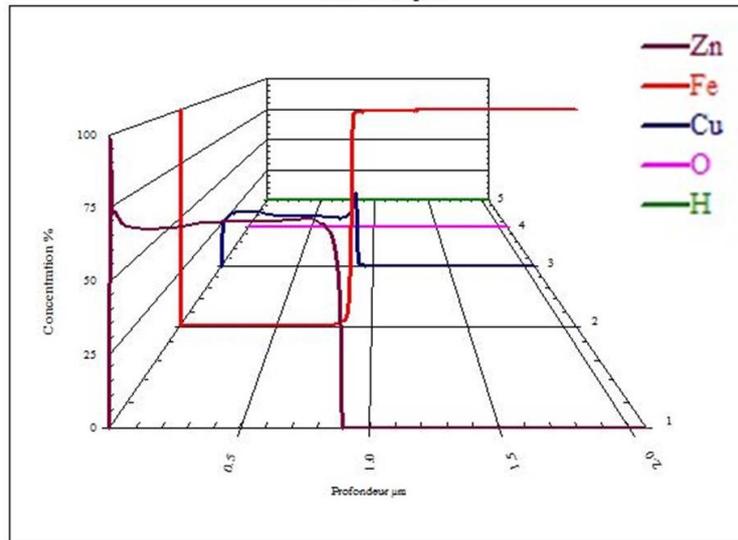


Fig. II-12 : Profil SDL d'un échantillon CuZn₇₀ déposé sur acier DC01 dans une cellule de Hull (chapitre III).

Ceci a permis aussi, la création des programmes d'analyses SFX qui ont facilités l'analyse de la composition et de l'épaisseur de tous types d'échantillons de CuZn élaborés sur platine et acier au cours de cette étude. L'appareil utilisé est le GD Profiler, HORIBA, Jobin Yvon.

II.2.2.7. Microscope à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique d'imagerie, de très haute résolution, à balayage de sonde, développée en 1985 par G. Binnig, C.F. Quate et C.Gerber. Elle permet de réaliser la topographie de la surface d'un échantillon même à très petites échelles allant de quelques nanomètres à quelques microns, d'où réside sa spécificité par rapport aux microscopes usuels.

Le principe de fonctionnement de l'AFM (Fig. II-13) est lié à un levier souple au bout duquel se trouve une pointe nanométrique. Pour effectuer la mesure, le levier est approché de la surface de l'échantillon, sous l'effet des interactions pointe-échantillon, le levier se tord et la déflexion de son extrémité est mesurée par un système de détection optique. Le faisceau laser est réfléchi sur le levier, s'écartant plus ou moins du centre d'une photodiode à quatre quadrants. La mesure de la déflexion du lever (utilisé dans son

domaine élastique) revient à mesurer la force appliquée sur la surface par la pointe (et vice-versa). En ajustant la distance entre la pointe et l'échantillon, il est possible d'enregistrer les changements de distance au cours du balayage : une image topographique de l'échantillon est alors obtenue [112].

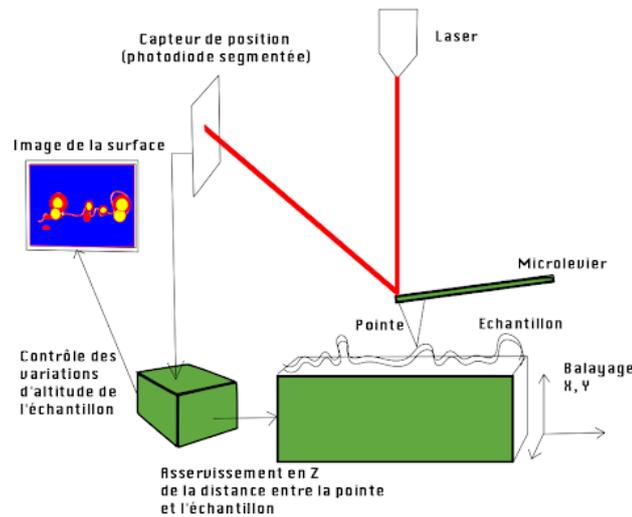


Fig. II-13 : Schéma simplifié de principe de la microscopie à force atomique [113].

Les mesures AFM ont été effectuées à l'aide d'un dispositif NanoObserver CSI®, tandis que le traitement des données a été réalisé avec le logiciel MountainsMap™ de Digital Surf®. Le Tab II-6 donne les paramètres de rugosité mesurés par cette technique ainsi que les conditions de mesure.

Tab II-6 : Les paramètres de rugosité mesurés par AFM et conditions de mesure.

Paramètres mesurés	<p>Sa : la hauteur moyenne arithmétique de la surface des échantillons.</p> <p>Sa : la hauteur moyenne arithmétique de la surface des échantillons.</p>
Conditions de mesure	<p>Nombre de points de mesure/échantillon=6.</p> <p>Astuce : AppNano Fort DD ACTA.</p> <p>Mode : contact.</p> <p>Surface d'analyse : 50 μm x 50 μm.</p> <p>Vitesse de scan : 0.75 ligne/s.</p>

II.2.2.8. HIROX

Le HIROX RH2000 est un microscope numérique de très haute résolution. Le système est composé d'une unité centrale, des objectifs fixés à une caméra maximisant leurs performances, un éclairage optimal pour les objets, des pieds contrôlables avec précision, des applications riches en fonctionnalités et une observation confortable.

Les images Hirox ont été prises avec un objectif zoom 10x motorisé haute résolution 35x - 10000x, et traitées avec un programme « HIROX RH2000 Next generation ». Les images Hirox ont été principalement utilisées, afin d'évaluer l'aspect des surfaces des échantillons CuZn anodisés, ainsi que pour déterminer le type de corrosion : localisée ou uniforme (§ .V.2.3). On présente ci-dessous une brève définition de la corrosion électrochimique, et des deux types de corrosion mentionnés ci-dessus ainsi que leurs différences morphologiques.

I.1.1.1.1. Morphologie de la corrosion électrochimique

La corrosion est de nature électrochimique si le milieu d'analyse est aqueux. Deux réactions sont mises en jeu au moins. La première correspond à l'oxydation du métal « M » qui provoque le passage en solution des ions métalliques et la seconde est une réaction de réduction cathodique d'espèces électroactives présentes en solution. Ces deux réactions élémentaires se passent en même temps avec la même vitesse. La corrosion obéit donc aux principes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique. L'approche thermodynamique permet de prévoir la possibilité ou non de la réaction de corrosion. Tandis que l'approche cinétique évalue les vitesses des deux réactions élémentaires et par conséquent la vitesse globale de la corrosion.

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes catégories : la corrosion généralisée et la corrosion localisée.

II.2.2.8.2.1. Corrosion généralisée

La corrosion dite généralisée ou uniforme est la forme la plus classique de corrosion. On a présenté au-dessous un schéma simplifié de la morphologie de la corrosion uniforme (Fig. II-14).

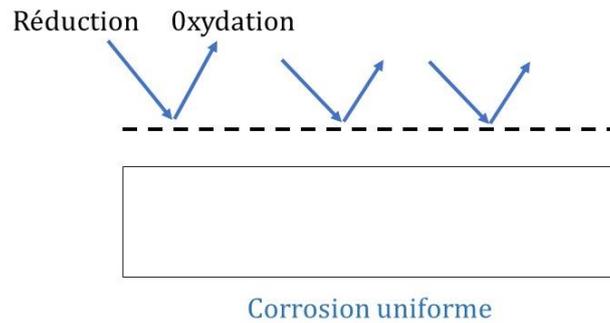


Fig. II-14 : Schéma simplifié de la morphologie de la corrosion uniforme.

Elle se caractérise par une dissolution uniforme due à une réaction chimique ou électrochimique sur toute la surface du métal, sa vitesse est identique en tout point de la surface attaquée. Elle se manifeste par une diminution d'épaisseur par unité de temps ou par perte de masse par unité de surface, et par unité de temps [114].

II.2.2.8.2.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée découle toujours de la corrosion uniforme, par couplage galvanique entre les zones hétérogènes. Il suffit alors d'une petite anode et d'une grande cathode pour générer des vitesses de pénétration locales très importantes. En effet, ces hétérogénéités locales peuvent être préexistantes dans le métal ou dans le milieu corrosif. Au contraire de la corrosion uniforme, on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques [115]. On a schématisé au-dessous la morphologie de la corrosion localisée d'une façon simplifiée (Fig. II-15).

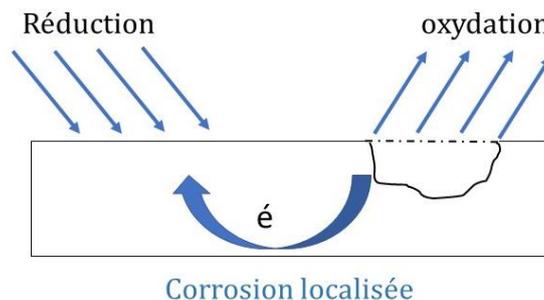


Fig. II-15 : Schéma simplifié de la morphologie de la corrosion localisée.

Ce type de corrosion ne peut pas être mesuré par perte de masse ou diminution d'épaisseur d'où l'usage de plusieurs techniques spectroscopiques ainsi que des mesures électrochimiques pour caractériser proprement l'évolution des surfaces des échantillons de laiton anodisés dans le chapitre V.

II.3. Paramètres expérimentaux et modèle théorique

II.3.1. Électrolytes étudiés

Tous les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique. Citrate de sodium déshydraté $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5(\text{H}_2\text{O})_2$, sulfate de cuivre (II) pentahydraté $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$, sulfate de zinc heptahydraté $\text{ZnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$, chlorure de sodium NaCl sont obtenus auprès de Honeywell Fluka ($p \geq 99\%$). Les valeurs de pH sont ajustées à l'aide des solutions d'acide sulfurique H_2SO_4 et de l'hydroxyde de sodium NaOH , obtenues auprès de Sigma Aldrich. Le rapport X:Y est utilisé pour toutes les expériences pour décrire le rapport molaire entre les ions métalliques et les ligands. Donc pour X (mol) d'ions métalliques on a Y (mol) d'ions citrates. La concentration du métal X correspond à 0.02 mol.L^{-1} . Toutes les solutions synthétisées sont maintenues à une température ambiante, aérée et sans agitation. Le bain optimal est composé d'un ratio de cuivre/citrate égale à de 1:10, la concentration de ZnSO_4 égale à 0.2 M et la valeur de pH est fixée à 5. Le ratio du cuivre/citrate (1:10) a été choisi en considérant le rendement d'électrodéposition important des dépôts de cuivre à ce ratio (Fig. III-15). Ceci a été dicté par le choix du panel de CuZn électrodéposé dans le chapitre IV : (la teneur de cuivre varie entre 67% et 55%).

II.3.2. Matériaux et conditions expérimentaux

II.3.2.1. Cellules à trois électrodes

Toutes les essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule thermostatique classique à 3 électrodes moyennant un potentiostat Biologic Sp 300. L'électrode de référence est de symbole $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$. Alors que, le choix des autres électrodes (électrode de travail et contre électrode), dépend de la nature de l'essai.

Les courbes voltampérométriques et coulométriques présentées dans le chapitre III, ont été enregistrées à l'aide d'une électrode auxiliaire en platine de 1 mm de diamètre. L'électrode de travail est un embout en platine. Il s'agit d'une pointe en platine sur mesure, intégrée dans un support en PVDF pour une électrode à disque rotatif (Radiochemie, Analys), avec un diamètre de 2 mm.

Dans le chapitre IV, les dépôts CuZn ont été élaborés sur des électrodes de travail en acier et en platine. Des pastilles en platine d'un diamètre de $0,04 \text{ cm}^2$ ont été utilisés pour les dissolution anodiques des dépôts CuZn afin d'éviter toute interaction avec le substrat au moment de la dissolution (le cas de l'acier DC01). L'électrode auxiliaire

utilisée est un électrode en platine de 1 mm de diamètre. Pour les traitements thermiques effectués afin de quantifier les phases α et β' , on a utilisé de l'acier DC01 (4 cm^2), car il est couramment employé dans le domaine des traitements de surface. L' électrode auxiliaire utilisée est une grille de titane platinée (16 cm^2).

Dans le chapitre V, l'étude a été menée en utilisant deux nuances de laiton α et $\alpha\beta'$ (CuZn_{30} et CuZn_{39}), de différentes origines : fonderie et électrodéposition. Le pourcentage massique de chaque laiton de fonderie est donné dans le *Tab II-7*.

Tab II-7 : Pourcentage massique des laitons de fonderie : $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ et $\text{Cu}_{61}\text{Zn}_{39}$.

La composition de l'élément (% en poids)	% Zn	% Cu	% Pb	% Fe	% Al	% Sn	% Ni
laiton α ($\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$)	30.2	69.8	0.003	0.005	0.002	0.005	0.002
laiton $\alpha\beta'$ ($\text{Cu}_{61}\text{Zn}_{39}$)	39.4	60.5	0.003	0.034	0.002	0.001	0.007

Les électrodépôts en laiton ont été élaborés sur une électrode en platine ($0,785 \text{ cm}^2$). On note que les surfaces ainsi que les épaisseurs de ces dépôts sont plus importantes que celles étudiées lors de la vérification de la structure cristalline (quantification des phases par voie électrochimique dans le chapitre IV : §. IV.2.4). Ceci a permis un suivi approprié du mécanisme de corrosion de laiton : la lixiviation de zinc ou du mécanisme de dissolution simultanée/redéposition de cuivre. En revanche la quantification des phases n'a pas été possible pour deux raisons :

- (i) Les analyses par abscission des résultats de DRX couplés aux dissolutions potentiodynamiques effectuées auparavant sont inadaptées dans le cas des réseaux cristallins infinis.
- (ii) L'agressivité du milieu implique une accélération de la dissolution de deux phases et par conséquent le chevauchement des pics d'oxydations. Toutefois, le choix de ce milieu a permis l'évaluation globale du mécanisme de corrosion, ainsi que l'évolution de la couche de protection.

L' électrode auxiliaire utilisé est une grille de titane platinée (4 cm^2).

II.3.2.2. Préparations des surfaces

Les électrodes de travail en acier DC01, ont subi deux types de préparation de surface. On a commencé par le décapage qui a été exécuté à l'aide d'une solution à 17% de HCl, afin d'éliminer le dépôt protecteur de zinc. Et on a enchainé après avec le dégraissage chimique, qu'a été réalisé à l'aide d'un bain composé de 100 mL de 1000 PRELIK et 5 mL de tensioactive AB 40 - Coventya pendant 10 minutes à 65 °C.

Les embouts de platine de 2 mm de diamètre, ont été polis avec du papier de carbure de silicium jusqu'à un grade de 2400 avant chaque expérience. Les pastilles de platine, 0,4 cm² et 0,785 cm², ont été polis mécaniquement et graduellement jusqu'à un polissage dit « miroir », précédé par le même type de décapage que pour l'acier DC01.

Tab II-8 : Pourcentage massique de l'acier DC01.

La composition de l'élément (% en poids)	% C	% P	% S	% Mn	% Fe
Acier DC01	0.120	0.045	0.045	0.600	97.190

Les plaques du laiton de fonderie (4 cm²) ont été polies avec du papier de carbure de silicium jusqu'à un grade de 2400 avant chaque expérience. Ceci a ensuite été suivi d'un polissage chimique dans une solution de 17% HCl pendant 1 minute, après immersion dans un bain constitué de 100 mL d'ENPREP Z72 60 g/L (solution de dégraissage) à 60 °C sous un courant anodique de 1 A/dm² pendant 2 minutes.

II.3.3. Modèle théorique de l'évaluation de l'effet de pH et les rapports de complexation de citrate sur la distribution des chélates de cuivre à différentes cinétiques d'électrodéposition

II.3.3.1. Scilab

Le logiciel Scilab® (contraction de Scientific Laboratory) [116] a été utilisé afin de programmer un modèle de simulation théorique de quelques paramètres de formulation d'électrolyte de codéposition CuZn, exploité dans le chapitre III pour appuyer l'étude de la formulation. On a choisi de programmer avec SCILAB vu que ce logiciel libre de calcul numérique multi-plateforme se caractérise par un langage de programmation orienté vers les calculs numériques de haut niveau.

En effet, on utilise souvent Scilab pour des traitements du signal, des analyses statistiques, des traitements d'images, des simulations de dynamique des fluides, l'optimisation numérique, la modélisation et simulation de systèmes dynamiques explicites et implicites.

Scilab peut exécuter des instructions en ligne de commande, ainsi que des fichiers de commande (scripts) contenant des instructions (format texte). On peut exécuter des programmes Fortran ou C à partir de Scilab. Il est également possible d'utiliser le moteur de Scilab depuis une application externe grâce à l'API `call_scilab`. Scilab est complété par un environnement graphique Xcos (basé sur Scicos) comparable à l'environnement graphique Simulink fourni avec Matlab.

L'environnement de calcul créé pour l'étude de formulation avec Scilab a permis l'estimation de la concentration d'équilibre des chélates de cuivre/citrate en fonction du pH et de la concentration initiale du citrate dans la solution. Les calculs sont basés sur le modèle de Daniele et al. [117]. Ce dernier s'intéresse à la formation des différents chélates de citrate-cuivre. Il se caractérise par une bonne conformité entre les résultats théoriques et expérimentaux.

En effet, bien comprendre les processus impliqués lors de l'électrodéposition est primordial lors de la formulation d'un électrolyte performant. Il est important d'étudier la distribution des différents chélates, qui présentent en générale différentes cinétiques d'électrodéposition, ce qui peut influencer le mécanisme d'électrodéposition.

Ainsi, les équations permettant de calculer les concentrations des différentes formes complexes et les constantes de stabilité sont présentées dans le chapitre III : (paragraphe §. III.2). Les concentrations initiales d'ions métalliques et de ligands ont été choisies et introduites dans deux scripts Scilab, en fonction des conditions expérimentales étudiées.

Dans cette étude, on a opté pour deux scripts Scilab pour exécuter les calculs demandés, étant donné que les scripts sont définis comme les instructions Scilab dans un fichier texte portant l'extension de nom de fichier ".sce".

Ces scripts ont été utilisés afin de permettre l'estimation de la concentration d'équilibre des chélates de cuivre/citrate en fonction du pH pour le premier (ANNEXE 1)

et en fonction de la concentration initiale de citrate ajoutée à la solution pour le deuxième (ANNEXE 2) et pour chacun, les traçages des courbes ainsi trouvées.

II.4. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation de l'ensemble des techniques électrochimiques et spectroscopiques utilisées durant les études : de formulation, d'élaboration et de caractérisation des revêtements CuZn, et du comportement électrochimique dans un milieu chloruré à 3% NaCl des laitons α et $\alpha\beta'$ issus de l'électrodéposition et de fonderie. On a détaillé les principes de chaque technique ainsi que les conditions de mesure. On a décrit également les différents paramètres expérimentaux utilisés dans ce manuscrit ainsi que le modèle de simulation théorique qu'on a programmé afin d'étudier quelques paramètres de formulation d'électrolyte de codéposition CuZn.

chapitre III : Étude de la formulation

III.1. Introduction

Le laiton est l'alliage du cuivre le plus fabriqué à l'échelle industrielle. Il est habituellement produit par la méthode de fusion malgré sa forte consommation d'énergie [2]. L'électrodéposition peut présenter un procédé alternatif avec des bains non-cyanurés mais l'industrialisation de ces procédés n'existe pas encore [24]. Ceci est dû principalement à l'éloignement des potentiels d'électrodéposition du cuivre et du zinc (1 V) [24]. En effet, la différence entre les deux potentiels de déposition des deux espèces métalliques doit être inférieure à 30 mV (§.I.4.2.1.) [32][118] [4] [5] [6].

Ce chapitre vise à approfondir la compréhension des paramètres de formulation qui agissent sur le rapprochement de ces deux potentiels d'électrodéposition, en retardant la réduction de l'espèce la plus noble dans la solution par complexation. Plusieurs sont les recherches qui ont essayées de trouver un complexant performant, les citrates semblent donner les meilleurs résultats mais à des rapport Cu/Cit très importants (§. I.4.2.2). De ce fait, trois points principaux ont été étudiés : - l'analyse du mécanisme de chélation par rapport à l'aptitude à la coréduction, - l'effet du rapport complexant/ions métalliques et du pH sur le processus d'électrodéposition, et - l'évaluation de la performance de deux électrolytes de codéposition CuZn par rapport à leurs capacités de permettre le contrôle de la teneur d'alliage en fonction de la densité du courant appliqué.

Pour ce faire, plusieurs techniques analytiques et électrochimiques ont été employées, principalement : la spectroscopie UV-VIS, la spectrométrie de fluorescence des rayons X, la voltamétrie linéaire, la dissolution potentiodynamique, la chronocoulométrie et la cellule de Hull.

III.2. Mécanisme de chélation-Aptitude à la coreduction

III.2.1. Rapport complexant/ions métalliques et sélectivité

Afin de permettre la codéposition anormale de CuZn (§. I.4.2). la surtension du métal le plus électropositif doit être augmentée en modifiant la cinétique de déposition par l'ajout d'un agent complexant. Donc, un agent complexant performant doit se combiner préférentiellement avec les ions du métal le plus noble en réduisant son activité à des valeurs très faibles. La spectroscopie UV-VIS fournit une analyse quantitative utile pour trouver le rapport approprié pour complexer le cuivre par des ions citrate, et déterminer avec quels ions métalliques les citrates se complexent de préférence.

Pour ce faire, des solutions de citrate, Cu(II)/citrate et Zn(II)/citrate ont été synthétisées, et les rapports molaires varient de 1:0 jusqu'à 1:50 pour les deux cations (le protocole opératoire est décrit dans (§ II.2.2.2). La Fig. III-1 présente les différentes bandes d'absorption UV-VIS de la solution de cuivre (Fig. III-1) et celle de zinc (Fig. III-2) enregistrées en absence et en présence de citrate. On note que, les spectres obtenus pour des rapports $\geq 1:10$ sont identiques, pour les deux cations, c'est pourquoi, ils n'apparaissent pas sur les figures.

On remarque que, les spectres d'absorption des solutions de cuivre sans et avec citrate (Fig. III-1) présentent une large bande d'absorption caractérisée par une longueur d'onde maximale λ_{\max} voisine de 750 nm. Cette bande a été attribuée aux transitions d-d du cuivre (II)-ligand donneur d'oxygène [119].

Dans la solution "témoin" sans citrate (courbe (1) de la Fig. III-1), les bandes d'absorption visibles sont liées probablement à la formation du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$. En ajoutant de citrate, λ_{\max} se décale légèrement vers l'ultraviolet et les pics dans la zone visible s'intensifient. Ceci indique qu'en présence de citrate, il y'a formation d'un complexe plus stable que $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$, qui est $[\text{Cu}_2(\text{Cit}^{3-})_2]^{2-}$ (avec $\text{Cit}^{3-}=[\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5]^{3-}$) [74] [75]. Ce dernier nécessite plus d'énergie pour favoriser la transition électronique. Lorsque le niveau de citrate augmente, $[\text{Cu}_2(\text{Cit}^{3-})_2]^{2-}$ présente une absorption maximale pour un rapport égale à 1:1. Au-delà de ce rapport, toutes les courbes (3 à 6) indiquent la même absorption optique indépendamment des concentrations de citrate. Ceci est vérifié jusqu'à un rapport 1:50 (non illustré ici). Ce qui plaide en faveur de la formation d'un complexe stable Cu/Cit à partir d'un rapport 1:1.

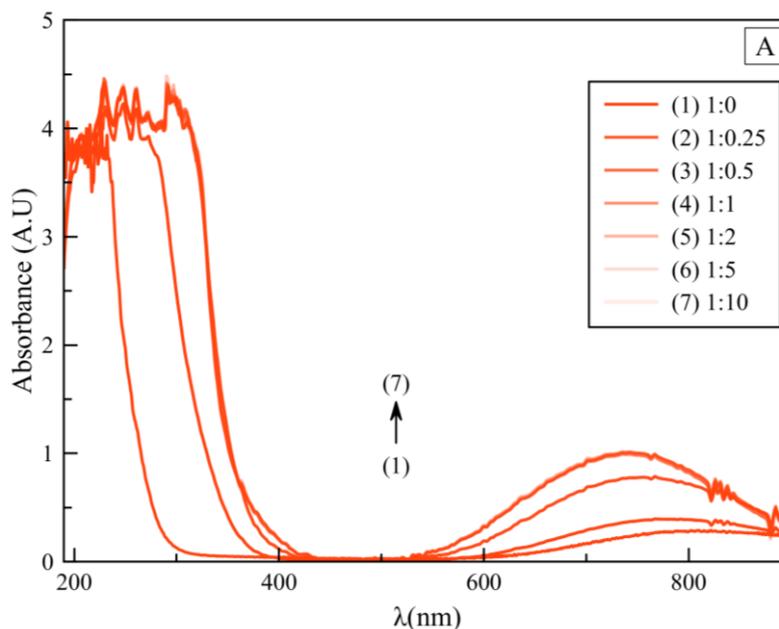


Fig. III-1 : Spectres d'absorption des solutions contenant différents rapports cuivre/citrate.

La Fig. III-2 illustre les différentes absorptions UV-VIS des solutions de zinc, citrate et zinc-citrate. Sur chacune des courbes de la Fig. III-2, une seule bande d'absorption apparaît dans l'intervalle de [190, 250] nm. Cette similitude de comportement est due au fait que les ions zinc, les ions citrate et les chélates de zinc-citrate sont incolores en solution aqueuse [120].

Le spectre de la solution "témoin" (la courbe (1) de la Fig. III-2) révèle un seul pic d'absorption très faible situé à 190 nm, qui se réfère probablement aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ du zinc (II)-ligand donneur d'oxygène, lié à la formation du complexe $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Pour un rapport 1:0.25, la Fig. III-2 fait apparaître un seul point isobestique à 195 nm avec une valeur d'absorption plus élevée par rapport à celle du ligand $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Cette augmentation d'absorption suggère la formation du complexe $[\text{Zn}_2(\text{cit}^{3-})_2]^{2-}$ ($\text{Cit}^{3-} = [\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5]^{3-}$), qui est plus stable que $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Pour les rapports $>1:0.5$, les bandes d'absorption s'intensifient et λ_{max} se déplace vers l'infrarouge et un autre pic d'absorption du ligand Zn-Cit apparaît. Il est situé à 205 nm, et a été attribué à la transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du chromophore C=O. Tout en dépassant le rapport 1:1, ce nouveau pic s'intensifie davantage, ceci est dû à l'augmentation des transitions chromophores C=O des molécules de citrate libres.

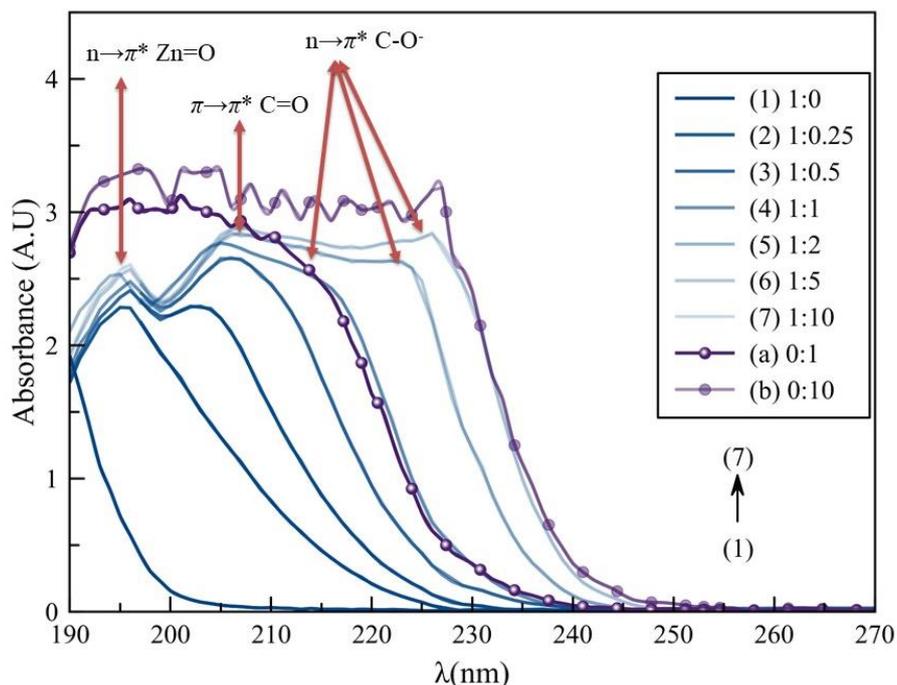


Fig. III-2 : Spectres d'absorption des solutions contenant différents rapports zinc/citrate.

Enfin, pour un rapport Zn/Cit supérieur à 1:1, un troisième épaulement apparaît à 215 nm. Il est dû à la transition $n \rightarrow \pi^*$ des électrons de la paire libre C-O⁻. Au fur et à mesure que le rapport Zn/Cit augmente, les valeurs de longueur d'onde λ_{max} se décalent vers l'infrarouge. Ainsi, le déplacement vers l'infrarouge s'explique par l'augmentation du nombre de liaisons multiples conjuguées des molécules de citrate libres. Ce qui indique qu'il ne reste plus d'ions zinc libres à complexer en dépassent le rapport 1:1, et par conséquent cela signifie que le zinc forme un complexe 1:1 avec le citrate.

Pour vérifier l'origine de l'absorption de ce troisième épaulement (C-O⁻ des ions citrate libres), les spectres d'absorption des ions citrate dans des solutions aqueuses à différentes concentrations (0:1 et 1:10 en rapport Zn/Cit) ont été enregistrés ((a) et (b) de la Fig. III-2). Les deux spectres renferment une seule bande d'absorption dans la même plage d'absorption de Zn-Cit (190 à 250 nm). En comparant l'absorption des solutions citrate (avec et sans zinc rapport Zn-Cit égale à 1:1 et à 0:1), on observe la présence d'une absorption similaire à la transition des électrons de la paire solitaire C-O⁻ des ions de citrate libres à 215 nm dans les deux cas.

De même, le spectre d'absorption mesuré avec le rapport 0:10 présente un décalage de λ_{max} vers l'infrarouge similaire à celui observé avec la courbe 1:10. Ceci

suggère que le troisième épaulement peut être attribué à la transition d'absorption C-O⁻ des ions de citrate libre, et finalement que le zinc forme un complexe 1:1 avec le citrate.

La sélectivité de la complexation des cations Cu(II) et Zn(II) avec les ions citrates est étudiée avec deux solutions S₁ et S₂ de même composition. Elles renferment chacune les deux cations et le ligand citrate qui a été introduit avec un rapport 1:1 suffisant pour complexer l'un des deux cations. En effet, pour la solution S₁, le zinc a été introduit dans la solution de rapport 1:1 de Cu/Cit après une durée d'agitation suffisante pour former le complexe Cu-Cit. Alors que, pour la solution S₂, le cuivre a été ajouté dans la solution de rapport 1:1 de Zn/Cit après formation du complexe Zn-Cit. Le spectre d'absorption de chaque solution a été enregistré.

La Fig. III-3 rassemble les spectres obtenus (Cu/Cit +Zn et Zn/Cit +Cu) ainsi que ceux du rapport de complexation 1:1 de Zn/Cit et de Cu/Cit. La comparaison à la même échelle de l'absorption optique des spectres de Zn/Cit et de Cu/Cit (courbes 1 et 4 (Fig. III-3)), révèle une grande préférence pour le cuivre.

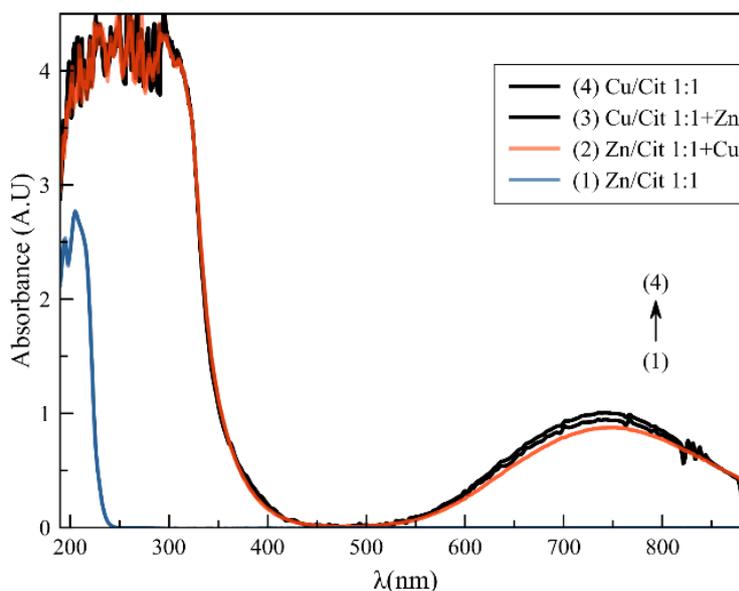


Fig. III-3 : Spectres d'absorption des solutions S₁ et S₂ : effet de l'inversion de l'ordre d'addition de zinc et de cuivre à une solution de citrate équimolaire.

Les spectres des solutions S₁ et S₂ (courbes 2 et 3 (Fig. III-3)), présentent les mêmes caractéristiques d'absorption correspondant à la formation du complexe cuivre-citrate. Ceci indique que, dans la solution S₂, il y'a une décomplexation du complexe Zn-Cit, suivie par la libération des cations Zn(II) et la formation du complexe stable Cu-Cit.

Alors que, dans la solution S_1 , les ions Zn(II) restent des spectateurs et le complexe Cu-Cit garde sa stabilité.

Ceci confirme que, le citrate forme des complexes préférentiels avec le cuivre plutôt qu'avec le zinc, même à un rapport 1:1 Cit/Cu. Par conséquent, il n'est pas nécessaire d'utiliser de grandes quantités de citrate comme proposé dans la littérature (§. I.4.2.2).

III.2.2. Effet du rapport citrate/cuivre sur la stabilité du bain de codéposition CuZn

L'étude spectroscopique UV précédente a montré que le citrate se complexe préférentiellement avec le cuivre, quel que soit l'ordre dans lequel le zinc est ajouté, et que le rapport de complexation est égal à 1:1. Ce qui signifie que ce rapport permet d'augmenter la surtension du cuivre, et par conséquent de rapprocher les potentiels d'électrodéposition des deux ions métalliques. Ceci ne corrobore pas la littérature [55] [57] [58], où une énorme quantité de citrate joue un rôle clé (rapport Cu/Cit 1:50), permettant la codéposition de l'alliage CuZn.

Ainsi, afin d'expliquer cette différence et de vérifier également la performance du complexant au rapport optimal de complexation (1:1) (déterminé par UV-Vis), une étude cathodique de l'aptitude à la codéposition de CuZn dans les deux milieux est menée. Deux bains de codéposition de Cu Zn différents sont étudiés, le premier électrolyte (bain 1) avec le rapport 1:1 Cu/Cit et le deuxième électrolyte (bain 2) avec le rapport 1:50 de Cu/Cit (rapport de la bibliographie). La concentration du zinc est la même pour les deux bains.

Le voltammogramme (courbe (a) de la Fig. III-4) montre que les pics de réduction du zinc et du cuivre sont espacés dans le bain 1. Ainsi, le dépôt de zinc commence à -1510 mV / ESM, tandis que le plateau de réduction du cuivre commence à -510 mV / ESM, ce qui signifie qu'aucune codéposition n'a eu lieu.

Cependant, dans le bain (2), dont l'électrolyte contient un rapport Cu/Cit = 1:50, le voltammogramme (courbe (c) sur la (Fig. III-4)), révèle un plateau de courant s'étalant de -1200 à -1900 mV / MSE, attribué à la coréduction de Cu-Zn. Pour confirmer qu'il s'agit bien d'un plateau de coréduction, la concentration de zinc a été variée dans le bain (2)

(Fig. III-5 : (b) et (d)). Pour la courbe (b), la concentration de zinc présente la moitié de ce qu'on a mis dans le bain (2) (0.1 M), pour la courbe (d) c'est le double (0.4 M).

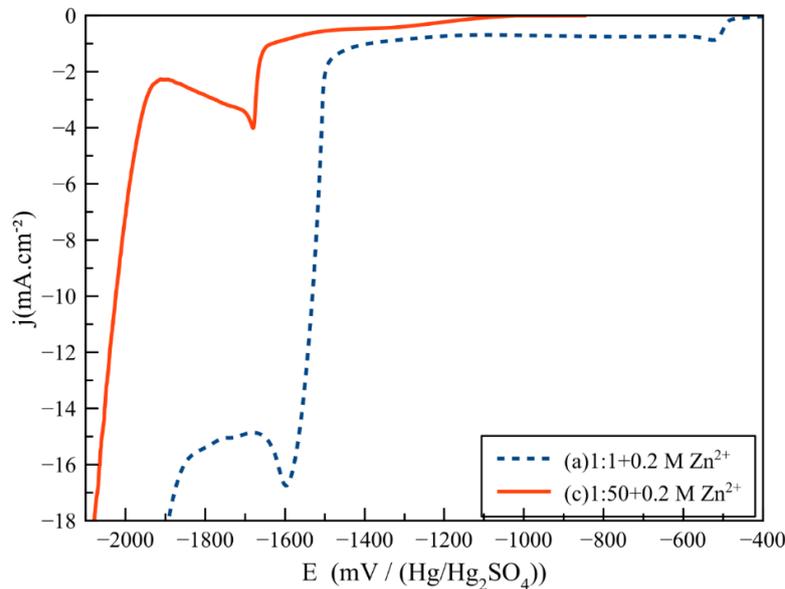


Fig. III-4 : Courbes de voltamétrie linéaire des substrats de platine immergés dans :
 (a) bain (1) : Cu/Cit = 1:1, 0.2 M ZnSO₄, pH=3.6 ; (c) bain (2) : Cu/Cit = 1:50, 0.2 M ZnSO₄,
 pH=6.7.

On remarque une perturbation de plateau de -1100 à -1900 mV / ESM, avec une augmentation de la densité de courant cathodique observée à chaque augmentation de la concentration en zinc. Puisque cette augmentation de densité de courant cathodique touche tout le plateau, tout en commençant par le palier de réduction du cuivre, on peut confirmer que dans le bain (2) la codéposition est possible.

Il semble qu'une énorme quantité de citrate (rapport 1:50) est bénéfique pour la codéposition du cuivre et du zinc. Cependant, le rapport de complexation déduit des résultats UV-Vis est bien égal à 1:1, ce qui signifie qu'on ne peut pas complexer plus de cuivre en augmentant la teneur de citrate (un rapport 1:50 dans ce cas). Également, l'excès de citrate dans le bain ne peut pas servir à la complexation du zinc (selon les résultats UV-Vis, les ions Zn(II) restent des spectateurs en présence des ions cuivreux et le complexe Cu-Cit garde sa stabilité).

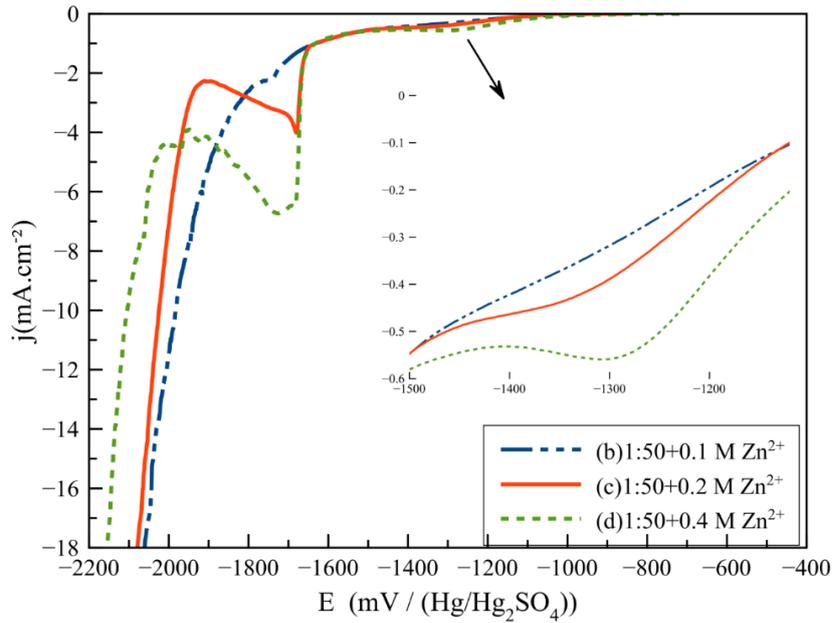


Fig. III-5 : Courbes de voltamétrie linéaire des substrats de platine immergés dans le bain (2) avec différentes concentrations de Zinc : (b) 0.1 M $ZnSO_4$; (c) 0.2 M $ZnSO_4$; (d) 0.4 M $ZnSO_4$, 2 mV.s^{-1} .

Il est important de noter que toutes les courbes voltamétriques sont enregistrées à pH libre dans les deux bains, et ce dernier passe de 3,6 à $Cu/Cit= 1:1$ à une valeur égale à 6 lorsque $Cu/Cit=1:50$. Ainsi, l'effet du pH semble nécessaire à investiguer.

III.2.3. Effet du rapport citrate/cuivre et du pH sur la distribution des chélates de cuivre et leurs cinétiques de déposition

Les résultats précédents montrent qu'il est nécessaire d'étudier d'une manière plus approfondie l'effet du rapport de complexation et du pH sur l'aptitude à la coréduction. Pour ce faire, leur influence sur la distribution des différentes formes de chélates de Cu-Cit est étudiée. En effet, Rode et al. [121] ont rapporté que la réduction de ces chélates présente des cinétiques de réduction différentes selon la forme du chélate, ce qui inhibe ou augmente la réduction de cuivre.

Pour estimer la concentration d'équilibre des chélates de cuivre/citrate en fonction du pH et de la concentration initiale de citrate ajoutée à la solution, le modèle de Daniele et al. est choisi parmi d'autres, en raison de sa bonne conformité entre les résultats théoriques et expérimentaux [117]. Ce modèle se base sur une variété d'équations permettant de calculer les concentrations des différentes formes complexes, en utilisant les constantes de stabilité et si besoin, les concentrations initiales d'ions

métalliques et de ligands. Dans notre cas, le logiciel Scilab® [116] est utilisé, et les scripts qui ont été programmés sont annexés à ce manuscrit.

Étant donné que les résultats UV-VIS affirment que le cuivre/citrate est le complexe dominant même en présence d'ions zinc, seule la distribution de cette espèce est rapportée dans cette étude. La formation de complexes cuivre/citrate peut être représentée par la réaction générale (Eq. III-1) [122] :



La constante de stabilité β'_{pqr} est donnée par l'équation Eq. III-2 [123] :

$$\beta'_{pqr} = \frac{[\text{Cu}_p\text{Cit}_q\text{H}_r^{(2p-3q+r)+}]}{[\text{Cu}^{2+}]^p [\text{Cit}^{3-}]^q} \quad \text{Eq. III-2}$$

Les équations suivantes (Eq. III-3 - Eq. III-11) sont susceptibles d'avoir lieu :



La condition d'électroneutralité est donnée par Eq. III-12 :

$$\sum Z_i C_i = 0 \quad \text{Eq. III-12}$$

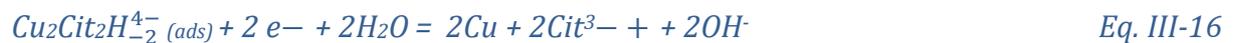
En se basant sur le bilan de matière des espèces en réaction et en combinant les 12 équations ci-dessus, la formule de concentration des ions citrate et cuivre libres dans la solution peut être présentée approximativement par les équations Eq. III-13 et Eq. III 14 :

$$[Cit^{-3}]_{lib} = \frac{[Cit]_0}{(1+(10^{-pH+pKa3}) + (10^{-2pH+pKa3+pKa2}))} \quad Eq. III-13$$

$$[Cu^{2+}]_{lib} = \frac{[Cu^{2+}]_0}{(1+\beta_1[Cit^{-3}].10^{pH} + \beta_2[Cit^{-3}].10^{-pH} + \beta_3[Cit^{-3}]^2 + \beta_4[Cit^{-3}]^2.10^{pH} + \beta_5[Cit^{-3}]^2.10^{2pH})} \quad Eq.III-14$$

La Fig. III-6 illustre le diagramme de spéciation des différents complexes cuivre-citrate en fonction du pH. On remarque que ce paramètre modifie la forme du complexe dominant.

La Fig. III-6 montre que pour des valeurs de pH supérieures à 5, le complexe $Cu_2Cit_2H_{-2}^{4-}$ domine. En effet, $Cu_2Cit_2H_{-2}^{4-}$ est la forme particulière du chélate de cuivre qui conduit à la cinétique de réduction du cuivre la plus faible, vu que durant l'étape de décomplexation, on introduit une nouvelle constante cinétique avant la formation de l'adatom. En fait, le $Cu_2Cit_2H_{-2}^{4-}$ se décharge sur deux étapes en passant par un intermédiaire de blocage adsorbé, ce qui induit une inhibition de déposition du cuivre [121]. Les deux équations Eq. III-15 et Eq. III-16 présentent les deux étapes de réduction de $Cu_2Cit_2H_{-2}^{4-}$:



Ce mode de réduction engendre une diminution du potentiel d'électrodéposition du cuivre, ce qui permettra le rapprochement au potentiel de déposition du zinc. À un pH inférieur, quatre autres formes de chélates existent toujours, selon la valeur du pH (Cu_2CitH_{-1} , $CuCitH$, $Cu_2Cit_2^{2-}$, $Cu_2Cit_2H_{-1}^{3-}$). Il est intéressant de noter que, contrairement à $Cu_2Cit_2H_{-2}^{4-}$, ces chélates présentent tous une cinétique de réduction plus rapide, expliquée par une décharge directe sur les sites disponibles non bloqués d'ions cupriques libres [121]. Le pH apparaît alors comme un paramètre clé pour réussir la stabilisation de l'électrolyte de codéposition.

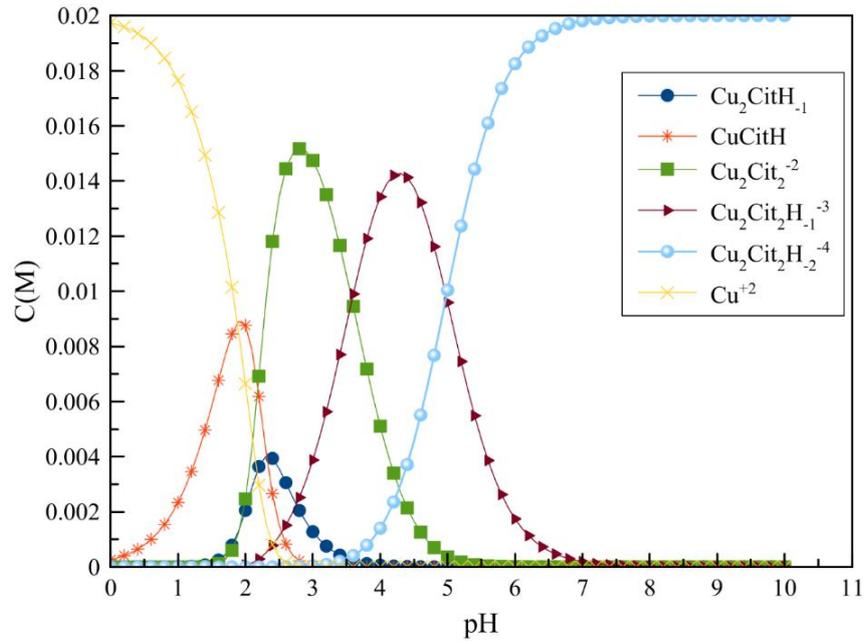


Fig. III-6 : Distribution des espèces cuivre/citrate en fonction de pH de la solution dans une solution contenant 0.02 M CuSO_4 , 0.1 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$.

Afin d'évaluer l'effet du rapport de complexation sur la distribution des chélates Cu-Cit, la Fig. III-7 (A) (B)(C) est tracée. Les rapports de complexation étudiés varient entre 1:0,25 à 1:50, avec un pas de 1:0,25, à trois pH différents. Cette figure montre que la variation de la concentration de citrate à différents pH peut affecter la distribution des chélates uniquement à faible concentration du citrate (jusqu'à un rapport de cuivre/citrate égale à 1:1). En effet, en dépassant le rapport 1:1, la moindre variation de la valeur du pH contrôlera la distribution des chélates de citrate. Alors, on passe d'une dominance significative de $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_1^{3-}$ à un pH = 4.5, à la co-dominance des deux chélates $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_1^{3-}$ et $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2^{4-}$ à un pH = 5, et finalement, à une dominance de $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2^{4-}$ à pH = 5.5.

Ces résultats mettent en évidence le rôle clé joué par le pH dans le contrôle de l'activité des ions cuivreux et éventuellement la stabilité de l'électrolyte de codéposition. Ceci est en bon accord avec les résultats UV qui indiquent que la variation de la concentration en citrate n'affecte pas l'activité des ions cuivre au-delà d'une faible concentration en citrate (rapport Cu/Cit 1:1).

En revanche, ces résultats sont moins cohérents avec l'observation des courbes de voltamétrie linéaire (Fig. III-4), ainsi que la littérature qui rapporte que seul un rapport

molaires Cu/Cit égal ou supérieur à 1:25 peut être suffisamment stable pour l'électrodéposition du revêtement CuZn [55] [57] [58] [59].

Vu la divergence de ces résultats, on a jugé utile d'étudier le processus d'électrodéposition de CuZn en fonction du rapport de citrate/cuivre et du pH.

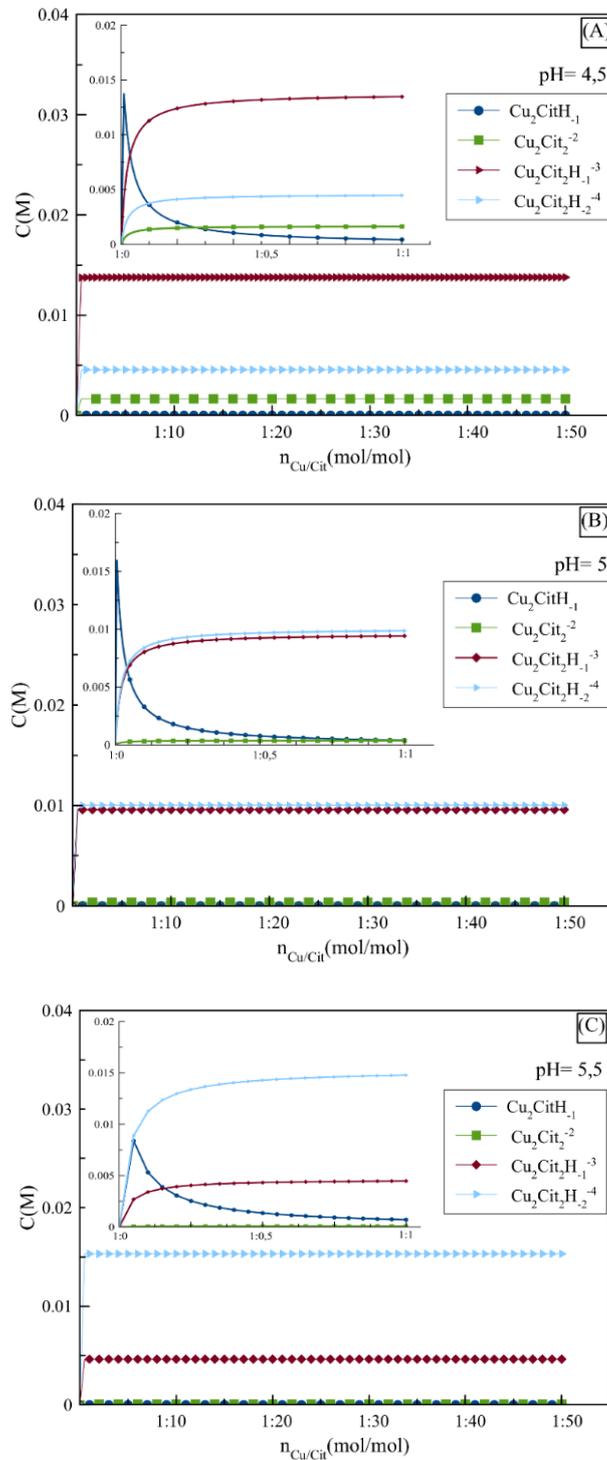


Fig. III-7 : Courbes de distribution des espèces cuivre/citrate en fonction du rapport de Cu/Cit à différent pH : (A) pH=4.5, (B) pH=5, (C) pH=5,5.

III.3. Processus d'électrodéposition de CuZn : Rapport de citrate/cuivre et pH

III.3.1. Mécanismes de réduction de cuivre

Afin d'étudier l'effet du rapport de Cu/Cit, des courbes potentiodynamiques de réduction de Cu sur des électrodes en platine ont été enregistrées pour différents rapports Cu/Cit allant de 1:1 à 1:50 (Fig. III-8 : (A)). En mesurant la valeur du pH des solutions testées, on a remarqué que ce paramètre évolue en fonction de l'augmentation de rapport Cu/Cit. On a alors présenté la variation de concentration des chélates susceptibles de se former dans le domaine de pH des bains testés dans la Fig. III-8 : (B).

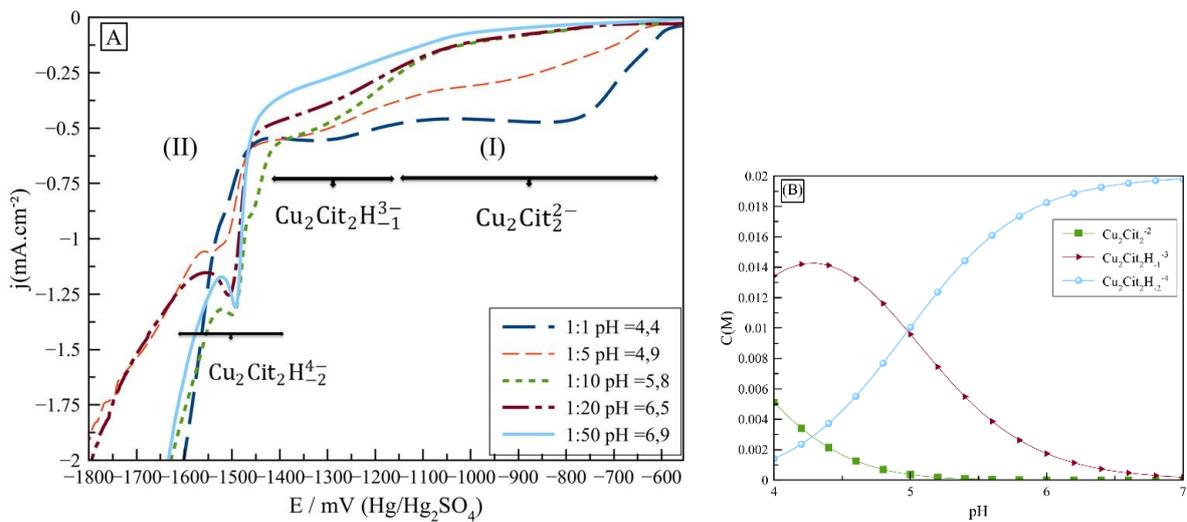


Fig. III-8 : (A) Courbes de voltamétrie linéaire des électrodes de platine immergées dans des solutions aqueuses avec différents rapports de Cu/Cit, pH libre, 2 mV.s^{-1} . (B) Distribution des espèces cuivre/citrate en fonction du pH de la solution.

On remarque que pour un rapport égal à 1:1, le pH de la solution est égal à 4,4, ce qui indique la présence de trois chélates dominants $\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{2-}$, $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-1}^{3-}$, $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-2}^{4-}$ (Fig. III-8 : (B)). La courbe voltamétrique correspondante est formée principalement par trois domaines :

- (i) Un plateau limite qui commence à émerger après l'augmentation initiale du courant, à un potentiel égal à -800 mV / ESM , associée à la réduction du chélate le moins stable $\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{2-}$.
- (ii) Un deuxième épaulement de réduction, vers -1200 mV/ESM , lié à la réduction de $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-1}^{3-}$.

- (iii) Un troisième épaulement, vers -1520 mV/ESM, correspondant à la réduction du complexe le plus stable, $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-2}^{4-}$, qui apparaît avant le dégagement d'hydrogène.

À un rapport égal à 1:5, la valeur du pH de la solution augmente, la concentration de $\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{2-}$ diminue (Fig. III-8 : (B)) et la forme de la courbe change. Le premier épaulement situé à (-800 mV / ESM) est beaucoup plus restreint, et les deux autres épaulements liés à $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-1}^{3-}$, $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-2}^{4-}$ sont toujours significatifs.

Lorsque le rapport de citrate est $> 1:10$: la valeur du pH dépasse 5.8, le premier épaulement disparaît, le second épaulement devient de plus en plus restreint, et le troisième épaulement apparaît un peu plus aigu. Ceci est en bon accord avec la distribution des chélates. En effet, la Fig. III-8 : (B) montre qu'à pH au-dessus de 5.8, la concentration de $\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{2-}$ s'annule, celle de $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-1}^{3-}$ continue à chuter exponentiellement, et la concentration de $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-2}^{4-}$ augmente.

À un rapport 1:50, le plateau cathodique actuel se transforme en un seul pic aigu qui est lié à la réduction du chélate dominant $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-2}^{4-}$ dans la plage du pH supérieur à 6.9.

Cette distribution des chélates de cuivre-citrate en fonction des rapports molaires de Cu/Cit ne suit pas le modèle attendu, décrit dans la simulation (Fig. III-7 : (A), (B), (C)). On pense que cette modification de la distribution des chélates est liée à la variation du pH, observée expérimentalement, et engendrée par l'augmentation de citrate. Finalement, chaque ajout de citrate contribue à favoriser la présence de $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-2}^{4-}$ (Fig. III-6 : (A)), qui est le chélate le plus stable. Ce dernier agit comme un agent bloquant pour l'électrodéposition du cuivre, rapprochant à la fois les potentiels de réduction des deux ions métalliques Cu et Zn. Enfin, l'ajout d'une grande teneur en citrate sert probablement à compenser l'effet du pH dans la codéposition de CuZn.

La Fig. III-9 : (A) rassemble les courbes donnant la variation linéaire de la densité du courant du pic de réduction du chélate le plus stable $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-2}^{4-}$ (situé vers -1520 mV/MSE) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Il apparaît que la réduction du cuivre est contrôlée principalement par le taux de transfert de masse des ions cuivreux vers les centres de croissance, selon la loi d'adsorption isotherme de Langmuir [124].

En outre, on remarque que pour un rapport de Cu/Cit appartenant à un l'intervalle [1:1, 1:10], la densité résiduelle du pic de réduction du cuivre dans la zone (II) croît, grâce à l'augmentation de la concentration du chélate $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-2}^{4-}$ par rapport à une diminution de la réduction des autres complexes instables : $\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{2-}$, $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-1}^{3-}$ (zone (I) (- 550 à - 1400 mV / ESM) (Fig. III-8 : (A)).

Au-dessus du rapport 1:10, et bien que le pH accuse une augmentation de 5.8 à 6.5, on remarque une diminution de la densité du courant de réduction de $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-2}^{4-}$. Cependant, selon la Fig. III-8 (B), la concentration du chélate $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-2}^{4-}$, continue à croître exponentiellement dans cette gamme de pH, ce qui entraîne théoriquement une augmentation de sa densité du courant de réduction. Cette divergence entre les mesures expérimentales et leurs simulations est probablement reliée à l'amplification de la compétition entre la formation et la réduction des oxydes ou hydroxydes de cuivre (pH=6.9)(Fig. III-8 : (B)) [84] et celle des chélates cuivre/citrate, et l'effet de l'augmentation de la viscosité de la solution. On pense que ce phénomène de compétition a amené probablement les formulateurs de l'électrolyte de codéposition CuZn à faire croître la concentration de citrate (jusqu'à des rapports 1:50 [55] [58]), pour agir positivement sur l'aspect visuel de dépôt.

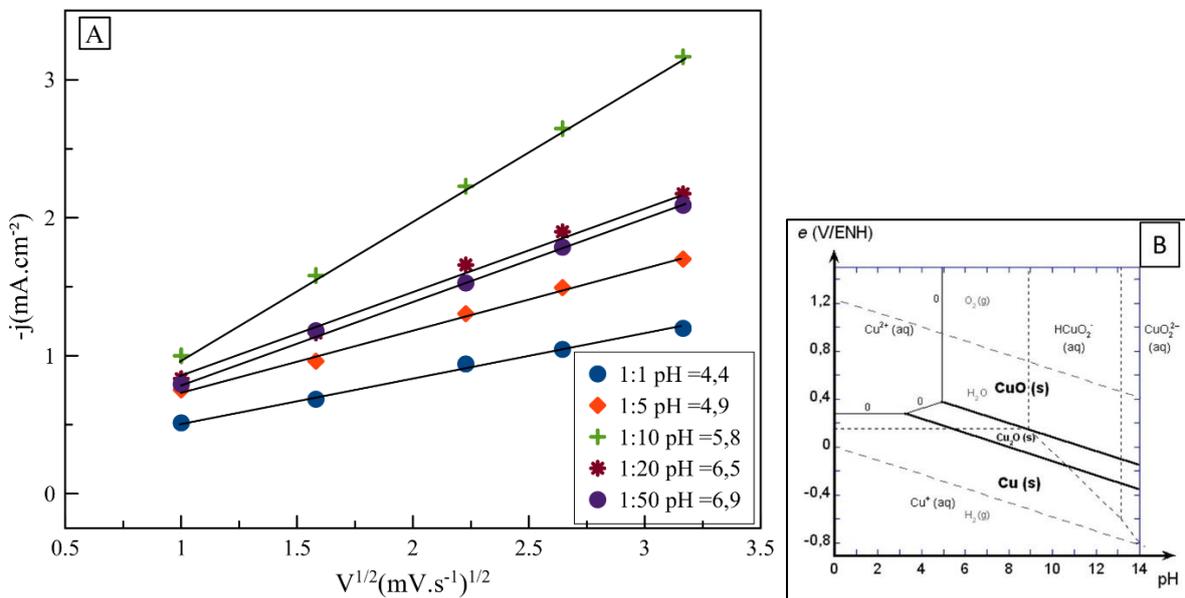
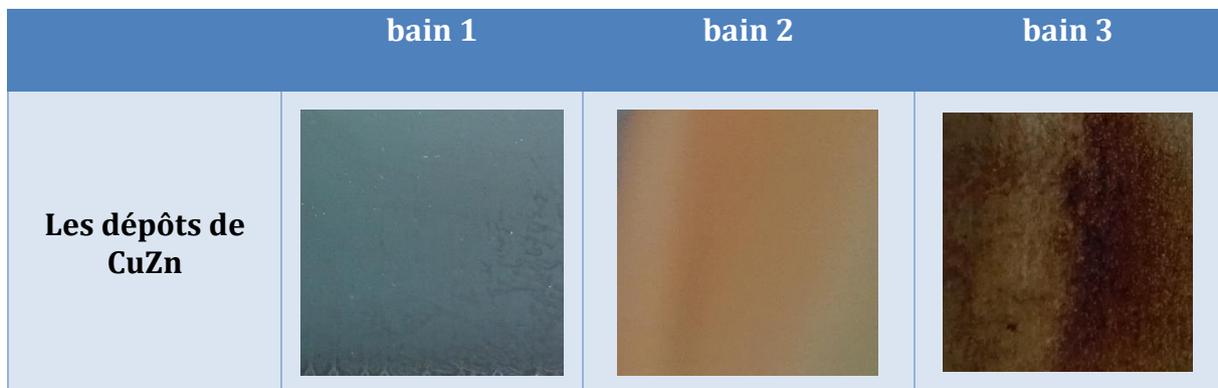


Fig. III-9 : (A) Variation du courant de pic anodique de la région (II) (- 1480 to - 1520 mV/ESM (centré sur la densité du courant de réduction de chélate $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-2}^{4-}$)) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($V^{1/2}$). Les vitesses de balayage utilisées sont égales à : 1, 2.5, 5, 7, 10 mV.s⁻¹; (B) Diagramme de Pourbaix de cuivre à 25 °C.

Afin de vérifier les suggestions concernant l'effet du rapport Cu/Cit sur la compensation de l'effet de pH et sur l'aspect visuel, on a élaboré des dépôts par chronoampérométrie dans trois bains qui renferment la même quantité de zinc : le premier bain contient le rapport nécessaire à la complexation Cu-Cit (1:1) et à pH libre (3.6), le deuxième bain contient une teneur importante en citrate (1:50) à pH libre (6.7), et finalement pour le troisième bain, on a utilisé le rapport nécessaire à la complexation de Cu-Cit (1:1) et on a déplacé le pH au domaine de dominance de $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2^{4-}$, en utilisant de l'hydroxyde de sodium (on a choisi la même valeur que celui de bain 1:50 (6.7)). La gamme du courant appliquée est choisie à partir de la Fig. III-4, en exploitant le domaine de codéposition.

Le Tab III-1 montre les photos de trois dépôts. On remarque que l'aspect visuel est en bon accord avec les suggestions ci-dessus. En effet, seul le dépôt (2) issu de bain (1:50) présente un bon aspect physique. Alors que, quel que soit le pH du bain avec un rapport 1:1 (bains : 1 et 2), les dépôts présentent des aspects physiques médiocres.

Tab III-1 : Aspects visuels des substrats de DCO1 sous une intensité du courant équivalente à -1 mA.cm^{-2} pendant 1 h, immergés dans trois bains contenant : (1) un rapport Cu/Cit= 1:1, 0.2 M ZnSO_4 , pH=3.6; (2) un rapport Cu/Cit=1:50, 0.2 M ZnSO_4 pH=6.7; (3) un rapport Cu/Cit= 1:1, 0.2 M ZnSO_4 , pH=6.7.



En guise de conclusion, on peut avancer que l'ajout d'une grande quantité de citrate peut favoriser l'électrodéposition anormale d'alliages CuZn, en limitant la déposition du métal le plus noble (par ajustement de la valeur de pH), et en améliorant l'aspect visuel du codépôt. Cependant, cet ajout peut réduire l'épaisseur du dépôt de CuZn par diminution de la réduction des chélates (stable et instable). En effet, cette teneur importante en citrate augmente la viscosité de la solution ce qui influence négativement

la réduction de cuivre [125], et par conséquent le rendement d'électrodéposition ou/et la cinétique d'électrodéposition.

Ainsi, afin de réussir la formulation d'un électrolyte performant, il apparaît nécessaire d'investiguer l'effet de ces paramètres sur : le mécanisme de codéposition, la cinétique, le rendement de déposition, ainsi que le contrôle de la teneur d'alliage.

III.3.2. Mécanismes de réduction de zinc

Des expériences de voltamétrie linéaire sont menées pour étudier le mécanisme de réduction du zinc dans une solution aqueuse $ZnSO_4$ (0,02 M). La Fig. III-10 : (A) rassemble les courbes enregistrées à différentes vitesses de balayage. On remarque que pour des faibles vitesses de balayage, le voltammogramme renferme un palier de courant (-1550 à -1650 mV/MSE). Ce dernier se transforme en un pic de réduction de Zn(II), pour des vitesses de balayage importantes. Ceci met en évidence le rôle du sulfate en tant qu'agent complexant par rapport à la diffusion du zinc.

Fig. III-10 : (B) illustre la variation linéaire entre la densité de courant du pic cathodique (à potentiel égal à - 1738 mV/MSE) et la racine carrée de la vitesse de balayage ($V^{1/2}$). Ceci confirme que, la réduction du zinc est limitée par le transfert de masse qui est l'étape cinétiquement limitante. Cette limitation est inférieure à celle du cuivre, étant donné qu'il a une densité de courant cathodique beaucoup plus importante [11].

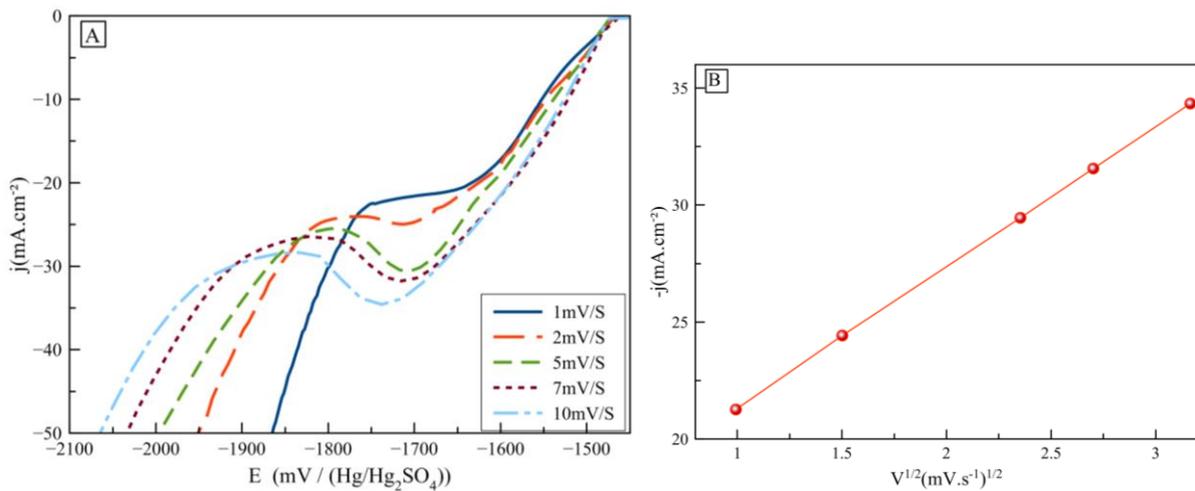


Fig. III-10 : (A) Courbes de voltamétrie linéaire des substrats en platine immergés dans une solution de 0.02 M $ZnSO_4$ à différentes vitesses de balayage : 1, 2, 5, 7, 10 $mV.s^{-1}$, (B) Variation du courant des pics anodiques en fonction de $(V^{1/2})$ pour le zinc, - 1738 mV/ESM, pH=4.5.

L'effet du citrate sur la réduction du zinc n'a pas été abordé, étant donné qu'en présence des deux métaux, le citrate se complexe principalement avec des ions cuivreux, comme vu précédemment dans les résultats UV-VIS. Une étude antérieure indique que le pH est le paramètre principal en ce qui concerne la réduction des ions zinc [62]. S. Shin et al. ont montré que l'ajout de citrate peut augmenter le potentiel de réduction du zinc et sa réduction uniquement lorsque la valeur du pH est d'environ 4,7.

Cependant, la réduction de Zn est moins favorable lorsque le pH est plus élevé (6,8), à cause de la formation de $ZnCit_2^{4-}$, qui est le complexe le plus stable de zinc-citrate. Ce dernier existe toujours à un pH inférieur (Fig. III-11 [127]), mais dans ce cas, les ions H_2Cit^{2-} and $HCit^{2-}$ coexistent et la réduction de Zn est plus facile. De ce fait, le contrôle de pH de la solution est nécessaire pour favoriser le procédé d'électrocristallisation anormale CuZn.

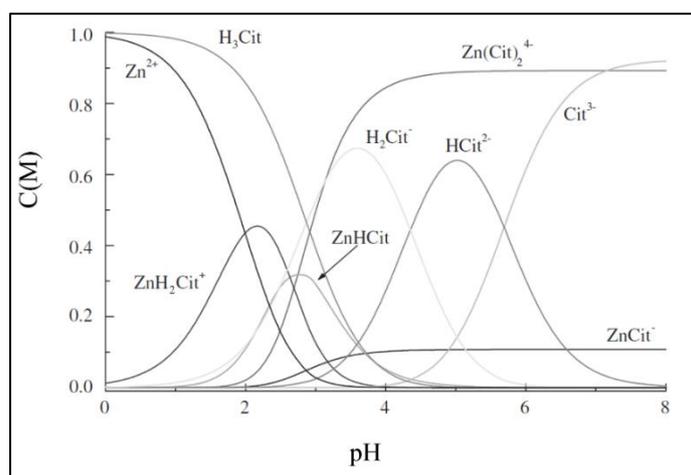


Fig. III-11 : Distribution des espèces zinc/citrate en fonction du pH de la solution à 25 °C [127].

III.3.3. Mécanismes de réduction de cuivre-zinc

Pour élucider le rôle joué par le pH dans le mécanisme de codéposition de CuZn, les courbes de réduction du cuivre et du zinc seuls, ainsi que leur bain de mélange avec une faible concentration de citrate (1:5) et une valeur de pH ajustée, ont été enregistrées (Fig. III-12). Le pH du bain a été fixé à 5 en utilisant de l'hydroxyde de sodium, afin de favoriser la dominance de la forme la plus stable de chélate de citrate de cuivre $Cu_2Cit_2H_2^{4-}$ (Fig. III-6 : (A)). L'objectif est à la fois de maintenir une force ionique raisonnable en solution et d'éviter la formation d'oxyde de cuivre [128]. La courbe (a) (Fig. III-12) du système Cu-Cit présente entre -1450 et -1650 mV/ESM un pic de densité

du courant de -1 mA.cm^{-2} lié à la réaction de transfert de charges de la réduction du cuivre dans le bain de citrate.

La courbe $j = f(E)$ du bain de zinc-citrate (Fig. III-12 : (b)) révèle entre -1500 et -1800 mV/ESM deux plateaux de courant limite de densité -4 et -1 mA.cm^{-2} respectivement. Cela signifie que les potentiels de réduction de Cu et Zn, dans l'électrolyte de citrate à une valeur de pH égale à 5, sont proches les uns des autres, indiquant que le codépôt de CuZn est possible.

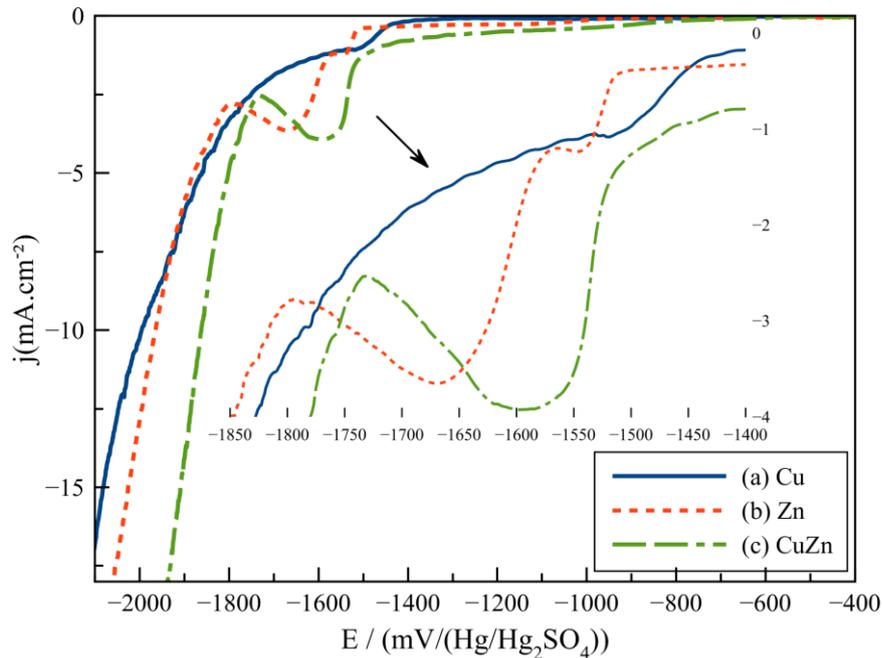


Fig. III-12 : Courbes voltamétriques des substrats de platine (2 mV.s^{-1}), dans des solutions à $\text{pH}=5$ contenant : (a) un rapport = $1:5 \text{ Cu/Cit}$, (b) rapport = $1:5 \text{ Zn/Cit}$ ratio, (c) rapport = $1:5 \text{ Cu/Cit}$, 0.2 M ZnSO_4 .

Par ailleurs, la différence au niveau du courant de réduction du cuivre et du zinc indique que les dépôts de premier et deuxième titre (avec moins de 45% de cuivre) seront réalisables à un potentiel inférieur ou égal à -1550 mV/ESM . Les dépôts de troisième titre seront ainsi facilement déposables au-delà de -1550 mV/ESM en présentant des épaisseurs très importantes (environ 4 fois plus grande).

La courbe $j = f(E)$ totale du bain d'alliage montre un plateau de courant limite bien défini de $-3,6 \text{ mA.cm}^{-2}$ localisé aux potentiels compris entre -1500 et -1725 mV/ESM . Le plateau de courant total, où le cuivre et le zinc sont déchargés ensemble (Fig. III-12 : (c)), correspond parfaitement aux deux plateaux de réduction des bains

individuels, vu qu' il se situe dans la plage des potentiels du cuivre et du zinc. Par conséquent, le bain de dépôt de citrate d'alliage CuZn avec contrôle du pH peut être considéré comme un bain d'électrodéposition à un potentiel industriel [129][32].

III.3.4. Cinétique et rendement de déposition de Cu et Zn

Les résultats précédents ont indiqué que, pour obtenir un bain d'électrodéposition CuZn fonctionnel, la diminution du potentiel de réduction du cuivre peut être assurée en utilisant une grande quantité de citrate ou bien en contrôlant le pH.

Pour confirmer ces conclusions, l'effet de ces deux paramètres sur la cinétique et le rendement des différents dépôts de cuivre a été étudié. Tout d'abord, plusieurs dépôts de cuivre sont élaborés tout en faisant varier la concentration du citrate (rapport Cu:Cit) et le pH (Fig. III-13). Ensuite, on a dissous tous les dépôts synthétisés potentiodynamiquement (Fig. III-15 : (A)).

La courbe chronocoulométrique d'électrodéposition de zinc a été également étudiée en solution aqueuse, étant donné que le zinc comme montré précédemment, ne se complexe pas avec le citrate en présence de cuivre ((Fig. III-13) et Fig. III-14 : (B)).

La quantité totale de charge utilisée au cours de l'électrolyse correspond à une épaisseur théorique de 0,4 μm . Elle est maintenue constante pendant toutes les expériences chronocoulométriques afin de permettre une cinétique comparative de réduction des ions métalliques (calculs détaillés dans le paragraphe (§. II.2.1.2.)). Cependant, pour élaborer différents dépôts, un seul potentiel de dépôt (- 1500 mV/ESM) est choisi parmi les voltampérogrammes de codéposition de trois bains différents (Fig. III-4 et Fig. III-12).

La courbe (a) (Fig. III-13) relative au système Zn/Pt, montre une cinétique rapide d'électrodéposition de zinc. Ainsi, un dépôt de 0,4 μm d'épaisseur, soit 853 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ est obtenu après seulement 290 s.

Cependant, le cuivre présente des comportements de déposition différents selon la concentration de citrate et le pH, étant donné que la densité de charge appliquée est maintenue constante (1096 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit 0,4 μm d'épaisseur de dépôt). Comme le montre la Fig. III-13, la durée de déposition de cuivre croit de 1092 à 4076 s, tout en augmentant le rapport de Cu/Cit de 1:5 à 1:50. Ce ralentissement de la cinétique de réduction du cuivre

est également observé lors de l'utilisation d'une solution Cu/Cit = 1:5 avec un pH contrôlé (courbe (f) Fig. III-13) (d'une manière moins significative que la solution Cu/Cit = 1:50). En outre, la durée du dépôt dans cette solution augmente à 2773 s contre 1092 s dans une solution à pH libre et avec le même rapport (Cu/Cit = 1:5). Ce ralentissement de la cinétique de dépôt du cuivre semble agir en faveur de la codépôt, car il permet une transition lente dans le contrôle de la teneur du cuivre dans l'alliage. Cependant, le ralentissement associé à l'ajout d'une grande quantité de citrate, peut augmenter considérablement la viscosité de la solution, ce qui diminue les courants de réduction (Fig. III-13) et dans certains cas, l'épaisseur du dépôt.

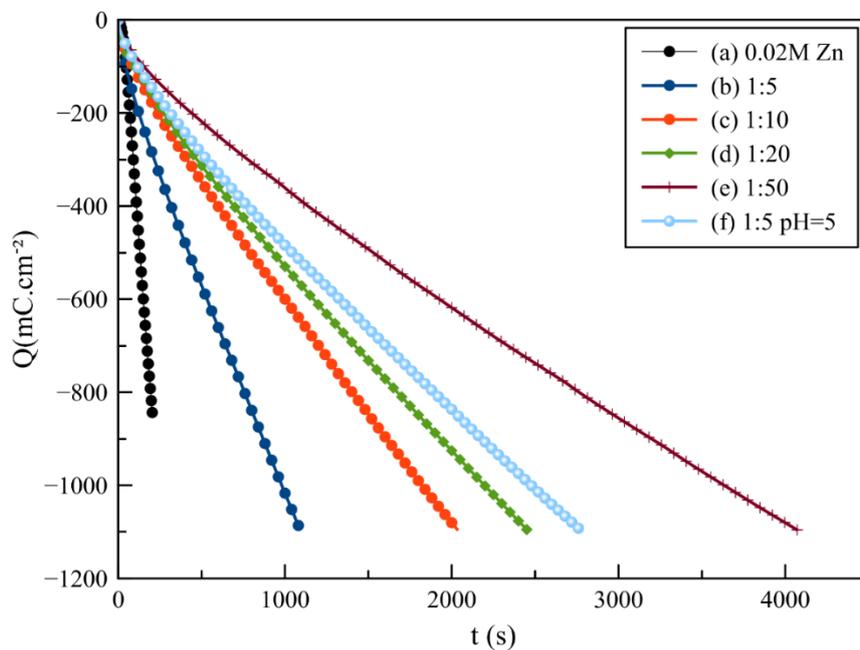


Fig. III-13 : Courbes chronocoulométriques des substrats de platine immergés dans : (a) 0.02 M ZnSO₄, pH libre; (b-e) solutions à des ratios variés en Cu/Cit, pH libre; et (f) rapport Cu/Cit = 1:5, pH modifié, densité de charge appliquée est 853 mC.cm⁻² pour le Zn et 1096 mC.cm⁻² pour le Cu, à - 1500 mV/ESM.

Les réponses de dissolution potentiodynamique de la Fig. III-14 sont enregistrées en utilisant une vitesse de balayage optimisée, suffisamment faible pour obtenir une réponse bien définie pour les revêtements (0.4 μm) et pour éviter la superposition des différents pics à une vitesse de balayage plus rapide [130].

La sensibilité de la technique de redissolution anodique permet de mettre en évidence des modifications fines de la structure cristalline via l'élargissement ou le

décalage des différents pics d'oxydation vu que chaque réponse potentiodynamique dépend du dépôt élaboré : orientation préférentielle, composition, phase...

Les courbes de dissolution potentiodynamiques pour le cuivre (Fig. III-14 : (A)) indiquent deux comportements différents. Les courbes de dissolution des dépôts ((b-c-f) Fig. III-13) élaborés en solution où le rapport Cu/Cit \leq 1:10, y compris celui avec des valeurs de pH modifiées, montrent un seul pic de dissolution à environ -300 mV / ESM. Dans de tels cas, les dépôts ne contiennent qu'une seule phase relative à la dissolution des cristaux de cuivre. Les courbes de dissolution ((d-e) Fig. III-13) des dépôts élaborés avec un rapport Cu/Cit $>$ 1:10, présentent deux pics de dissolution. L'émergence du deuxième pic, en plus de celui relatif à la dissolution des cristaux de cuivre pur, signifie que ces dépôts contiennent une deuxième phase. Étant donné que le pH de la solution de ces dépôts dépasse 5, il est très probable qu'ils contiennent des oxydes et hydroxydes de cuivre [128]. Cela explique l'émergence du deuxième pic à des valeurs plus négatives [131].

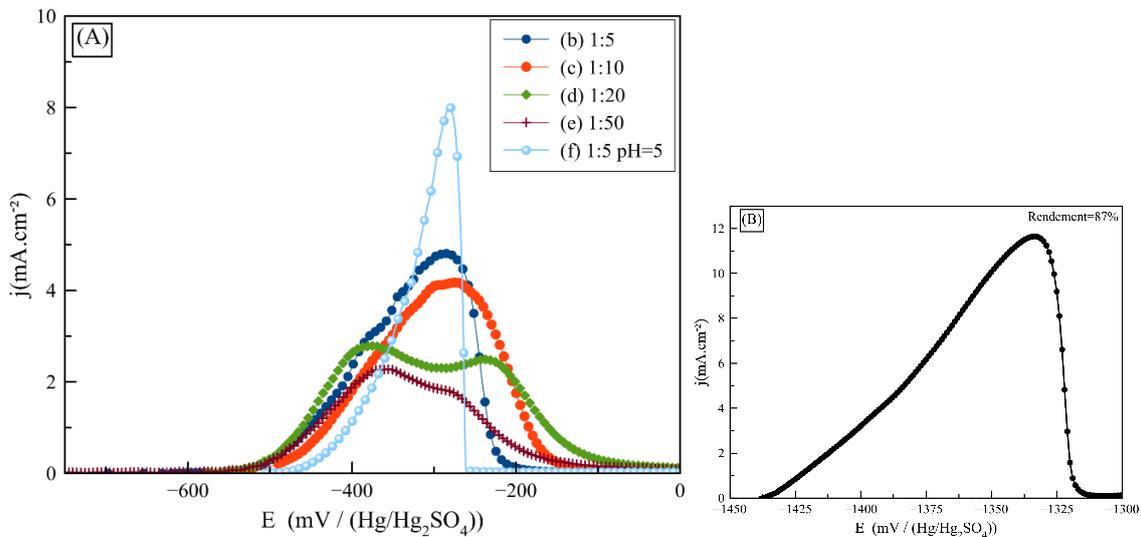


Fig. III-14 : Courbes d'oxydation potentiodynamiques des dépôts de la Fig. III-13 : (A) de cuivre, (B) zinc, 0.5 mV.s⁻¹.

La Fig. III-14 : (B) montre un pic unique de dissolution de dépôt de zinc à -1335 mV/ESM. Étant donné que la forme de ce pic est relative à une structure monophasée, aucune autre phase n'est probablement présente dans le dépôt.

Les courbes de dissolution anodiques de la Fig. III-14 sont ensuite utilisées pour étudier le rendement des différents dépôts à l'aide d'une déconvolution complexe. Cette dernière a permis une estimation des valeurs de quantité d'électricité consommée

expérimentalement. En se basant sur la loi de Faraday (Eq-II-1), les calculs de rendement ont été effectués tout en prenant en considération les valeurs théoriques de quantité d'électricité (§. II.2.1.2).

La Fig. III-15 : (a) donne un exemple de déconvolution utilisé pour calculer l'aire du pic de dissolution de dépôt de cuivre 1:10 (méthodes de déconvolution détaillées dans le paragraphe II.2.1.6. [130]. Le rendement faradique du dépôt de zinc est égal à 87%, ce qui prouve que le potentiel de dépôt choisi est adéquat pour la déposition de zinc (Fig. III-14 : (B)).

La Fig. III-15 : (a) illustre le rendement des différents dépôts de cuivre calculé à partir de la Fig. III-14 (A). On remarque que, le rendement le plus faible est obtenu avec le bain 1:50, alors que, le dépôt élaboré dans le bain 1:10 possède la meilleure efficacité. Cette évolution de rendement avec le rapport Cu:Cit concorde avec les résultats électrochimiques présentés sur la Fig. III-8 (A). En effet, cette dernière a montré que pour des rapports inférieurs à 1:10, les trois différents chélates de cuivre se réduisent. Le rendement du dépôt atteint une valeur maximale d'environ 75%. Lorsque le rapport dépasse 1:10, seuls 2 chélates continuent à être réduits avec des densités de courant décroissantes, induisant une réduction du rendement.

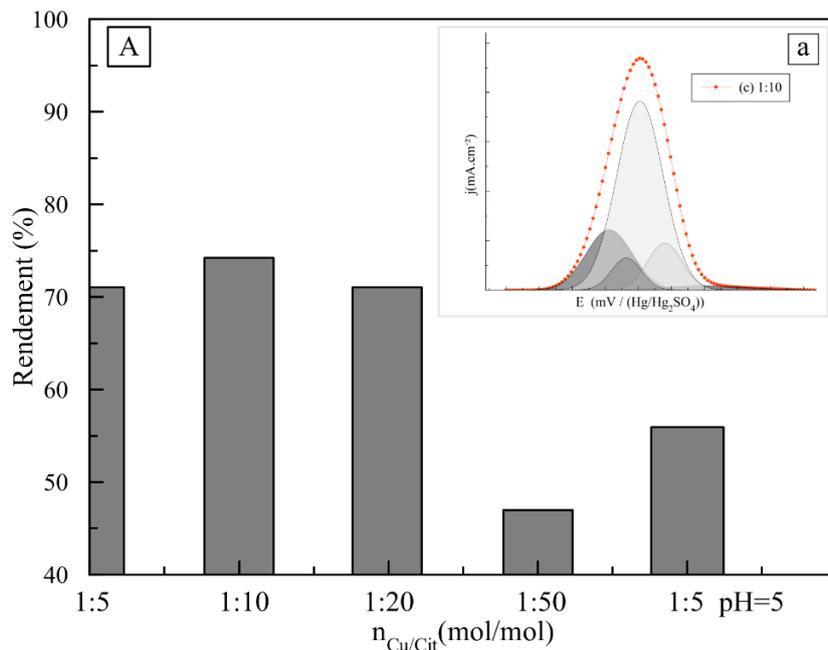


Fig. III-15 : (A) Rendement d'électrodéposition des différents dépôts de cuivre de la (Fig. III-13 : (b-f)); (a) déconvolution de la réponse potentiodynamique de dépôt de cuivre 1:10 (courbe c de la Fig. III-13).

Pour un rapport égal à 1:50, le rendement du dépôt atteint une valeur minimale (47%). Cependant, étant donné que la viscosité de la solution 1:50 est assez importante, elle semble avoir contribué à la faiblesse de cette valeur. Enfin, le rendement du dépôt de cuivre dans le bain à un rapport Cu/Cit=1:5 et pH=5 est plus élevé que celui calculé avec le bain Cu/Cit 1:50, bien que les deux solutions renferment le même chélate stable à savoir $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2^{4-}$, probablement à cause de la valeur de force ionique qui est plus faible. Ceci peut ainsi permettre une réduction plus importante, ce qui est bénéfique pour l'épaisseur du dépôt de CuZn.

III.4. Élaboration de l'alliage CuZn : contrôle de la teneur d'alliage en fonction de densité du courant imposé

Les résultats précédents fournis par les courbes d'oxydation potentiodynamique confirment que le rendement et la cinétique de la réduction des ions cuivre peuvent être contrôlés en modifiant le pH dans une solution pauvre en citrate, ainsi qu'en ajoutant une grande quantité de citrate (rapport 1:50 Cu/Cit). De plus, un bain avec un pH de solution modifié semble avoir une cinétique de dépôt plus rapide et un meilleur rendement, donc des revêtements CuZn plus épais sont attendus.

Alors, afin de pouvoir évaluer la performance de deux électrolytes, notamment leur capacité de permettre le contrôle de la teneur d'alliage en fonction de la densité du courant appliqué, des tests sur les cellules de Hull [132] sont effectués.

En effet, la cellule de Hull est une méthode simple, rapide et économique pour évaluer la morphologie et la composition de plusieurs dépôts dans différentes solutions en fonction des larges gammes de courant cathodique. La Fig. III-16 : (C) présente une démonstration simplifiée de la plage de densité de courant cathodique utilisée lors du travail avec la cellule de Hull (méthode détaillée dans le paragraphe II.2.1.3.). Dans ce cas, les densités de courant imposées varient de $0,01 \text{ mA.cm}^{-2}$ à $6,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour chaque expérience.

Des substrats de cellules de Hull sont utilisés pour comparer les caractéristiques des codépôts de CuZn élaborés à partir de deux bains : premièrement, le bain 1 avec une grande quantité de citrate (rapport Cu/Cit=1:50, (Fig. III-16 : (A))), et deuxièmement, le bain 2 avec un pH ajusté et une faible concentration de citrate (rapport Cu/Cit=1:5, pH ajusté à 5) (Fig. III-16 : (B)).

La teneur en zinc du premier dépôt (rapport Cu/Cit=1:50) varie entre 38,33% et 77,36%, mais aucun rapport (profil) entre la teneur en élément d'alliage et la distribution des lignes de courant, n'était remarqué. En fait, sur environ un tiers de la surface de dépôt, la teneur en zinc a varié rapidement entre 38,33 et 71,79%, sans grand rapport avec la distribution des lignes de courant. Dans les deux autres tiers des surfaces de revêtement, la teneur en zinc ne varie qu'entre 71,79 et 77,36%. Étant donné que la viscosité de la solution 1:50 est assez grande, la transition dans le pourcentage des éléments possède un rapport faible avec les lignes de courant cathodique imposées (Fig. III-16 : (C)). Ce qui indique que la performance de l'électrolyte (rapport Cu/Cit=1:50), est faible, vu qu'il ne permet pas un contrôle de la teneur d'alliage en fonction de densité du courant appliquée. Donc, l'élaboration des alliages homogènes, répétitifs, avec des pourcentages de zinc stables et de plus grandes surfaces, sera un challenge à relever. Aussi, ce bain (rapport = 1:50) offre une variété beaucoup plus limitée des revêtements de laiton étant donné que le pourcentage de zinc ne peut varier que de 38,33 à 77,36% (soit de 22,64 à 61,67% de Cu) (Fig. III-16 : (A)). Ainsi, pratiquement aucun laiton α ne peut être élaboré, d'autant que jusqu'à 49% de zinc, les valeurs d'épaisseur restent autour de 0,2 μm . Par conséquent, il n'est pas possible de réduire encore la densité de courant pour élaborer un laiton α car les temps de déposition correspondants ne seront pas acceptables.

La Fig. III-16 : (B) montre que la transition dans la teneur d'élément du deuxième dépôt (un rapport Cu/Cit= 1:5, pH = 5) reste progressive, principalement influencée par la distribution du courant. Cela est probablement dû à la stabilité de la cinétique de déposition du cuivre et à la faiblesse de viscosité de la solution par rapport à celle du bain 1:50 Cu/Cit. Par conséquent, l'élaboration des alliages homogènes avec des pourcentages de zinc stables et de plus grandes surfaces, dans des cellules ordinaires, sera moins difficile si le deuxième bain (rapport Cu/Cit=1:5 pH = 5) est utilisé.

La teneur en zinc du deuxième dépôt (rapport 1:5 Cu/Cit, pH ajusté à 5) varie de 11% à 80,13% (soit de 19,87 à 89% de Cu), ce qui est une gamme plus large par rapport au premier dépôt (Fig. III-16 : (B)). De plus, les profils de spectrométrie de fluorescence X montrent que les revêtements élaborés dans ce bain présentent des améliorations d'épaisseur allant jusqu'à 8,3 μm par rapport à un maximum de 3,88 μm pour le premier dépôt (rapport 1:50 Cu / Cit), pour une durée de déposition identique. Cela confirme les résultats de cinétique et de rendement suggérés précédemment.

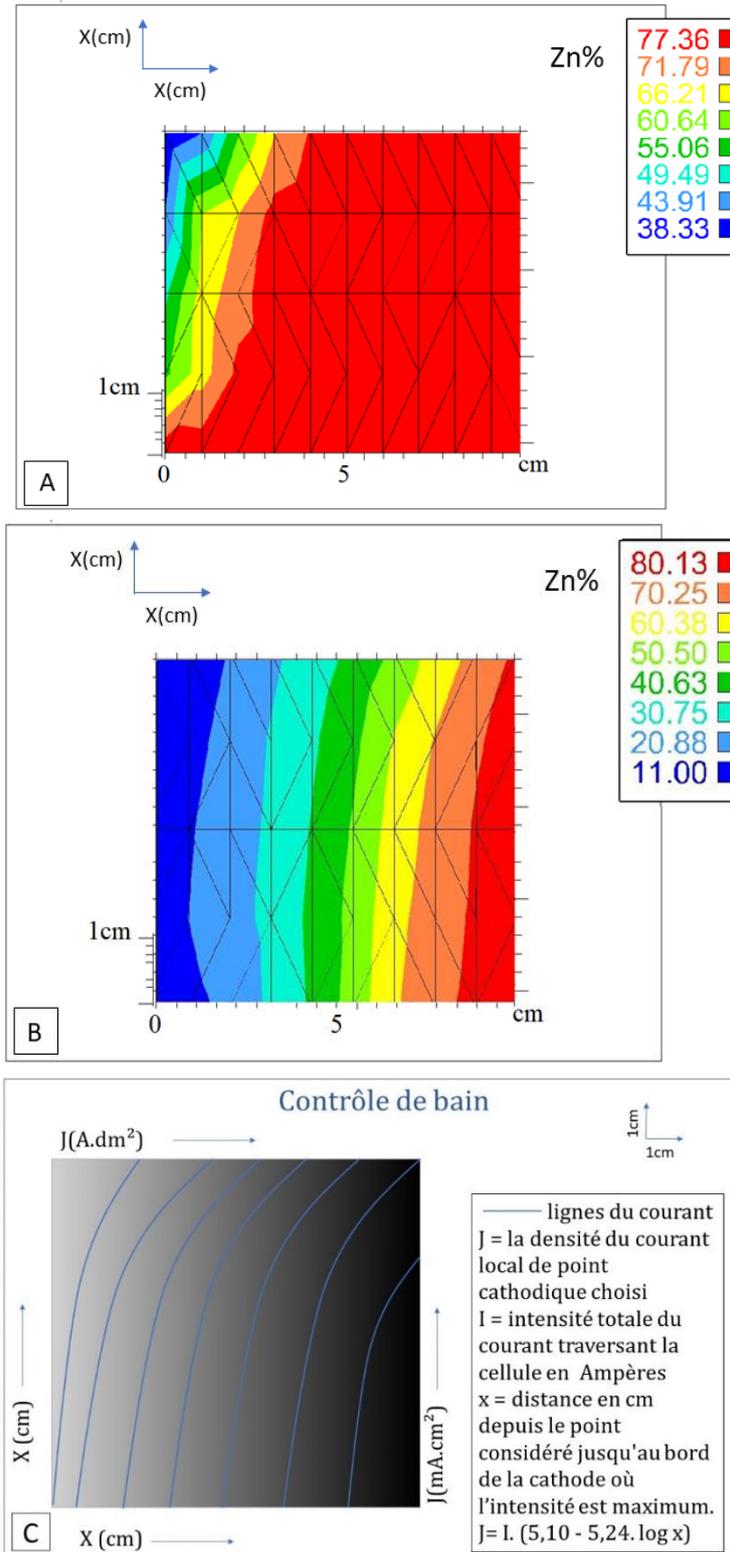


Fig. III-16 : (A) Profils SFX (Fluorescence des rayons x) de pourcentage du Zn dans le dépôt élaboré dans le bain 1 contenant un rapport Cu/Cit=50, 0.2 M ZnSO₄ pH=6.7, 1 h; (B) Profils SFX de pourcentage du Zn dans le dépôt élaboré dans le bain 2 contenant un rapport Cu/Cit=5, 0.2 M ZnSO₄, et un pH modifié=5, 1 h; (C) une présentation simplifiée des lignes de courant cathodiques dans une cathode de cellule de Hull.

Étant donné que la formulation de cet électrolyte permet un contrôle de la teneur d'alliage par imposition du courant, on a exploité la formule de cellule de Hull afin de vérifier la possibilité d'élaboration des dépôts avec des teneurs différentes de zinc allant de 1 à 99 % par chronopotentiométrie (résultats non présentés dans le manuscrit). Cela étant, on a vérifié la composition de tous les échantillons par SFX et SDL (§.II.2.2.5. et §.II.2.2.6.). Les résultats révèlent qu'en utilisant cette formule de Hull, on pourra aller de 1% jusqu'au 99% en Zn avec des vitesses de déposition allant de 0,2 $\mu\text{m/h}$ à 10 $\mu\text{m/h}$. On note que la vitesse de déposition varie entre 0,4 $\mu\text{m/h}$ à 1 $\mu\text{m/h}$ pour le premier titre, et entre 1 $\mu\text{m/h}$ à 2,2 $\mu\text{m/h}$ pour le deuxième titre. En augmentant le pourcentage de zinc souhaité (45 à 99%), on remarque que la vitesse de déposition s'accélère (2,2 $\mu\text{m/h}$ à 10 $\mu\text{m/h}$).

En outre, les mesures EDS (Fig. III-17) révèlent un pourcentage d'oxygène plus élevé dans le dépôt issu du bain (1) par rapport au dépôt élaboré dans le bain 1:50, confirmant ainsi l'origine du deuxième pic dans les courbes de dissolution, attribué aux oxydes et hydroxydes observés à la Fig. III-13 : (A).

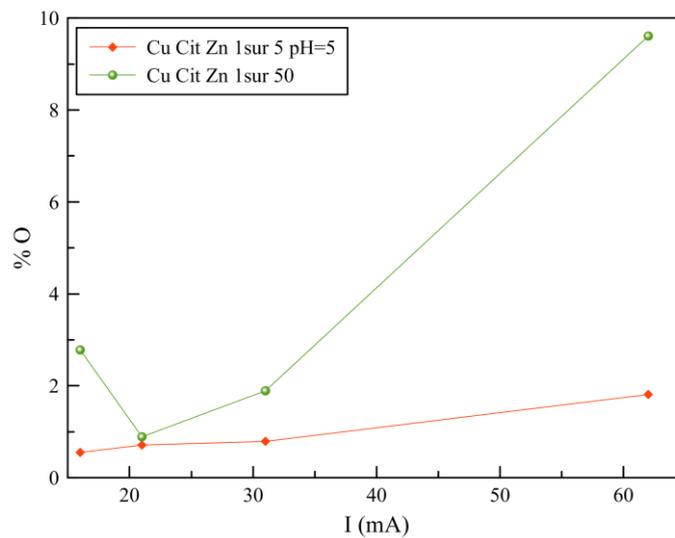


Fig. III-17 : Pourcentage d'oxygène par EDS dans des dépôts élaborés dans le bain (1) contenant un rapport Cu/Cit = 1:50, 0.2 M ZnSO_4 pH=6.7, 1 h et dans le bain (2) contenant : un rapport Cu/Cit = 1:5, 0.2 M ZnSO_4 , et un pH modifié = 5, 1 h.

III.5. Conclusion

Afin de pouvoir formuler un électrolyte de déposition CuZn fonctionnel selon le titre de CuZn souhaité, la compréhension des différents paramètres qui influencent la performance de l'électrolyte de codéposition de CuZn est nécessaire. Le principal paramètre qui permet la réussite d'une codéposition anormale, en rapprochant les potentiels des deux éléments métalliques, est le contrôle de l'activité ionique du métal le plus noble. La littérature suggère qu'une énorme quantité de citrate joue un rôle clé (rapport Cu/Cit 1:50) dans la réussite de la codéposition de l'alliage CuZn.

L'ensemble des études électrochimiques et spectroscopiques menées montre qu'en présence du cuivre et du zinc, le citrate complexe préférentiellement le cuivre. L'augmentation du rapport Cu/Cit de 1:1 (rapport maximale de complexation) jusqu'à 1:50, rapproche les potentiels de déposition du cuivre et du zinc et améliore l'aspect visuel des dépôts CuZn. En revanche, l'utilisation d'une grande quantité de citrate affaiblit l'épaisseur et le contrôle de la teneur de l'élément d'alliage des électrodépôts CuZn.

Ainsi, plusieurs paramètres ont été étudiés afin d'identifier les comportements de chélation du cuivre et leurs impacts sur sa cinétique de réduction et son rendement de déposition. Des expériences similaires sont menées avec le zinc pour vérifier sa cinétique de réduction et son rendement. Puis un bain avec un ajustement du pH et une faible quantité de citrate est proposée. Plusieurs points ont été pris en compte :

- Favoriser la présence du chélate le plus stable $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-2}^{4-}$, afin de rapprocher les potentiels de réduction de cuivre et celui de zinc.
- Inhiber l'électrodéposition des chélates instables ($\text{Cu}_2\text{CitH}_{-1}$, CuCitH , $\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{2-}$, $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_{-1}^{3-}$), caractérisés par des potentiels d'électrodéposition élevés.
- Éviter le domaine du pH de la formation des oxydes et des hydroxydes de cuivre afin de maintenir un bon aspect visuel pour les dépôts.
- Utiliser un rapport Cu/Cit > 1:10 agit négativement sur le rendement de déposition du cuivre en raison de l'augmentation de la viscosité de la solution.

Enfin, les tests de cellules de Hull ont montré que la formulation d'un électrolyte de déposition CuZn avec un contrôle de la teneur de l'élément d'alliage (1% à 99% de zinc) en fonction du courant cathodique imposé, est possible en ajustant la valeur du pH à 5 et en utilisant un faible rapport de Cu/Cit (1:5).

chapitre IV : Élaboration et
caractérisation des
revêtements CuZn :
quantification des phases
par DRX et par voie
électrochimique

IV.1. Introduction

Après avoir déterminé les principaux paramètres permettant de formuler un bain de codéposition de CuZn fonctionnel en fonction du titre de CuZn souhaité (%Zn), sous le régime continu, à base de citrate dans le chapitre précédent, on a jugé intéressant d'élaborer et de caractériser un panel d'électrodépôts de CuZn avec une teneur de zinc variant entre 33 % et 45%. C'est l'objectif principal du présent chapitre. La caractérisation de cette gamme de laitons semble particulièrement intéressante, évidemment grâce à son utilisation massive au sein de l'industrie. Mais également vu que les teneurs de zinc de ce panel permettent d'étudier le changement de la structure cristalline qui passe de monophasée α à une structure biphasée $\alpha\beta'$.

Aussi, les revêtements électrodéposés présentent, souvent, une structure cristallographique différente de celle prévue par la distribution des phases fournie par le diagramme d'équilibre de l'alliage étudié. Et puisque, les propriétés et les performances du revêtement CuZn découlent directement des proportions relatives de ses phases, il est ainsi nécessaire d'étudier l'évolution cristalline de ces électrodépôts en fonction de leur teneur en zinc.

La partie expérimentale commence par l'élaboration et la vérification de la composition des alliages ainsi que leur morphologie. L'identification et la quantification des phases ont été établies grâce à des analyses par diffraction des rayons X des différents dépôts sans et avec des traitements thermiques. Ces résultats seront vérifiés par voie électrochimique en se basant sur la déconvolution des voltampérogrammes obtenus par redissolution anodique des dépôts analysés couplée à la diffraction des rayons X. Ces analyses seront complétées par une étude de la microstructure et de la texture des différents dépôts CuZn.

La deuxième partie traitera principalement l'effet de régime pulsé sur certaines propriétés du revêtement CuZn : la composition, la structure cristalline ainsi que la vitesse d'électrodéposition. Le même panel de laiton élaboré sous le régime continu (33% < teneur en zinc < 45%) a été testé en régime pulsé.

IV.2. Élaboration et caractérisation des revêtements CuZn en régime continu

En se basant sur les résultats du chapitre III, une étude préliminaire a été conduite pour sélectionner les conditions opératoires les plus pertinentes (concentration de zinc dans le bain, pH, courant/potentiel imposé...) afin d'élaborer des revêtements CuZn à des teneurs fixes en zinc sur des surfaces d'électrode en acier DC01 en cuivre et en platine. Les revêtements élaborés ont un pourcentage de zinc qui varie de 1 à 99 %.

Dans ce chapitre, un panel de CuZn d'une teneur de zinc allant de 33 à 45% en zinc a été étudié en régime continu (chronopotentiométrie (§. II.2.1.1.)). La composition optimale du bain est décrite dans le chapitre II (§. II.3.1). Cette gamme est particulièrement intéressante, d'une part, grâce à son utilisation considérable à l'échelle industrielle, et d'autre part, les teneurs de zinc de cette fourchette permettent d'étudier le changement de la structure cristalline qui passe de monophasée α à une structure biphasée $\alpha\beta'$, pour les laitons de fonderie.

IV.2.1. Composition

Afin de vérifier la composition et l'homogénéité en profondeur de la teneur des éléments des alliages élaborés, des analyses par SFX (§.II.2.2.5.) et SDL (§.II.2.2.6.) ont été menées en premier lieu avant de réaliser des analyses dispersives en énergie.

La Fig. IV-1 présente les spectres EDS des dépôts d'alliage CuZn obtenus sur des électrodes en acier DC01. Les analyses montrent que, les revêtements CuZn contiennent successivement 33, 35, 37, 39, 42 et 45 %, en pourcentage massique de zinc.

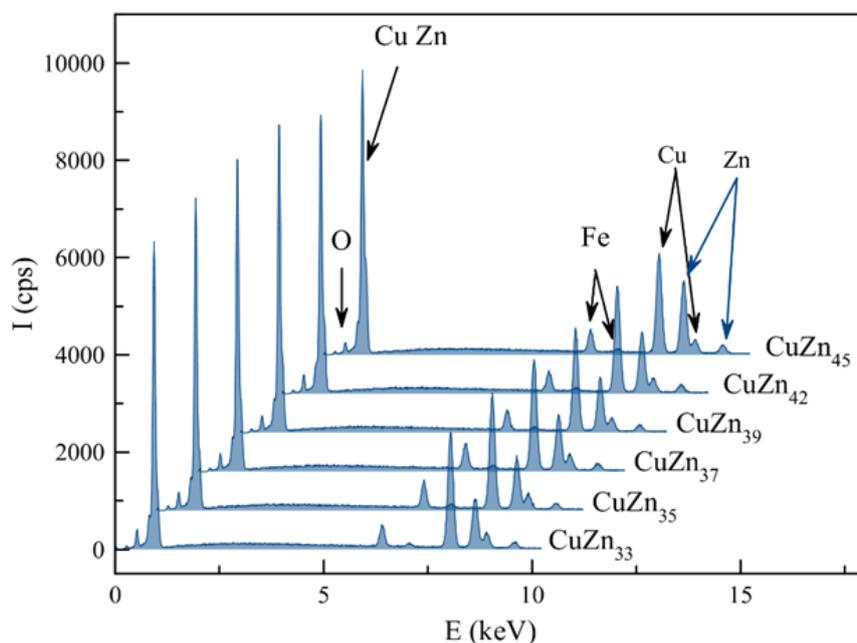


Fig. IV-1 : Spectres EDS des dépôts d'alliage CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01.

IV.2.2. Morphologie

La Fig. IV-2 montre les images MEB des différents dépôts CuZn élaborés sur l'acier DC01 . La microstructure des revêtements CuZn laisse apparaître une structure nodulaire formée de cristallites de taille similaire (1 à 4 μm) et homogène sur toute la surface. Les grains ont tendance à être interconnectés et denses, ce qui laisse supposer une nucléation instantanée [6].

On remarque également, que la taille des grains apparait plus grande pour le dépôt CuZn₃₃. Ceci pourrait être expliqué par un changement de la structure cristalline.

En effet, pour les laitons de fonderie, l'apparition de la phase β' dès 35% de zinc, entraîne la diminution de la taille des grains vu que cette phase possède des paramètres de maille plus petits que ceux de la phase α (la seule phase existante à une teneur moins de 35% de zinc) [15].

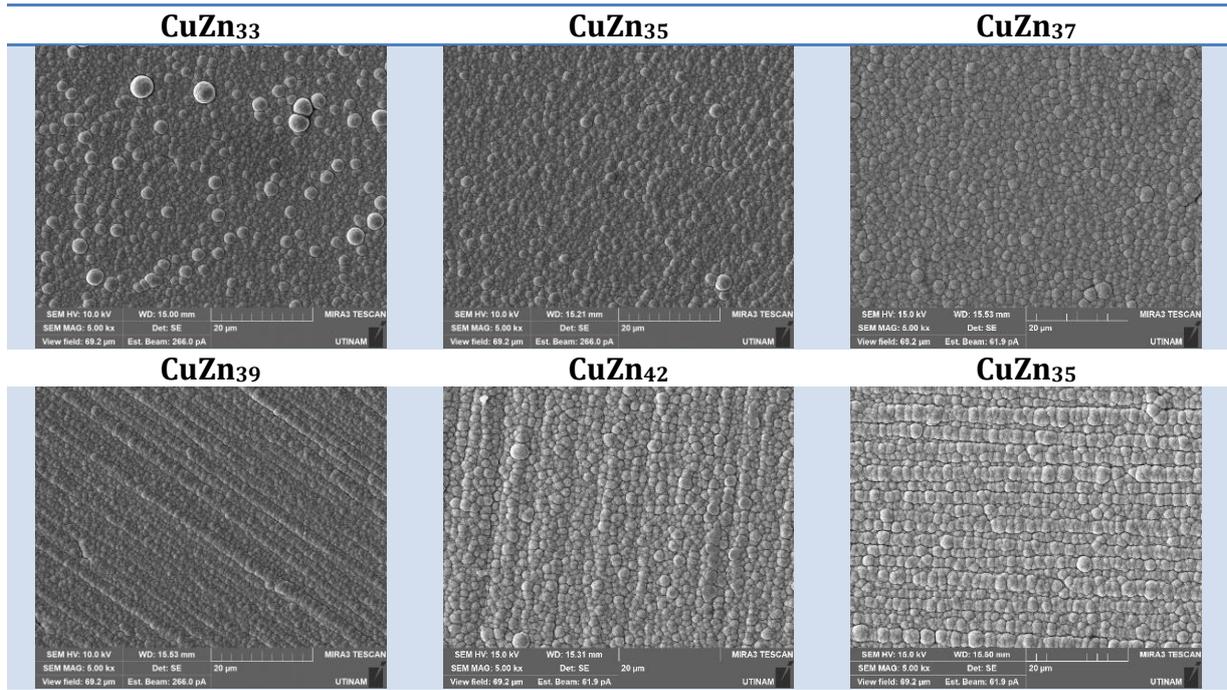


Fig. IV-2 : Images MEB des dépôts d'alliage CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01.

IV.2.3. Caractérisation de la structure cristalline et quantification des phases par DRX

IV.2.3.1. Identification de la structure cristalline par DRX

Il est à noter que les revêtements métalliques binaires électrodéposés présentent, souvent, une structure cristallographique différente de celle prévue par la distribution des phases fournie par le diagramme d'équilibre de l'alliage étudié, en raison de la possibilité d'électrodéposer des nouvelles phases, ou des phases hors de leur domaine typique de stabilité[28]. Néanmoins, on pourra éventuellement stabiliser les phases, thermodynamiquement instables, via un traitement thermique, dont la température et la durée dépendent de la nature de l'alliage traité (§. I.3.3).

La caractérisation de la structure cristalline des alliages de laiton électrodéposés avec une teneur de zinc allant de 33 % à 45% a fait l'objet d'une analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) en suivant le protocole décrit dans le chapitre deux (§. II.2.2.1.). La Fig. IV-3 représente l'ensemble des diffractogrammes correspondant aux dépôts obtenus (sans traitement thermique).

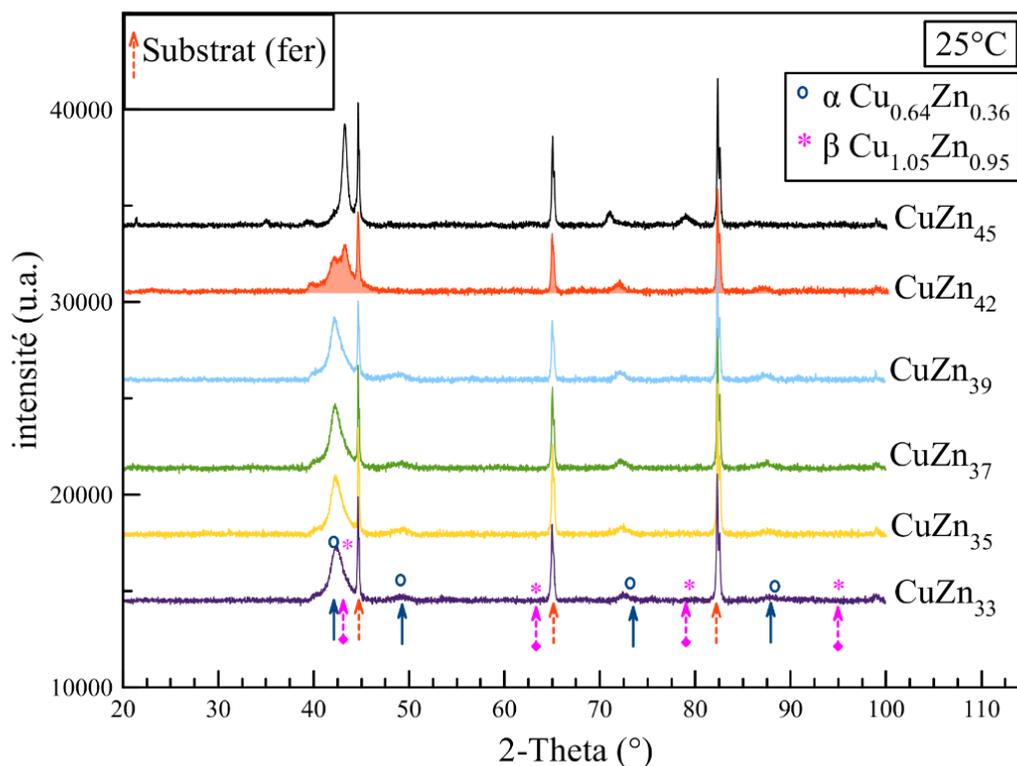


Fig. IV-3 : Diffractogrammes des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01.

On constate que pour les dépôts CuZn de 33 à 39 % de zinc, on identifie majoritairement les pics relatifs à la phase α à $2\theta_{\alpha}$ égale successivement à 42.59 , 49.59, 72.75, 88.12°. Pour la phase β' , les pics relatifs à sa présence à $2\theta_{\beta'}$ égaux successivement à 63.08, 79.69 et 95.43° semblent absents dans les diffractogrammes correspondants. Seul le pic relatif à la phase β' à $2\theta_{\beta'} = 43.42^{\circ}$ semble se chevaucher avec le pic de la phase α à $2\theta_{\alpha} = 42.59^{\circ}$ (vu la largeur de ce dernier à ce stade). Ce qui plaide en faveur de la présence de la phase β' dans ce panel de dépôts.

En augmentant le pourcentage de zinc (42 %) dans l'alliage, on s'aperçoit que les pics relatifs aux phases α et β' commencent à se distinguer ($2\theta_{\alpha} = 42.59^{\circ}$, $2\theta_{\beta'} = 43.42^{\circ}$). À 45 % de zinc, on remarque : l'apparition d'un pic relatif à la phase β' à $2\theta = 79.69^{\circ}$, la disparition du pic $2\theta_{\alpha} = 42.59$ et l'atténuation de l'intensité des pics $2\theta_{\alpha} = 49.59^{\circ}$ et $2\theta_{\alpha} = 88.12^{\circ}$. Ces résultats plaident en faveur d'un changement de la structure cristalline des électrodépôts de CuZn, de monophasé au biphasé, à partir de 42% de zinc. Il apparait nécessaire de faire un traitement thermique des échantillons analysés afin d'affiner les pics des diffractogrammes et confirmer la présence ou l'absence de la phase β' .

Dans la littérature, plusieurs études ont affirmé que pour les laitons de fonderie la transition entre les deux microstructures mono et biphasée est faisable à partir de 35% de zinc [20] [18]. Dans une étude plus récente, Rotty et al. [9] montrent que l'apparition de pic relatif à la phase β' pourra avoir lieu seulement à partir d'un seuil de 38,3 % en élément d'alliage.

Les mêmes diffractogrammes indiquent l'absence de pics relatifs à de nouvelles phases, ce qui montre que ces dépôts électrolytiques sont monos ou biphasés et sont probablement composés d'une structure cristallographique semblable à celle prévue par le diagramme d'équilibre de l'alliage CuZn de fonderie (I.3.1. En revanche, des traitements thermiques des échantillons analysés semblent importants à effectuer pour vérifier la composition de ces dépôts.

IV.2.3.2. Influence des traitements thermiques sur la structure cristalline

Les diffractogrammes des revêtements obtenus par suite des traitements thermiques sont présentés dans la Fig. IV-4. Ils ont été effectués à trois températures 200 °C (Fig. IV-4 : (a)), 300 °C (Fig. IV-4 : (b)), et à 400 °C (Fig. IV-4 : (c)). La montée et la descente de palier ont été effectuées à 2 °C par minute, pendant 2 h. Les diffractogrammes des revêtements réalisés à 200 °C (Fig. IV-4 : (a)) et à 300 °C (Fig. IV-4 : (b)) sont semblables à ceux obtenus sans traitement thermique (Fig. IV-3), indiquant que la température optimale de cristallisation n'a pas encore été atteinte.

À 400 °C, on a noté un changement au niveau des diffractogrammes (Fig. IV-4 : (c)) par rapport à ceux obtenus à 200 °C et à 300 °C. Premièrement, à partir de CuZn₃₅, on constate l'apparition de deux pics relatifs à la présence de la phase β' . Le premier pic se situe à $2\theta_{\beta'} = 63.08^\circ$ et le second à $2\theta_{\beta'} = 95.43^\circ$. En augmentant la teneur de zinc dans l'alliage à 39 %, on a remarqué que le pic de diffractogramme situé à $42^\circ < 2\theta < 44^\circ$ se divise en deux pics : le premier relatif à la phase α à $2\theta_{\alpha} = 42.59^\circ$ et le second afférent à la phase β' à $2\theta_{\beta'} = 43.42^\circ$. Également à partir de cette teneur en zinc, on détecte un quatrième pic relatif à la phase β' à $2\theta_{\beta'} = 79.69^\circ$. Ceci montre que le pic relatif à la phase β' apparait dès 39 % de zinc pour les dépôts électrochimiques CuZn. Le diffractogramme enregistré à 42% de zinc est semblable à celui de 39 %. Mais de nouveau à 45%, on repère le pic de diffractogramme situé à $42^\circ < 2\theta < 44^\circ$ légèrement décalé au $2\theta_{\beta'} = 43.42^\circ$.

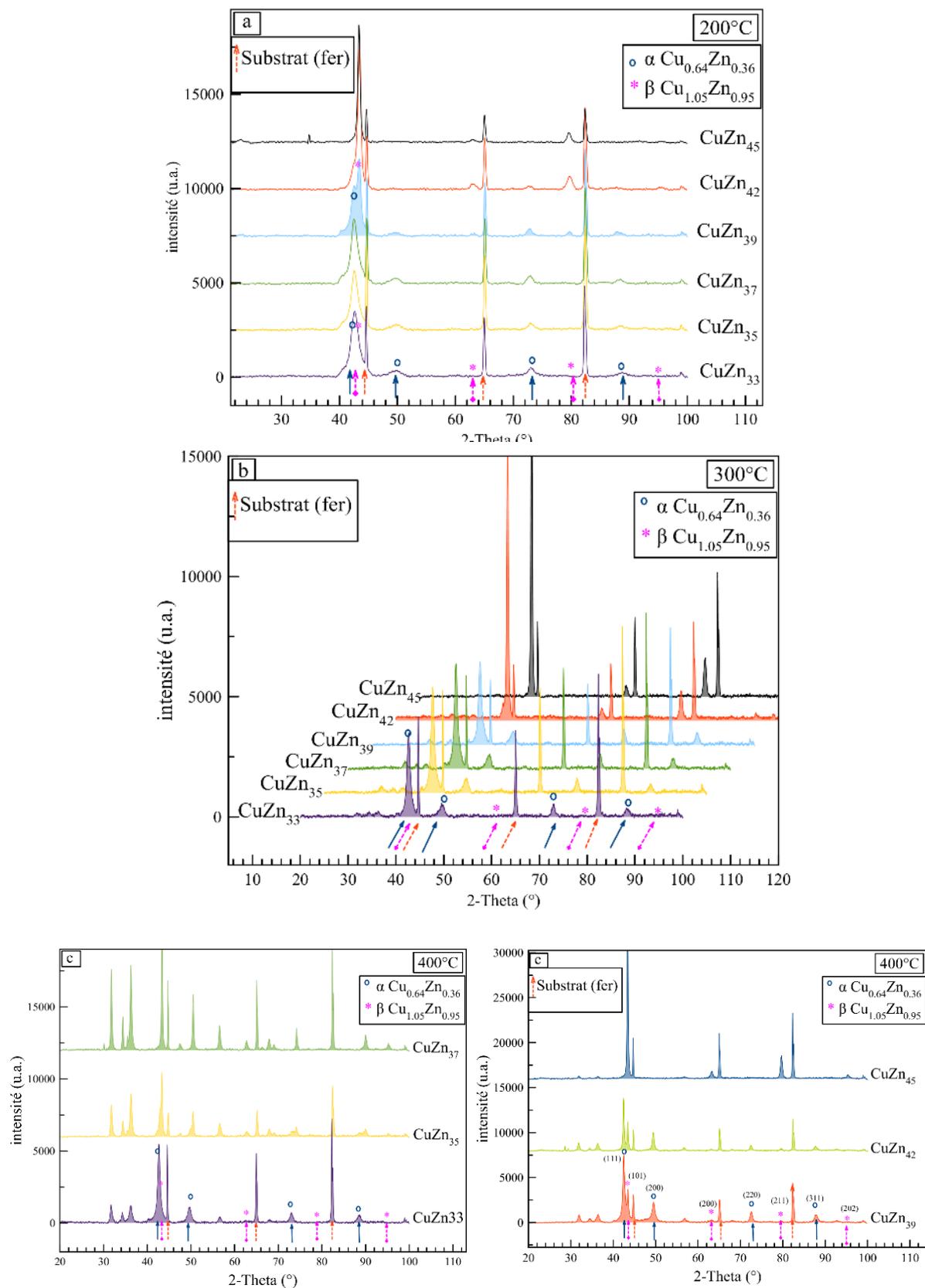


Fig. IV-4 : Diffractogrammes des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01 après un traitement thermique de deux heures à : 200 °C (a), 300 °C (b) et 400 °C (c).

Afin de comprendre en avantage la distribution des phases de ces différents dépôts CuZn, il semble intéressant de compléter l'étude via l'utilisation d'une méthode de quantification des phases.

Les traitements thermiques se sont arrêtés à 400 °C vu que les dépôts des alliages sont mieux cristallisés et que des oxydes au sein des dépôts ont commencés à se former. Cela a été marqué par l'apparition des pics relatifs à la formation des zincites (ZnO) à 2θ égaux successivement à 31.77, 34.44, 36.26, et 56.60°.

IV.2.3.3. Quantification des phases par la méthode de Rietveld

En 1969, H. M. Rietveld [102] a décrit une méthode permettant d'extraire le maximum des informations structurales à partir du profil de diagramme de diffraction. La méthode de Rietveld repose sur une méthode d'affinement des structures avec un arrangement structural partiellement connu. Cette dernière a permis une quantification des phases des différents échantillons à l'aide des logiciels TOPAS. Le protocole expérimental ainsi que le principe de la méthode sont décrits en détail dans le paragraphe (§. II.2.2.1.1.).

L'analyse des proportions des phases α et β' des revêtements CuZn électrodéposés à différentes teneurs en zinc égales successivement à : 33 %, 35 %, 37 %, 39 %, 42 %, et 45 %, sans traitement thermique est présentée dans la Fig. IV-5.

La quantification montre que le dépôt possédant moins de 33 % de zinc est constitué seulement de la phase α et 0 % de la phase β' (avec absence de nouvelles phases ou de phases hors de leur domaine typique de stabilité).

À partir de 35 % de zinc, la phase β' apparaît avec un pourcentage égal à 15 %. Cette dernière évolue au fur et à mesure qu'on augmente la teneur de zinc dans les dépôts (le pourcentage varie entre 15 % et 36 %). Par conséquent, et vu que les diffractogrammes ne font apparaître aucune autre phase, les pourcentages de la phase α varie entre 85 % et 64 % pour le panel des dépôts CuZn étudiés (teneur en zinc entre 35 et 45%).

Ces derniers résultats confirment l'hypothèse concernant le chevauchement du pic de diffractogramme de la Fig. IV-3 qui se situe à $(2\theta_\alpha = 42.59^\circ) < 2\theta < (2\theta_{\beta'} = 43.42^\circ)$. Par conséquent, le changement de la structure cristalline des dépôts de CuZn par voie électrolytique, de monophasé au biphasé, ne s'obtient pas à partir de 39% de zinc (§. IV.2.3.2.) mais plutôt à 35% de zinc. Dans la littérature, le laiton de fonderie aussi,

enregistre souvent l'apparition de la phase β' à partir d'une teneur en zinc égale à 35% [18].

Rotty et al. [9] trouvent une distribution à 51% en phase α et 49% en phase β' dans le cas du CuZn₃₉ de fonderie. Lorsque le titre en zinc est plus important, comme c'est le cas par exemple du CuZn₄₂, c'est la part de la phase β' qui augmente, ici à 53%, au détriment de la phase α . Cette dernière, phase unique pour les titres inférieurs à 35%, ne peut pas insérer plus de zinc dans sa maille (maximum 36% de zinc), et l'alliage voit apparaître la phase β' qui peut accepter plus de zinc (jusqu'à 47% de zinc dans sa maille) pour augmenter sa teneur globale.

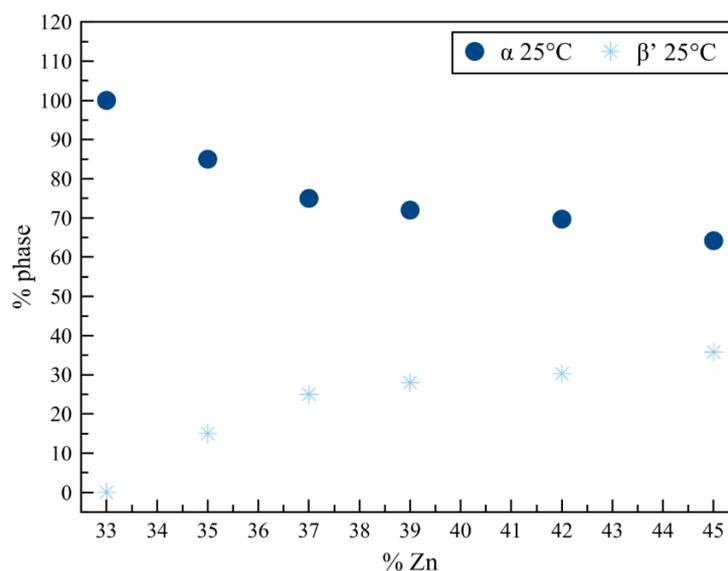


Fig. IV-5 : Analyses des proportions des phases α et β' des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01 à différentes teneurs en zinc : 33%, 35%, 37%, 39%, 42%, 45%, à 25 °C .

D'une manière surprenante, les laitons électrodéposés (Fig. IV-5) voient une part plus limitée de la phase β' égale à 28 % pour le CuZn₃₉ et 30.3 % pour le CuZn₄₂. L'absence totale de pic de zinc ou de cuivre pur laisse penser que l'on a une insertion plus importante de zinc dans l'une ou l'autre, voire les deux, mailles des phases α et β' . Ceci pourra indiquer une résistance plus importante vis-à-vis de la corrosion pour les laitons électrodéposés. En effet, plus la teneur de zinc est importante dans l'alliage, plus la résistance vis-à-vis la corrosion s'affaiblit. De ce fait, un laiton plus riche en β' est estimé moins résistant à la corrosion qu'un laiton monophasé α . L'approche thermodynamique

explique ceci par une sensibilité à la corrosion plus importante auprès des phases plus riches en zinc [82].

Afin de confirmer l'ensemble de ces résultats, l'utilisation d'une méthode de confirmation complémentaire ainsi que la dissolution anodique partielle apparaît nécessaire.

IV.2.4. Caractérisation de la structure cristalline et quantification des phases par voie électrochimique couplée à la DRX

IV.2.4.1. Les paramètres d'oxydation potentiodynamique

Afin de pouvoir confirmer les résultats DRX concernant la composition cristalline des différents dépôts des revêtements CuZn élaborés, on a fait appel à l'oxydation potentiodynamique couplée à des analyses par diffraction des rayons X.

Pour ce faire, il fallait optimiser la réponse anodique d'un large panel des revêtements CuZn d'une teneur en zinc qui varie entre 33 à 45 %. En effet, une réponse anodique optimisée peut montrer un nombre de pics qui correspond au nombre des phases présentes dans le dépôt analysé. Cependant, il faut vérifier si les pics de dissolution anodique à différents potentiels sont relatifs à des phases bien définies ou à une dissolution sélective de l'un de deux éléments de l'alliage.

Pour commencer, quatre solutions ont été testées afin de choisir l'électrolyte de dissolution le plus adéquat : l'électrolyte de déposition optimale de CuZn (II.3.1. et un milieu de H₂SO₄ de concentration égale à 0.001 M, 0.01 M, et 0.1 M. Les revêtements dissous étaient électrodéposés sur platine afin d'éviter toute interaction avec le substrat au moment de la dissolution (le cas de l'acier DC01). Toutes les préparations de surface sont détaillées dans le chapitre II. La vitesse de balayage a été optimisée entre 0.1 et 5 mV.s⁻¹, toute en variant la nature de la solution et la composition des dépôts (teneur en zinc).

L'électrolyte avec la réponse optimale 0.01 M de H₂SO₄ a été retenu pour toutes les dissolutions anodiques effectuées dans ce chapitre. En effet, les autres solutions ont été éliminées vu qu'elles ont présentées des pics relatifs à l'électrolyte (oxydation et/ou la réduction).

La vitesse de balayage optimale qui montre un nombre de pics qui correspond au nombre de phases théoriquement présentes dans le dépôt (α et β') est 0.5 mV.s⁻¹. La

Fig. IV-6 présente un exemple d'oxydation potentiodynamique des dépôts CuZn_{42} à plusieurs vitesses de balayage dans l'électrolyte choisi (0.01 M de H_2SO_4).

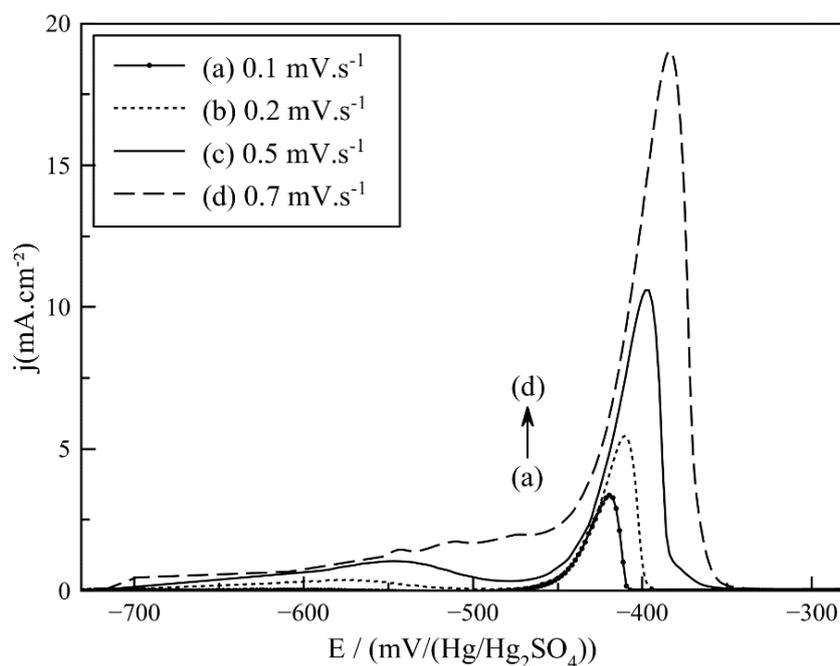


Fig. IV-6 : Courbes d'oxydation potentiodynamique des revêtements CuZn_{42} électrodéposés sur platine dans un bain de 0.01 M de H_2SO_4 , à différentes vitesses de balayage : 0.1, 0.2, 0.5, et 0.7 mV.s^{-1} .

IV.2.4.2. Identification des pics de dissolution anodique

Pour donner suite à la détermination des conditions de dissolution optimale, on a procédé à la vérification de l'origine des pics de la dissolution anodique des dépôts obtenus (phases bien définies ou une dissolution sélective de l'un des deux éléments de l'alliage CuZn) par une oxydation partielle couplée à la DRX.

Pour ce faire, on a commencé par dissoudre un large panel de revêtements de CuZn de 33 à 45 % de zinc, en utilisant les conditions de dissolution optimales (0.01 M H_2SO_4 et 0.5 mV.s^{-1}). L'ensemble des réponses anodiques des différents dépôts CuZn est présenté dans la Fig. IV-7.

Dans le cas du dépôt CuZn avec la plus faible teneur en zinc (CuZn_{33}), on note la présence d'un seul pic qui se situe entre - 0.475- V/ ESM et - 0.350 V/ ESM. En augmentant le pourcentage de zinc des dépôts, on remarque l'apparition d'un deuxième pic qui se situe entre - 0.750 V/ ESM à - 0.475 V/ ESM.

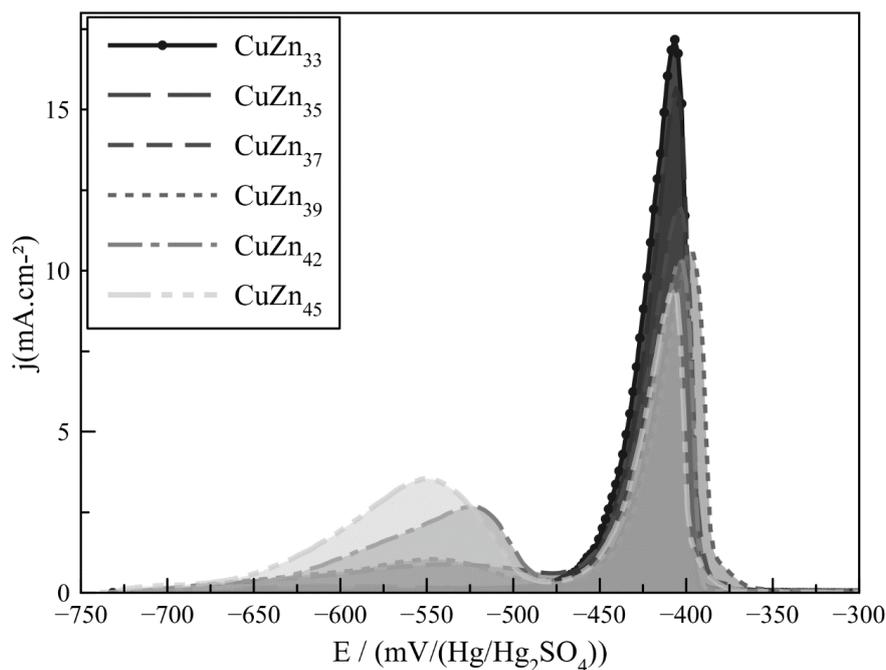


Fig. IV-7 : Courbes de redissolution anodique des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur du platine, dans un bain de 0.01 M de H_2SO_4 , à 0.5 mV.s^{-1} .

Au fur et à mesure, que la teneur de zinc augmente, cette dernière s'intensifie également. Ceci plaide en faveur d'une combinaison cristalline monophasée dans le cas de dépôt à 33% de zinc et une deuxième diphasée pour les autres dépôts entre 35 % et 45% de zinc. En se basant sur les résultats de quantification des phases on pourra émettre l'hypothèse que le pic positionné entre - 0.750 V/ ESM à - 0.475 V/ ESM est relatif à la phase β' et que l'autre pic est associé à la phase α .

Afin de vérifier cette hypothèse, on a effectué plusieurs oxydations potentiodynamiques partielles sur les dépôts obtenus tout en s'arrêtant à chaque fois à - 0.475 V/ ESM. La Fig. IV-8 montre un schéma représentatif des oxydations partielles effectuées.

La Fig. IV-9 présente un exemple des diffractogrammes enregistrés après un traitement thermique à 400 °C de deux heures du dépôt CuZn42 : (a) avant l'oxydation partielle et (b) après l'oxydation partielle du pic positionné entre - 0.750 V/ESM à - 0.475 V/ESM. La comparaison de deux diffractogrammes met en évidence que celui enregistré après l'oxydation partielle (b) montre une atténuation des pics relatifs à la phase β' à $2\theta_{\beta'}$. Ils sont successivement positionnés à 43.42, 63.08, 79.69 et 95.43° pour cette dernière phase. Alors que pour les pics de la phase α à 2θ positionnés à : 42.59,

49.59, 72.75, 88.12° conservent les mêmes intensités. Ceci montre que le pic situé entre - 0.750 V/ESM à - 0.475 V/ESM est relatif à la phase β' et que l'autre pic est associé à la phase α .

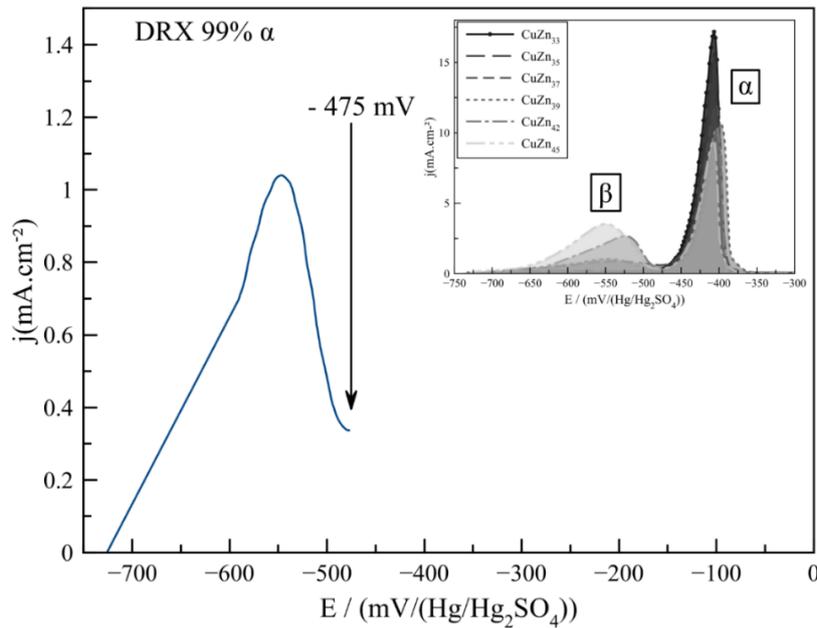


Fig. IV-8 : Schéma représentatif des oxydations partielles effectuées sur des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur du platine à différentes teneurs en zinc : 33%, 35%, 37%, 39%, 42%, 45%, 25 °C, dans un bain de 0.01 M de H₂SO₄, à 0.5 mV.s⁻¹.

Afin de confirmer ce résultat, on a quantifié les pourcentages des phases de tous les dépôts obtenus après les oxydations potentiodynamiques partielles par l'affinement de Rietveld des diffractogrammes correspondants, ce qui a montré que ces dépôts se composent de 99 % de la phase α .

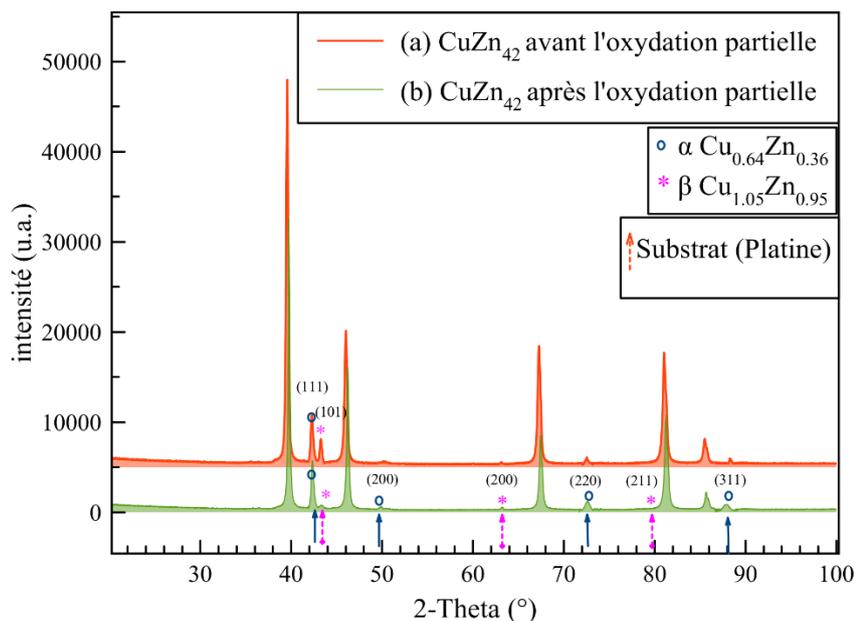


Fig. IV-9 : Diffractogrammes d'un revêtement CuZn42 électrodéposé dans le bain optimal sur du platine après un traitement thermique à 400 °C de deux heures : (a) sans oxydation partielle, (b) après oxydations partielle du pic positionné entre - 0.750 V/ ESM à - 0.475 V/ ESM.

IV.2.4.3. Quantification des phases par déconvolution des voltampérogrammes

Afin de quantifier les pourcentages des phases des dépôts obtenus, on a fait appel à la déconvolution des courbes de dissolution potentiodynamiques, en se basant sur les lois de distributions normales. La déconvolution permet de calculer et d'évaluer la participation relative de chaque phase présente dans le dépôt oxydé dans la réponse globale observée (§. II.2.1.6.).

Par suite de l'attribution des pics de dissolution anodique à différents potentiels (§. IV.2.4.2.) on a choisi la déconvolution complexe puisqu'elle permet une optimisation de la qualité d'ajustement "fit" au cours des calculs des aires des courbes de dissolution, particulièrement en présence de plusieurs phases (§. II.2.1.6.). La distribution normale choisie est la Gaussienne car des résultats similaires ont été trouvés en utilisant la Lorentzienne et la Pseudo-voigt. Tous les traitements des courbes ont été faits à l'aide du logiciel MagicPlot Pro 2.8.1 (les paramètres utilisés sont détaillés dans la paragraphe (§. II.2.1.6.). Un exemple des déconvolutions utilisés afin de calculer l'aire du pic de dissolution des dépôts CuZn est donné dans la Fig. IV-10. Cette dernière a permis une estimation des valeurs de quantité d'électricité consommée expérimentalement. En se basant sur la loi de Faraday (Eq-II-1), les calculs de contribution de chaque phase ont été

effectués tout en prenant en considération les valeurs théoriques de quantité d'électricité (§.II.2.1.2.).

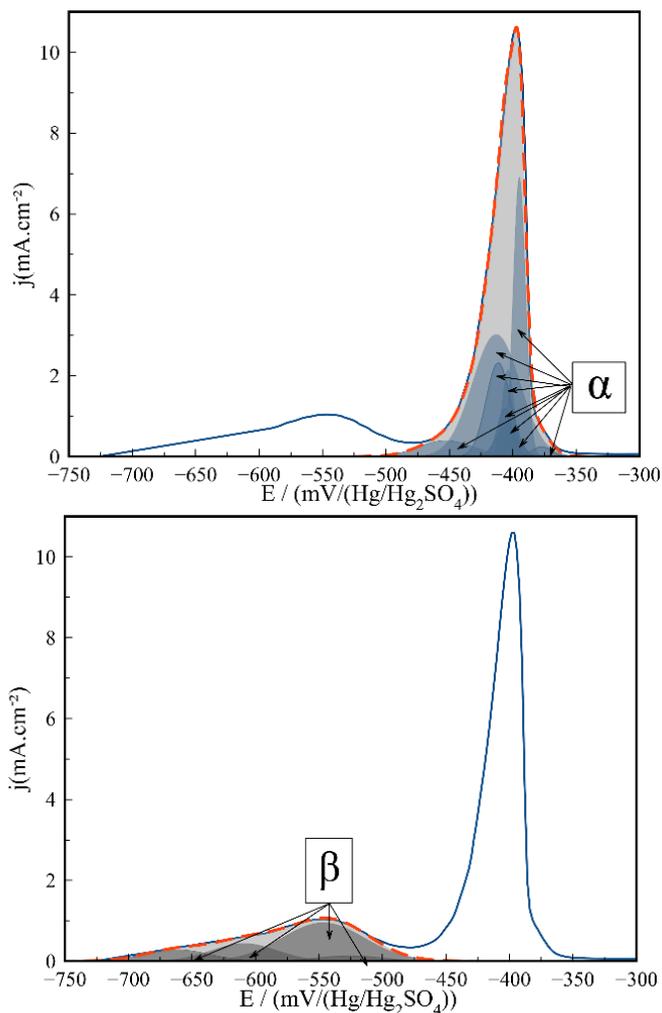


Fig. IV-10 : Exemple de déconvolution de la courbe de dissolution anodique potentiodynamique du revêtement CuZn₃₇ dans le bain de 0.01 M de H₂SO₄, 0.5 mV.s⁻¹.

La Fig. IV-11 présente les proportions des phases α et β' des revêtements CuZn à différentes teneurs en zinc : 33%, 35%, 37%, 39%, 42%, 45% quantifiés par voie électrochimique (déconvolution), ainsi que les résultats trouvés auparavant par l'affinement de Rietveld (DRX).

Les proportions des phases α et β' révélées par la déconvolution sont à peu près identiques à celles calculées grâce à l'affinement de Rietveld, ce qui confirme les résultats obtenus par cette méthode. Au vu de ces résultats, tous les calculs des phases effectués dans les parties qui suivent ont été achevés en utilisant uniquement l'affinement de Rietveld des diffractogrammes des revêtements correspondants.

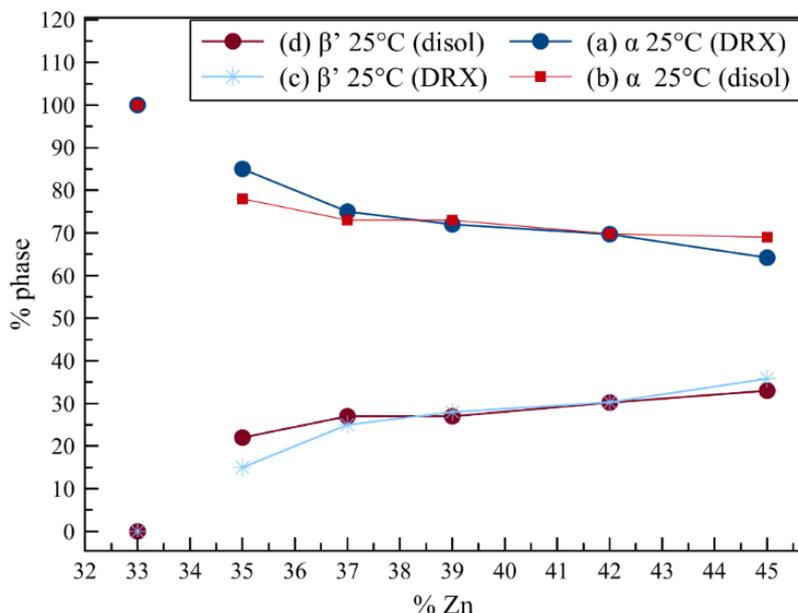


Fig. IV-11 : Proportions des phases α et β' des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal à différentes teneurs en zinc : 33%, 35%, 37%, 39%, 42%, 45%, 25 °C, quantifiées par voie électrochimique (déconvolution des courbes de dissolution des revêtements) : (b) et (d), et par affinement des diffractogrammes DRX : (a) et (c).

IV.2.5. Effet des traitements thermiques sur la distribution des phases et la taille des cristallites

IV.2.5.1. La distribution des phases

Tous les échantillons analysés auparavant ont été traités thermiquement pendant 2 h à trois températures : 200 °C, 300 °C, et finalement à 400 °C. Ceci a été effectué dans le but d'améliorer la cristallisation des structures présentes dans les dépôts. La totalité des revêtements traités thermiquement a été analysée en se basant sur l'affinement de Rietveld des diffractogrammes des revêtements correspondants. Les résultats de quantification sont présentés dans la Fig. IV-12.

Les résultats de quantification de l'échantillon à 33% de zinc ne sont pas présentés sur la Fig. IV-12, vu que leurs proportions des phases α et β' sont pareilles sans et avec traitement thermique (100 % α et 0% β'). Pour les autres dépôts CuZn, les traitements thermiques à 200 °C et à 300 °C induisent une diminution au niveau des proportions de la phase α , contrebalancée par une croissance du pourcentage de la phase β' . Cette évolution est plus singulière à 300 °C.

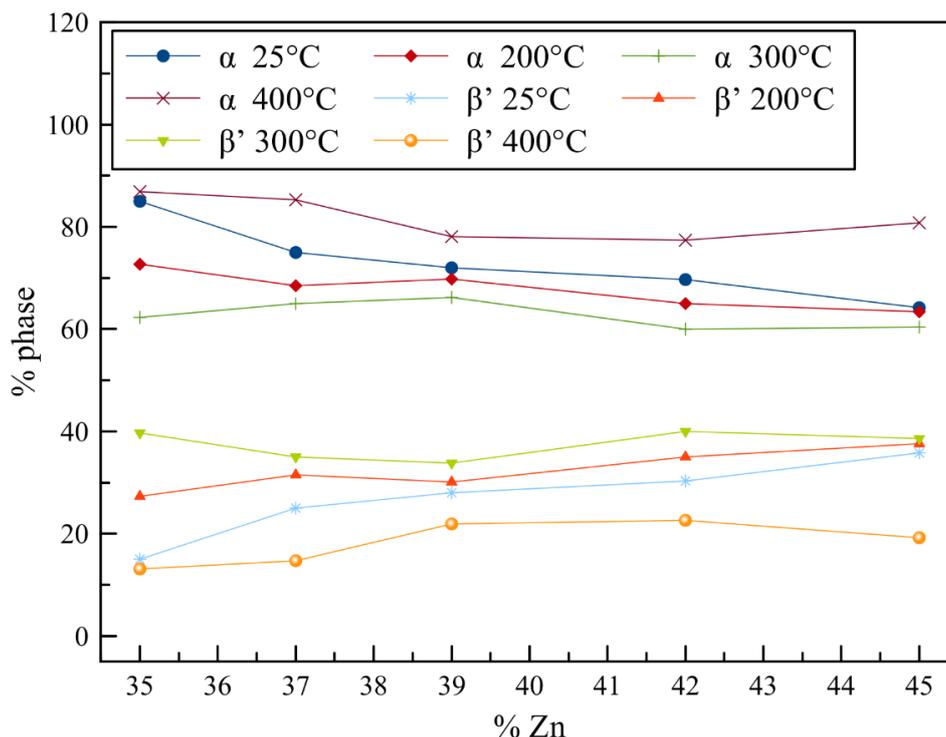


Fig. IV-12 : Proportions des phases α et β' des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01 à différentes teneurs en zinc : 35%, 37%, 39%, 42%, et 45%, sans et avec traitement thermique à des températures égales à : 200 °C, 300 °C, et 400 °C.

À 400 °C, on remarque un changement au niveau de la tendance de la distribution des phases où on note une augmentation du pourcentage de la phase α contre une diminution des proportions de la phase β' dans les différents dépôts. Ceci est expliqué probablement par une dézincification de la phase β' à haute température liée à l'apparition des pics relatifs aux oxydes de zinc dans les diffractogrammes correspondants (Fig. IV-4).

IV.2.5.2. La taille des cristallites

La structure cristalline des matériaux de fonderie, se développe souvent au cours de la solidification ou de la transformation lors du refroidissement, pour les alliages électrodéposés et/ou en agissant sur les paramètres de l'électrodéposition.

La détermination des tailles des cristallites du panel de CuZn étudié a été réalisée grâce à l'affinement de Rietveld des diffractogrammes des dépôts correspondants [103]. Cette méthode est un outil puissant avec une grande précision qui permet de déterminer

la composition structurale des échantillons en fonction de leur composition réelle, ainsi que la taille des cristallites (§. II.2.2.1.1).

L'évolution de la taille de cristallites α et β' des échantillons CuZn en fonction de leur teneur en zinc et des traitements thermiques, est présentée dans la Fig. IV-13. À 25 °C, on remarque que la taille des cristallites α et β' augmente avec la teneur de zinc. Cette évolution concorde avec l'évolution du paramètre de maille des phases α et β' des alliages de fonderie (§. I.3.2.). Ceci pourra également plaider en faveur de l'hypothèse émise dans la paragraphe (§. IV.2.3.3.) concernant l'insertion d'une quantité plus importante de zinc dans la structure de la maille α . Avec le traitement thermique, la taille des cristallites (α et β') des revêtements augmente avec la température. Néanmoins, la taille des cristallites β' révèle une évolution plus importante par rapport à celle de la phase α .

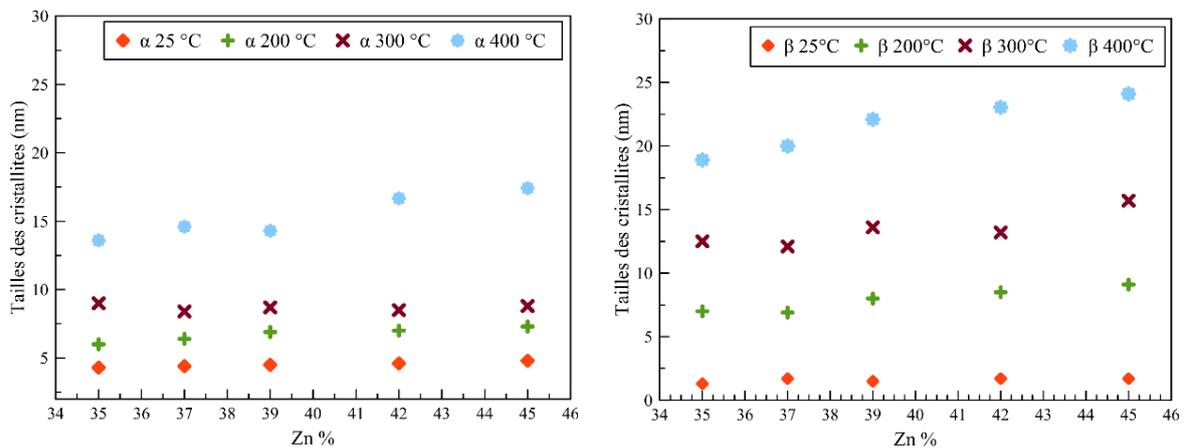


Fig. IV-13 : Tailles des cristallites α et β' des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01 à différentes teneurs en zinc : 33%, 35%, 37%, 39%, 42%, et 45%, sans et avec les traitements thermiques à des températures égales à : 200 °C, 300 °C, et 400 °C.

L'évolution de la taille des cristallites des alliages de fonderie de laiton est rarement décrite dans la littérature, vu la complexification des transformations à basse température. En effet, toute transformation nécessite des longues durées pour atteindre l'équilibre [2] [3].

IV.2.6. Orientation préférentielle

Les cristaux se déforment selon des plans et des directions spécifiques, ainsi la texture cristallographique se définit comme une orientation cristalline préférentielle [104]. Posséder une orientation préférentielle entraînera une variation des propriétés

mécaniques selon la direction, soit de l'anisotropie. La texture a une influence importante surtout dans des domaines régis par des normes sévères tel que l'aéronautique, où l'anisotropie doit être bien connue [105] [106]. L'indice de texture R_{hkl} permet de quantifier le degré d'orientation de l'échantillon dans une direction particulière [107][29] (plus de détails dans le paragraphe §.II.2.2.1.2.).

La détermination de l'indice de texture R_{hkl} (Relative Texture Coefficient) a été réalisée grâce à l'affinement de Rietveld [103]. Les Tab IV-1 et Tab IV-2 révèlent les valeurs de R_{hkl} calculées pour les deux phases α et β' de deux dépôts choisis : CuZn₃₉ et CuZn₄₂.

Tab IV-1 : Coefficients relatifs de texture ($RTc_{(h,k,l)}$) de la phase α des dépôts CuZn₃₉ et CuZn₄₂ électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01.

(hkl)	RTc (hkl) CuZn₃₉	RTc (hkl) CuZn₄₂
111	9	12
200	18	18
220	34	34
311	38	36

Tab IV-2 : Coefficients relatifs de texture ($RTc_{(h,k,l)}$) de la phase β' des dépôts CuZn₃₉ et CuZn₄₂ électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01.

(hkl)	RTc (hkl) CuZn₃₉	RTc (hkl) CuZn₄₂
101	49	80
200	20	20
211	18	0
202	14	0

Si les indices de texturation des différents plans de l'échantillon sont plutôt faibles et relativement semblables, cela signifie que le revêtement ne présente pas d'orientation particulière. Si au contraire l'indice de texturation relatif d'un plan cristallin est très élevé par rapport aux autres, alors le revêtement sera fortement orienté dans cette direction.

Le Tab IV-1 met en évidence que la phase α est plus orientée selon les plans 220 et 311 pour les deux dépôts à différents teneurs en zinc. En ce qui concerne la phase β' , les

cristaux sont de plus en plus orientés vers les plans 101 et 200, en augmentant la teneur de zinc de 39 % à 42 %.

IV.3. Élaboration des revêtements CuZn en régime pulsé

IV.3.1. Problématique

L'électrodéposition sous courant pulsé améliore souvent les épaisseurs des revêtements. Cette dernière s'obtient lorsqu'on applique à l'électrode de travail des impulsions de courants carrées entrecoupées de temps de repos. L'emploi de cette technique autorise, pendant la période de l'électrolyse, des densités de courant très élevées ce qui pourra jouer éventuellement sur l'épaisseur des dépôts. En outre, les courant pulsés peuvent également entraîner des modifications notables de la microstructure des dépôts, donc de leurs propriétés (technique détaillée dans le paragraphe §. II.2.1.7.).

On rappelle qu'un panel de dépôts de CuZn avec un pourcentage allant de 1 à 99% de zinc a été électrodéposé sous le régime continu. Mais, on a constaté que les dépôts de premier (1 % à 35 %) et de deuxième titre (35 à 45 % de zinc) ont des épaisseurs faibles (§.III.4.). Ceci est lié au fait que l'augmentation de la densité du courant induit une augmentation du pourcentage de zinc dans les dépôts (vu les paramètres du bain), ce qui constitue une limitation du procédé. Donc l'augmentation de l'épaisseur de ce type d'alliage par l'utilisation du courant pulsé, tout en maintenant la teneur en zinc à un faible %, est un défi à relever.

IV.3.2. Paramètres du courant pulsé

Trois paramètres du courant pulsé ont été étudiés : la fréquence (f), le rapport cyclique (RC) et la densité de courant moyenne appliquée, toutes les grandeurs utilisées sont définies dans le paragraphe (§. II.2.1.7.).

IV.3.2.1. Influence de la fréquence

L'influence de la fréquence des impulsions de courant sur la composition des dépôts CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01, à une densité de courant moyenne J_m constante, est présentée dans la Fig. IV-14.

L'homogénéité de la teneur de zinc de tous les dépôts étudiés, en surfacique et en profondeur a été examinée par SFX et SDL (le protocole expérimental est détaillé dans

le chapitre II). La densité de courant cathodique choisi correspond à une densité de courant moyenne égale à $0,12 \text{ A.dm}^{-2}$. Dans le régime continu, cette dernière correspond à un dépôt CuZn avec 42% en teneur en zinc. On remarque qu'en régime pulsé et au fur et à mesure qu'on augmente la fréquence, on pourra arriver à imposer la même valeur de la densité de courant moyenne tout en diminuant le pourcentage de zinc. La teneur de zinc la plus faible, 33%, est obtenue à une fréquence égale à 500 Hz, tout en utilisant la même densité de courant moyenne que la densité de courant utilisée en régime continu.

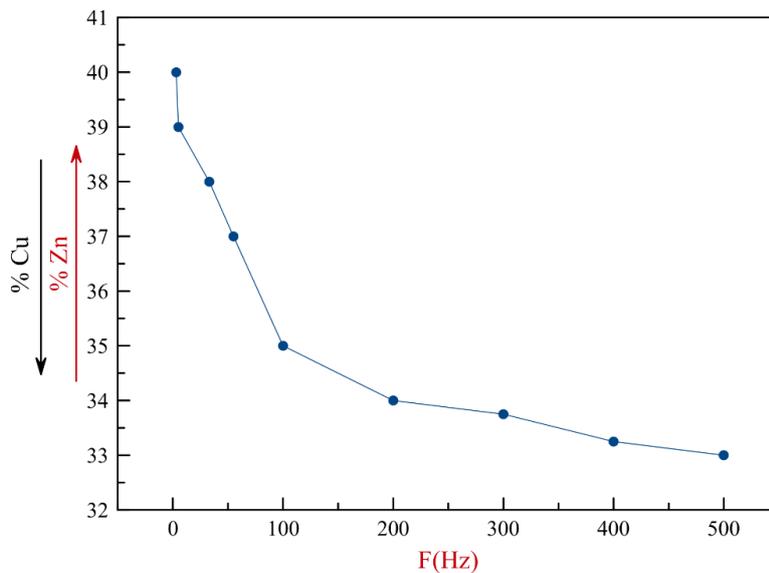


Fig. IV-14 : Effet de la fréquence sur la composition des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01, $J_m = 0,12 \text{ A.dm}^{-2}$ ($RC=50$, $J_c=0,24 \text{ A.dm}^{-2}$).

Ceci signifie qu'en travaillant à cette fréquence, on pourra améliorer l'épaisseur des dépôts CuZn en augmentant la valeur de la densité de courant moyenne J_m .

1.1.1.2. Influence du rapport cyclique

Le rapport cyclique en courant pulsé est le rapport entre la durée de la partie active du signal et la durée de la période. L'influence du rapport cyclique des impulsions sur la composition des dépôts CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01, à un J_m constant, est présenté dans la Fig. IV-15 : (a). On remarque que la diminution de la valeur de rapport cyclique (RC) a entraîné un affaiblissement du pourcentage de zinc dans les dépôts CuZn. On constate que pour un $RC=0.33$, la teneur de zinc est à 8 %, mais la vitesse de déposition en pulsé (V_{cp}) a augmenté de 25% par rapport à celle du courant continu (V_{cc}) (Fig. IV-16 ($RC= 33$, $V_{cp}=1.25$)). En utilisant un $RC = 0.5$, on améliore la vitesse ($V_{cp} = 2.2 V_{cc}$), mais le pourcentage de zinc dans le dépôt augmente à 33%.

Cette évolution (augmentation de V_{cp} et % Zn) est également notée pour les autres RC (0.66 et 0.8) mais ces derniers offrent des pourcentage en zinc qui dépassent 45%.

Le parallélisme entre la diminution du pourcentage de zinc dans l'alliage CuZn et le rapport cyclique est expliqué par la spécificité du bain de codéposition comme le montre la Fig. IV-16 : (b). En effet, pendant le T_{on} , on électrodépose les deux ions métalliques : cuivre et zinc, avec des teneurs proportionnelles aux valeurs de la densité du courant imposé (J_c). Et pendant le T_{off} , on a seulement la déposition chimique de cuivre. Cette déposition préférentielle du Cu a été préalablement vérifiée dans le paragraphe (§. II.2.1.4.) et elle possède une vitesse de déposition plus faible que celle du CuZn électrodéposé.

Ainsi, bien qu'il semble bénéfique d'utiliser un RC faible afin d'améliorer l'épaisseur des revêtements CuZn (en augmentant la valeur de J_m imposé pour la gamme entre 33% et 42% en zinc), il est nécessaire de prendre en compte son effet sur la vitesse d'électrodéposition.

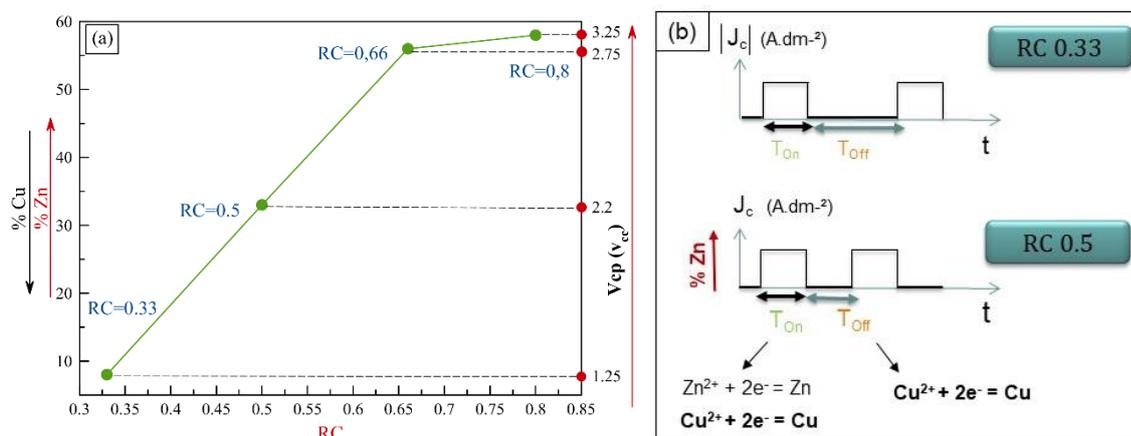


Fig. IV-15 : Effet du rapport cyclique sur la teneur en zinc et la vitesse de déposition en régime pulsé V_{cp} (en fonction de V_{cc}) des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01, $J_m = 0,12 A.dm^{-2}$ ($f=500 Hz$, $J_c=0,24 A.dm^{-2}$), (b) schéma simplifié des ions métalliques électrodéposés prioritairement en fonction de T_{on} et T_{off} dans le bain optimisé.

Donc, afin de pouvoir sélectionner un RC de déposition adéquat, qui permet à la fois de réduire le pourcentage de zinc des dépôts, et augmenter la valeur de J_m , il est ainsi nécessaire de se référer aux densités du courant appliquées en régime continu pour la même composition des revêtements étudiés antérieurement et la même durée d'électrodéposition. Ainsi, les RC supérieurs à 0.5 ont été écartés vu qu'ils sont plutôt

adéquats pour étudier les panels de CuZn plus riches en zinc (troisième titre : $45\% < \text{Zn}\% < 99\%$).

1.1.1.3. Influence de la densité du courant appliquée

La Fig. IV-16 ((A)et (B)) présente une comparaison des valeurs de J_m imposées pour élaborer des revêtements de CuZn de la même composition (33%, 35%, 37%,39%, 42% et 45% de zinc), dans le régime continu et le régime pulsé à un RC= 0.33 et 0.5 respectivement, pour une durée de déposition identique.

On note qu'en utilisant les courants pulsés à un RC=0.5 (Fig. IV-16 : (B)), on a réussi à accroître les valeurs de densité du courant moyenne appliquée. La mesure de la vitesse de déposition montre que cette dernière croît de 2,2 à 2,4 fois, pour les mêmes pourcentages de zinc, en passant de régime continu au régime pulsé.

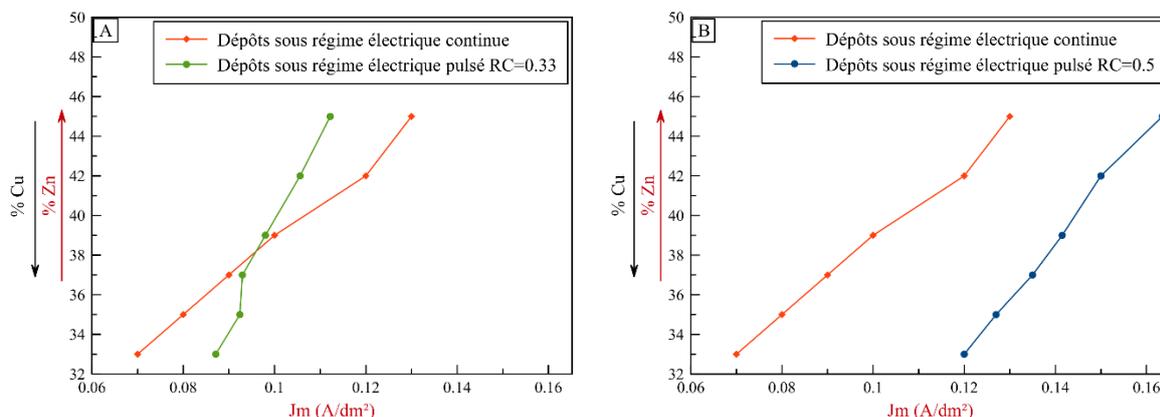


Fig. IV-16 : Une comparaison des valeurs de J_m à imposer pour élaborer des revêtements de CuZn à des teneurs en zinc égales à : 33%, 35%, 37%,39%, 42% et 45%, (A) en régime continu et pulsé à un RC= 0.33, (B) en régime continu et pulsé à un RC=0.5.

Cependant, pour les dépôts élaborés en régime pulsé à un RC=0.33 (Fig. IV-16 : (A)), on n'observe pas une amélioration significative des effets de la densité du courant moyenne appliquée par rapport au régime continu. Au contraire à partir d'une composition au-dessus de 38%, l'effet est plutôt négatif. Donc, on peut conclure que le RC = 0.5 est le plus adéquat pour la déposition de ce panel d'alliage CuZn.

IV.3.3. Caractérisation et quantification des phases – influence des traitements thermiques

En se basant sur l'étude précédente des paramètres du courant pulsé, on a élaboré une gamme de revêtements CuZn avec la même teneur en zinc que le panel étudié

antérieurement sous le régime continu, (33 %, 35 %, 37 %, 39 %, 42 %, et 45 %). L'analyse de la composition, l'homogénéité de la teneur des éléments en profondeur, de la morphologie et la structure cristalline des alliages élaborés a été menée par SFX, SDL, EDS, MEB et puis par DRX. Les résultats obtenus par SFX, SDL, EDS et MEB ne sont pas présentés car ils sont pareils à ceux obtenus en courant continu (Fig. IV-1 et Fig. IV-2). Ainsi les dépôts ont une structure nodulaire formée de cristallites de taille similaire (1 à 4 μm) et homogène sur toute la surface. Néanmoins, on note que les dépôts ont un meilleur aspect physique par rapport à ceux du régime continu (détail expérimental §.II.2.1.7.).

IV.3.3.1. Caractérisation des phases – influence des traitements

La quantification des phases des différents échantillons électrodéposés sous courant pulsé a été effectuée à l'aide de logiciel TOPAS à partir des diffractogrammes DRX des dépôts correspondants sans et avec traitement thermique. La Fig. IV-17 illustre les diffractogrammes obtenus à 25 °C et à 400 °C. Ce sont les seuls résultats présentés car on a remarqué que les diffractogrammes obtenus à 25, 200 et 300 °C sont pareils.

On constate que les diffractogrammes des dépôts CuZn élaborés sous courants pulsés sont semblables à ceux des échantillons obtenus en courant continu (Fig. IV-3). On note seulement une différence au niveau de l'intensité des pics relatifs à la phase α à 2θ égale successivement à 49 et 72°. Ceci est probablement dû à une orientation cristalline différente au niveau de ces dépôts. Les diffractogrammes des revêtements obtenus par suite du traitement thermique à 400 °C montrent la même évolution observée avec le courant continu. Ainsi, à partir de 35 % de zinc, on constate l'apparition de deux pics relatifs à la présence de la phase β' . Le premier pic se situe à $2\theta_{\beta'} = 63.08^\circ$ et le deuxième à $2\theta_{\beta'} = 95.43^\circ$.

À partir de 39 % de zinc, on remarque que le pic de diffraction situé à $42^\circ < 2\theta < 44^\circ$ se divise en deux pics, le premier relatif à la phase α à $2\theta_\alpha = 42.59^\circ$ et le deuxième à la phase β' à $2\theta_{\beta'} = 43.42^\circ$, ainsi que l'apparition d'un quatrième pic correspondant à la phase β' à $2\theta_{\beta'} = 79.69^\circ$. Ceci montre que le changement de la structure cristalline de monophasée à biphasée se passe de la même façon qu'en courant continu, dès 35 % de zinc. Le traitement thermique s'est arrêté à 400 °C, vu qu'on a noté l'apparition des pics relatifs à la formation des zincites (ZnO) à 2θ égaux successivement à 31.77, 34.44, 36.26, et 56.60°, ce qui peut altérer les calculs de quantification des phases.

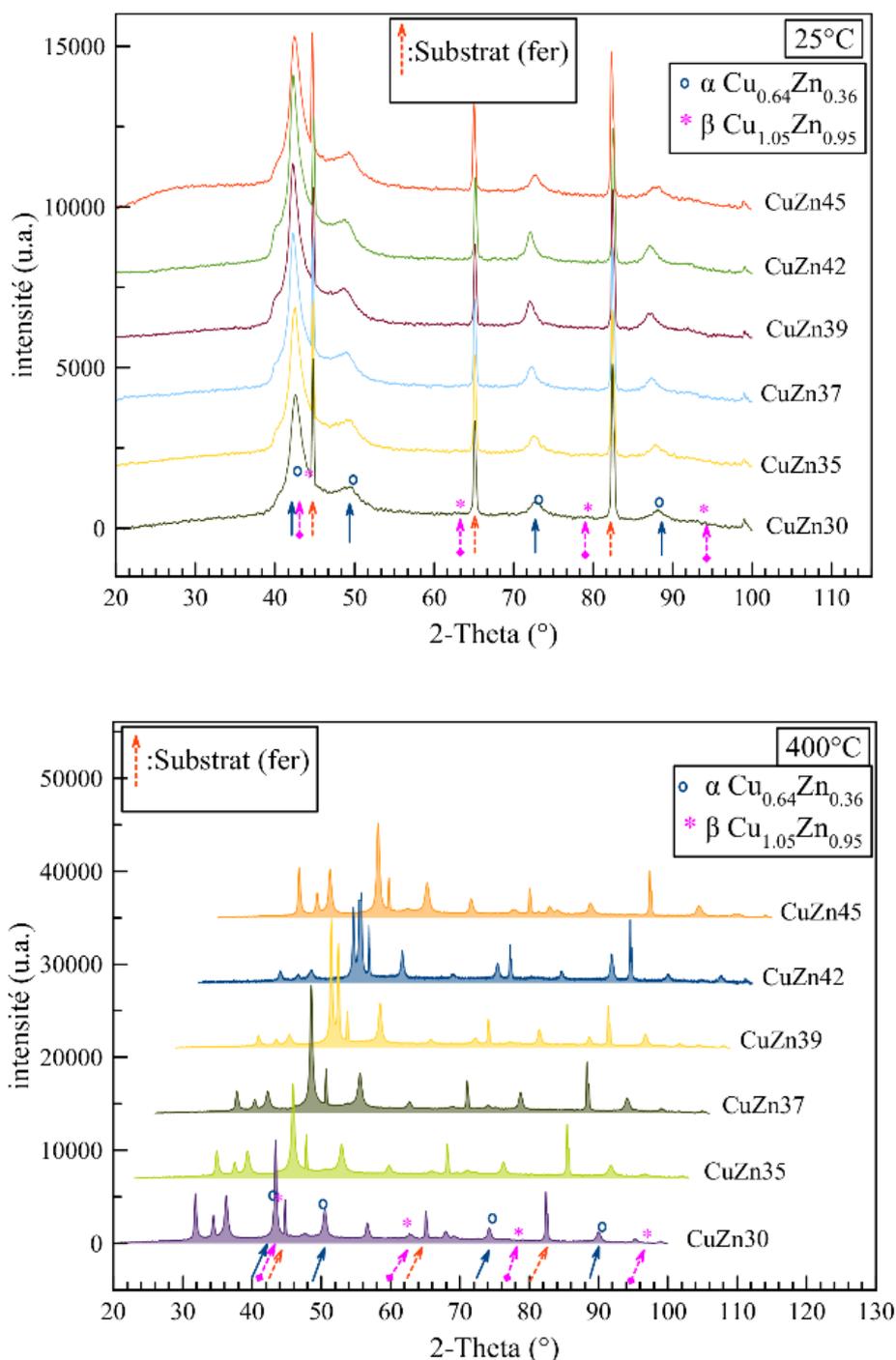


Fig. IV-17 : Diffractogrammes des revêtements CuZn électrodéposés sous courant pulsé dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01 sans et après un traitement thermique de deux heures à 400 °C.

IV.3.3.2. Quantification des phases – influence des traitements thermiques

L'analyse des proportions des phases α et β' sans et avec traitement thermique à des températures égales à : 200 °C, et 400 °C, est présentée dans la Fig. IV-18.

La quantification des phases a été réalisée en se basant sur l'affinement de Rietveld des diffractogrammes des revêtements correspondants. La quantification faite à 25 °C (avant les traitements thermiques) montre que le dépôt à moins de 33 % est constitué seulement de la phase α donc 0 % de la phase β' (proportions non présentées à la Fig. IV-18).

À partir de 35 % de zinc, la phase β' apparaît avec un pourcentage de 39 % par rapport à 15 % pour le dépôt de même teneur en courant continu. Ce pourcentage augmente avec la teneur de zinc dans les dépôts (il varie entre 39.8 % et 46 %). Vu que les diffractogrammes ne font pas apparaître de nouvelles phases, les pourcentages de la phase α varient donc entre 60.2 % et 54 %, par rapport à une variation entre 85 % et 64 % pour la même gamme élaborée sous courant continu.

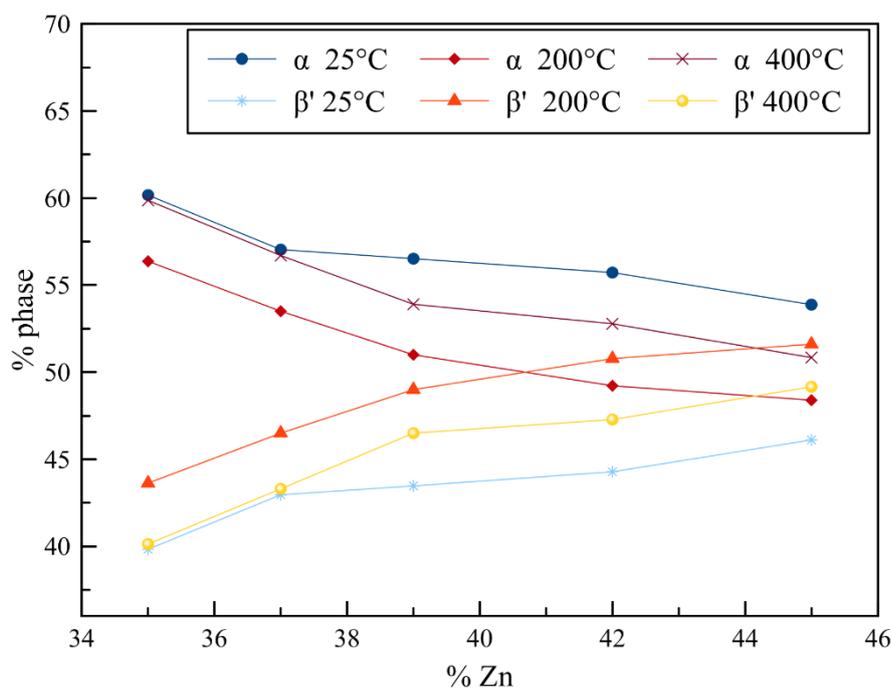


Fig. IV-18 : Proportions des phases α et β' des revêtements CuZn électrodéposés sous courant pulsé, dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01 à différentes teneurs en zinc : 33%, 35%, 37%, 39%, 42%, et 45%, sans et avec des traitements thermiques à des températures égales à : 200 °C, et 400 °C.

Par conséquent, le changement de la structure cristalline, de monophasée à biphasée, des dépôts de CuZn élaborés par voie électrolytique sous régimes continu et pulsé, se déroule à partir de 35% en teneur en zinc [133]. On s'aperçoit que la gamme élaborée en régime pulsé présente des proportions plus proches du laiton de fonderie

quantifiées par Rotty et al. [9] (la phase β' = 49 % pour le CuZn₃₉ et à 53% pour le CuZn₄₂). Sachant que les propriétés et les performances du revêtement CuZn découlent directement des proportions relatives de ses phases, on peut avancer que cette gamme dispose de propriétés et de performances semblables aux laitons de fonderie.

Afin d'optimiser la cristallisation de la totalité des structures présentes dans les dépôts, tous les échantillons analysés auparavant ont été traités thermiquement pendant 2 h à deux températures : 200 °C et 400 °C.

On remarque qu' à 200 °C, c'est la part de la phase β' qui augmente au détriment de la phase α au fur et à mesure qu'on accroît le titre du zinc.

À 400 °C, on constate un changement au niveau de la tendance de la distribution des phases. La Fig. IV-18 révèle une augmentation du pourcentage de la phase α par rapport à une diminution des proportions de la phase β' dans les différents dépôts. Comme dans le cas du régime continu, ceci est probablement due à une dézincification de la phase β' à haute température, d'où l'apparition des pics relatifs aux oxydes de zinc dans les diffractogrammes (Fig. IV-17).

I.1.2. Microstructures et textures cristallographiques

IV.3.3.3. Taille des cristallites-influence du traitement thermique

L'évolution de la taille des cristallites α et β' des échantillons CuZn, électrodéposés sous courant pulsé, en fonction de leur teneur en zinc et des traitements thermiques, est présentée dans la Fig. IV-19. La détermination des tailles des cristallites a été réalisée grâce à l'affinement de Rietveld des diffractogrammes (§. II.2.2.1.1.) [103].

À 25 °C, la taille des cristallites α et β' des revêtements CuZn, électrodéposés sous courant pulsé, augmente avec la teneur de zinc. On a noté la même évolution de ces paramètres cristallines pour les revêtements CuZn, électrodéposés sous courant continu, ((a) et (b) de la Fig. IV-19).

En faisant des traitements thermiques à 200 °C et à 400 °C, on note que la taille des cristallites des revêtements obtenus augmente pour les deux formes α et β' , avec une évolution plus sensible au traitement thermique de la phase β' . En comparant les deux gammes des revêtements, électrodéposés sous courant continu et pulsé, on constate que les dépôts élaborés sous le régime pulsé présentent des tailles plus faibles pour les deux

types des cristaux avant et après traitement thermique. Ceci signifie que l'utilisation du courant pulsé a induit un affinement des grains, d'où l'amélioration de l'aspect physique déjà mentionné.

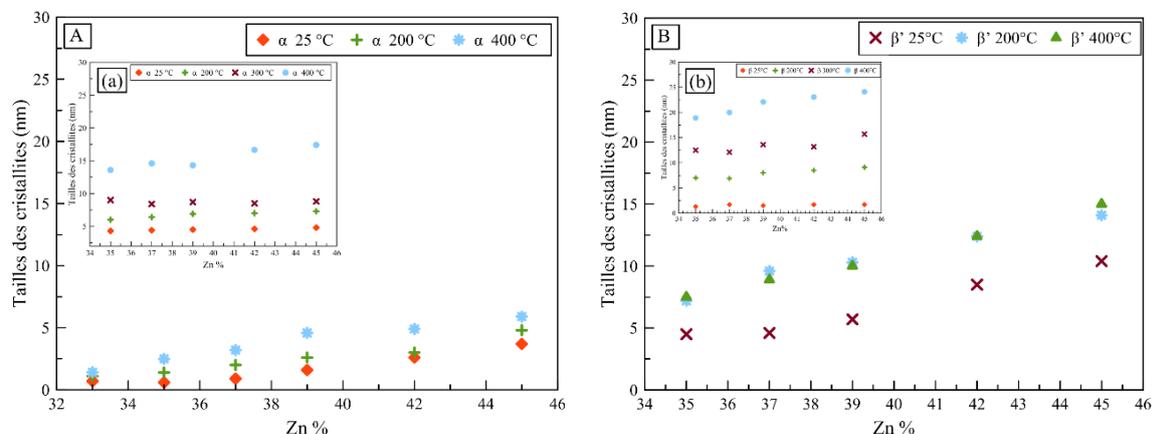


Fig. IV-19 : A et B ; Taille de cristallites α et β' des revêtements CuZn électrodéposés sous courant pulsé dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01 à différentes teneurs en zinc : 33%, 35%, 37%, 39%, 42%, et 45%, sans et avec les traitements thermiques à des températures égales à : 200 °C et 400 °C ; (a) et (b) : Tailles des cristallites α et β' des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01 à différentes teneurs en zinc : 33%, 35%, 37%, 39%, 42%, et 45%, sans et avec les traitements thermiques à des températures égales à : 200 °C, 300 °C, et 400 °C.

IV.3.3.4. Orientation préférentielle

Les Tab V-3 et Tab V-4 révèlent les valeurs de l'indice de texture R_{hkl} calculées pour les deux phases α et β' des deux dépôts CuZn₃₉ et CuZn₄₂ élaborés sous courant pulsé (même teneur de zinc que les dépôts analysés pour la gamme du courant continu (IV.2.6). Les cristaux α du revêtement CuZn₃₉ sont plutôt orientés selon les plans (111) et (220), alors que pour le dépôt CuZn₄₂ les plans (220) et (311) sont plutôt majoritaires. Les cristaux de la phase β' , sont orientés vers les plans (101), (200) et (202) pour le CuZn₃₉, et vers les plans (101), (200) et (211) à une teneur de zinc égale à 42%. En comparant ces résultats à ceux obtenus en courant continu, on remarque que la structure cristallographique diffère selon le régime du courant, malgré une composition similaire.

Tab IV-3 : Coefficients relatifs de texture ($RT_c(h,k,l)$) de la phase α des dépôts $CuZn_{39}$ et $CuZn_{42}$, électrodéposés sous courant pulsé.

(hkl)	$RT_c(hkl)$ $CuZn_{39}$	$RT_c(hkl)$ $CuZn_{42}$
111	39	15
200	25	20
220	29	33
311	8	32

Tab IV-4 : Coefficients relatifs de texture ($RT_c(h,k,l)$) de la phase β' des dépôts $CuZn_{39}$ et $CuZn_{42}$, électrodéposés sous courant pulsé.

(hkl)	$RT_c(hkl)$ $CuZn_{39}$	$RT_c(hkl)$ $CuZn_{42}$
101	31	34
200	27	38
211	10	28
202	32	0

IV.4. Conclusion

Ce chapitre a été dédié à l'élaboration et la caractérisation d'un panel de dépôts d'alliage CuZn avec une teneur de zinc qui varie entre 33% et 45%. Et comme la structure cristalline agit directement sur les propriétés des matériaux : performances anti-corrosives, l'anisotropie.... on a étudié l'évolution cristalline des différents revêtements, élaborés sous régime continu et en régime pulsé, en fonction de leur teneur en zinc. Les structures électrodéposées ont été caractérisées par voie spectroscopique en se basant sur les simulations de Rietveld. La vérification de l'ensemble des résultats a été menée par déconvolution des courbes d'oxydation potentiodynamique couplée à des analyses complémentaires par DRX des différents revêtements CuZn étudiés, précédée par une optimisation des paramètres de dissolution anodique et une identification des différents pics d'oxydation. Ensuite, l'effet des traitements thermiques sur la distribution des phases et la microstructure des dépôts CuZn électrodéposés a été étudié, suivi par la détermination des orientations préférentielles. On a pu identifier et quantifier les proportions des phases présentes dans les dépôts.

Les résultats ont montré que les électrodépôts ont une structure cristallographique semblable à celle prévue par le diagramme d'équilibre : présence des cristaux α et β' , absence de nouvelles phases ou de phases hors de leur domaine typique de stabilité... Le changement de la structure cristalline des dépôts de CuZn de monophasée au biphasée, se déroule à partir de 35% de zinc comme le laiton de fonderie.

Les dépôts en régime continu révèlent des pourcentages de β' plus faibles que les alliages de fonderie. L'utilisation du courant pulsé a fait augmenter les pourcentages de β' qui sont devenus semblables à leurs homologues en fonderie, ainsi que la vitesse d'électrodéposition. Étant donné que les propriétés et les performances du revêtement métallique découlent directement des proportions relatives de ses phases, on constate que les dépôts élaborés sous le régime pulsé disposent des propriétés et des performances semblables au laiton de fonderie.

La comparaison des tailles des cristaux α et β avant et après traitement thermique des électrodépôts élaborés, en régime continu et en régime pulsé, montre que l'utilisation du courant pulsé a induit un affinement des grains, d'où l'amélioration de l'aspect physique de ces électrodépôts. Des différences ont été relevées également au niveau des orientations préférentielles selon le type de régime employé.

chapitre V : Comportement
électrochimique et
analytique dans un milieu
chloruré à 3% NaCl des
laitons, α et $\alpha \beta'$, issus de
l'électrodéposition et de
fonderie

V.1. Introduction

Les laitons sont fréquemment exposés à des solutions à haute teneur en chlorure [134] en raison de leur bonne formabilité, conductivité électrique et thermique ... (paragraphe : § I.5. et § I.2.). Par contre, la dégradation du laiton due à la corrosion par piqûres dans une solution contenant du chlorure, entraîne une défaillance structurelle et des pertes économiques importantes [135][136] (paragraphe §. I.5).

Dans ce contexte, ce chapitre est consacré à l'investigation du comportement de deux alliages binaires de CuZn : α (CuZn₃₀) et $\alpha\beta'$ (CuZn₃₉), issus de la fonderie et de l'électrodéposition, dans une solution de 3% NaCl. L'objectif est d'identifier les différences entre les quatre types d'alliages, au niveau du mécanisme de corrosion et l'évolution des surfaces attaquées. En effet, dans la littérature, une grande attention est portée à la détermination des paramètres de corrosion et à la découverte de différents inhibiteurs efficaces, mais seules quelques études ont examiné les effets de la structure cristalline du laiton ($\alpha/\alpha\beta'$) sur le mécanisme de corrosion du laiton et par conséquent sur l'évolution du film passif (paragraphe §. I.5.3).

De ce fait, l'étude commence par une investigation du comportement du laiton de fonderie, dans une solution de 3% NaCl. Par la suite, cette première partie constituera une base de comparaison pour les électrodépôts, élaborés en régime continu, de la même teneur en zinc.

L'étude électrochimique a été menée moyennant l'enregistrement du potentiel libre (OCP) au cours de temps et de la potentiométrie anodique. Cette dernière technique permet non seulement d'évaluer le comportement anodique de l'alliage testé, mais également de déterminer les potentiels d'arrêt d'oxydation choisis. Quelques études antérieures ont traité la dissolution anodique [137][138] sans caractériser simultanément la composition de la couche protectrice et le mécanisme de corrosion [139][140].

Des oxydations anodiques partielles ont été réalisées pour permettre une détection précise de l'évolution cristallographique des surfaces étudiées. L'étude électrochimique a été complétée par un suivi de l'évolution de la morphologie et de la conductivité des surfaces α et $\alpha\beta'$ par AFM à différentes étapes d'anodisation. Ensuite, la quantification des éléments par EDS a eu lieu et le mécanisme de corrosion dans ce milieu a été suggéré. Des mesures des paramètres de rugosité des différents échantillons ont eu

lieu par suite, afin de confirmer les résultats trouvés par EDS. L'évolution microstructurale des échantillons a été évaluée par des images MEB et des suggestions ont été faites concernant la nature des couches protectrices. Finalement, les diagrammes DRX des différents échantillons anodisés ont été évalués, en conjonction avec des mesures locales EDS des produits de corrosion.

V.2. Laitons de fonderie

V.2.1. Potentiométrie à courant nul $E_{\text{libre}} = f(t)$

La Fig. V-1 illustre les courbes $E_{\text{libre}} = f(t)$ des deux alliages de fonderie α (CuZn₃₀) et $\alpha\beta'$ (CuZn₃₉), enregistrées durant 15 min, dans une solution 3% NaCl, maintenue à température ambiante.

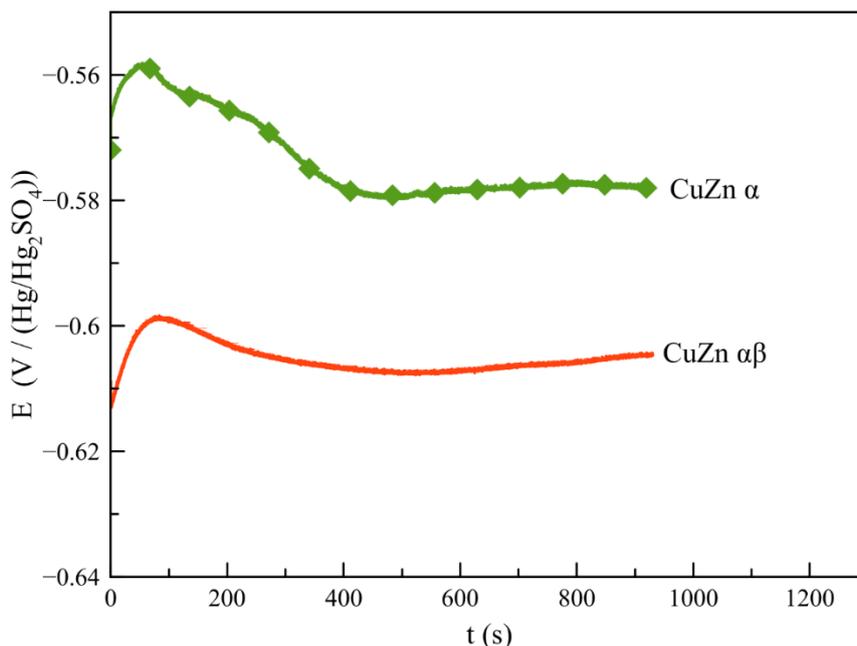


Fig. V-1 : Suivi au cours de temps du potentiel libre des alliages de fonderie : CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$, dans un milieu 3% NaCl.

Les deux courbes ont la même allure. Le potentiel atteint un maximum après environ 100 s d'essai avant de diminuer progressivement pour atteindre un état stable à partir de 400 s d'immersion. Ce comportement indique que l'interface de substrat est passée par 3 stades : un état de passivation suivi d'une attaque ou d'une dissolution avant d'atteindre la stabilité.

On note également que les potentiels du laiton α sont légèrement plus nobles que ceux du laiton $\alpha\beta'$. En effet, en fin d'essai $E(\alpha) \cong -0,578$ V/ ESM, alors que $E(\alpha\beta') \cong -0,604$ V/ ESM. Une comparaison de ces valeurs avec celles relatives au cuivre - 0,6 V / ESM [141] et du zinc - 1,4 V / ESM [142], permet d'affirmer que le comportement électrochimique du laiton est proche du cuivre. Ceci est compréhensible étant donné le pourcentage important de ce métal noble dans les deux alliages. Néanmoins, la différence

de potentiel entre les deux laitons est due principalement à la teneur en zinc plus élevée dans le laiton $\alpha\beta'$.

En effet, selon la littérature [17], l'alliage $\alpha\beta'$ subit une dissolution préférentielle de la phase β' au début de l'immersion dans le milieu chloruré entraînant une diminution de son potentiel. Cela indique que l'alliage CuZn α est probablement plus résistant à la corrosion en solution de chlorurée que le laiton $\alpha\beta'$ [143][71].

V.2.2. Description des courbes de polarisation

Une fois le régime stationnaire établi, les courbes de polarisation ont été enregistrées (Fig. V-2). Les bornes de potentiel entre lesquelles aura lieu l'oxydation de l'alliage de CuZn, ont été déterminées (entre - 600 mV/ESM et 400 mV/ESM), à partir des données issues d'une étude préliminaire de polarisation globale des mêmes systèmes, dans un large domaine de potentiels.

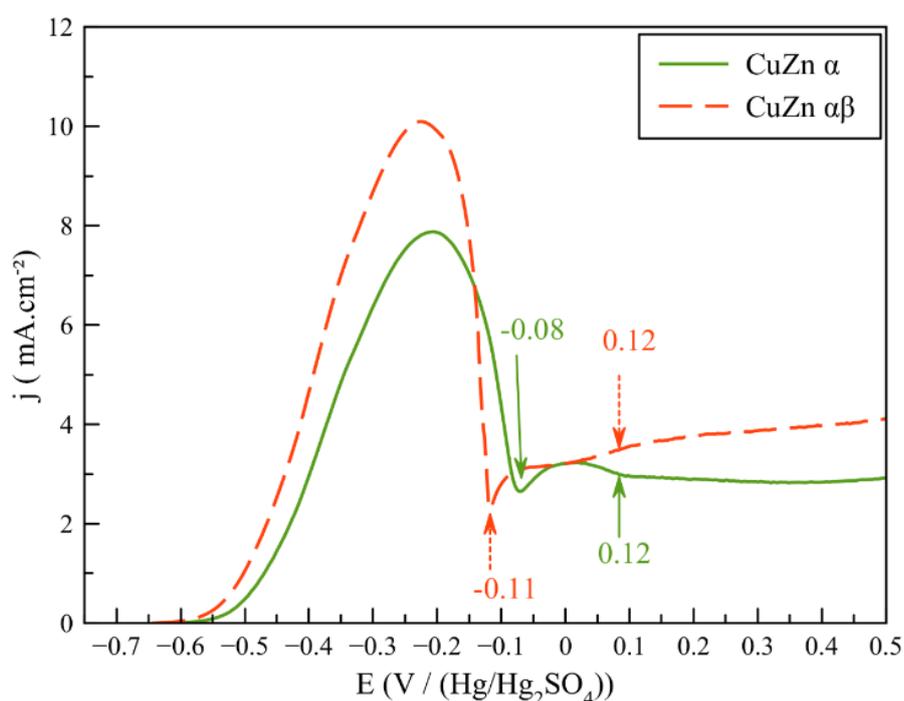


Fig. V-2 : Courbes de polarisation enregistrées dans un milieu à 3% NaCl des alliages de fonderie : CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$, 0.5 mV.s⁻¹.

Les voltammogrammes laissent apparaître au moins deux pics principaux situés respectivement à [- 0.6 ; - 0.1] et [- 0.1 ; 0.12 V/ESM]. Au-delà de cette gamme de potentiels, les voltammogrammes révèlent la présence d'un large épaulement.

On note que, les courants anodiques relatifs à l'alliage $\alpha\beta'$ sont plus importants que ceux afférents au laiton α . Ceci est probablement dû à une attaque préférentielle de la phase β' , la moins noble [17], conduisant probablement à une surface métallique plus rugueuse.

En outre, le potentiel de début de dissolution est quasiment le même pour les deux alliages avec et sans la phase β' , indiquant que le domaine d'immunité de la phase α n'est pas très étendu par rapport à celui de la phase β' dans la solution 3% NaCl. Ce qui n'est pas le cas dans le milieu de dissolution utilisé dans le chapitre IV. Par conséquent l'attribution des pics de dissolution à des phases bien déterminées ainsi que le quantification de leur pourcentage n'est plus envisageable.

V.2.3. Oxydation anodique partielle et inspection visuelle des surfaces oxydées

Afin d'évaluer le mécanisme de corrosion de l'alliage ainsi que l'évolution de la nature des couches protectrices, des oxydations potentiodynamiques partielles ont été réalisées. Les valeurs des potentiels ont été choisies afin de rendre possible un suivi approprié des changements d'interface oxydée [130]. Les trois valeurs des potentiels retenues : - 0.4 (L_1, L'_1), -0.15 (L_2, L'_2) et 0.15 (L_3, L'_3) (V/ESM) sont schématisées sur les courbes d'oxydation anodique partielle (Tab V-1 et Tab V-2).

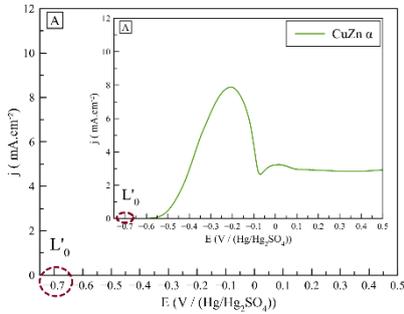
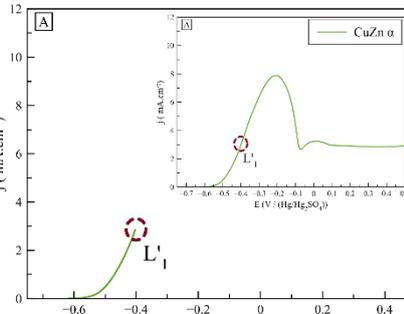
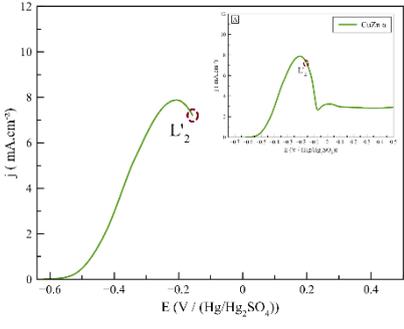
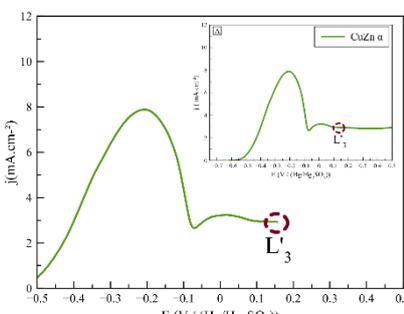
À la fin de l'enregistrement des courbes de polarisation partielles, les échantillons ont été examinés par inspection visuelle et analysés par : AFM, EDS, DRX et MEB. Pour une meilleure compréhension, les mêmes analyses ont également été effectuées sur des échantillons polis, non oxydés (L_0, L'_0 : témoins).

Les tableaux Tab V-1 et Tab V-2 rassemblent les images des inspections visuelles obtenues par microscopie HIROX® KH-8700 pour tous les échantillons, oxydés et témoins. On observe un changement progressif de la couleur des interfaces des échantillons du laiton, en fonction du degré d'oxydation. Pour les échantillons CuZn α , un léger changement de la couleur de surface a été remarqué : l'échantillon CuZn α (L_1) expose un jaune plus clair par rapport à CuZn α (L_0), comme si un fort polissage chimique s'est produit (surface mate). Tout en augmentant le degré d'oxydation, la surface CuZn α (L_2) laisse apparaître deux zones différentes : l'une désignée par AP2Z1 avec le même aspect physique de l'échantillon CuZn α (L_1), et une seconde zone présentant un film protecteur magenta, notée AP2Z2. Les mêmes aspects sont également remarqués avec les

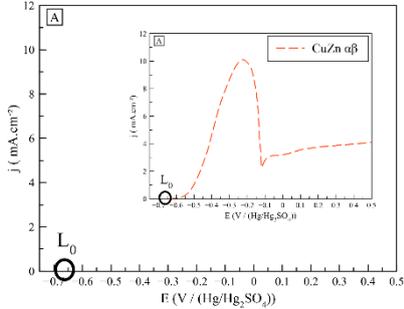
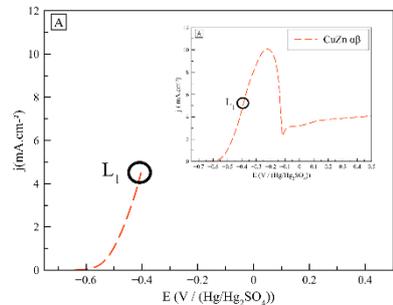
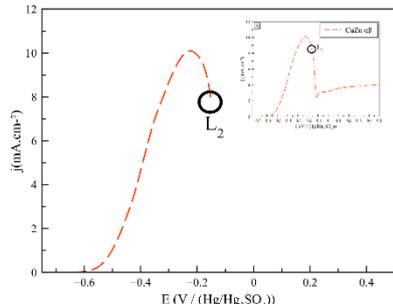
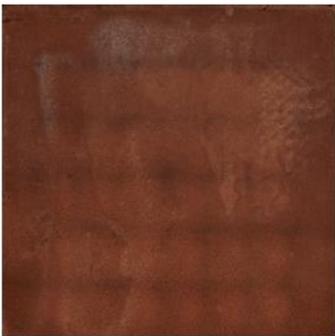
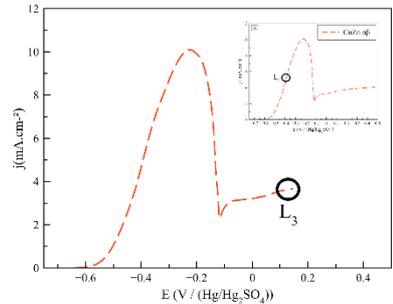
échantillons CuZn $\alpha\beta'$: L'_1 est similaire à L'_0 , et L'_2 montre deux zones (BT2Z1, BT2Z2). Néanmoins, le film noté au niveau de la zone BT2Z2 est plus sombre. En outre, on note que les surfaces de deux échantillons (L_2 , L'_2) sont hétérogènes, indiquant que la corrosion est localisée dans certaines zones [144] [83] (où on remarque la formation des «plugs» (des pores obtenus suite à l'élimination sélective du zinc du laiton laissant la masse spongieuse de cuivre avec une faible résistance mécanique [145])).

Enfin, à un potentiel égal à 0.15 V/ESM (L_3 , L'_3), les échantillons α et $\alpha\beta'$, sont recouverts d'un revêtement protecteur rouge, ayant une teinte plus foncée dans le cas de de CuZn $\alpha\beta'$.

Tab V-1 : Aspects visuels des échantillons de laiton α de fonderie avant et après des oxydations anodiques partielles.

Échantillons	Images HIROX® KH-8700	Oxydation anodique partielle
CuZn α après le polissage (L'_0)		
CuZn α jusqu'à - 0.4 V/ESM (L'_1)		
CuZn α jusqu'à - 0.15 V/ESM (L'_2)		
CuZn α jusqu'à 0.15 V/ESM (L'_3)		

Tab V-2 : Aspects visuels des échantillons de laiton $\alpha \beta'$ de fonderie avant et après des oxydations anodiques partielles.

Échantillons	Images HIROX® KH-8700	Oxydation anodique partielle
<p>CuZn $\alpha\beta'$ après le polissage (L_0)</p>		
<p>CuZn $\alpha\beta'$ jusqu'à - 0.4 V/ESM (L_1)</p>		
<p>CuZn $\alpha\beta'$ jusqu'à - 0.15 V/ESM (L_2)</p>		
<p>CuZn $\alpha\beta'$ jusqu'à 0.15 V/ESM (L_3)</p>		

V.2.4. Investigation par AFM de l'évolution de la morphologie et la conductivité des surfaces de laiton anodisées

L'AFM fournit des informations précieuses sur les changements topographiques à l'échelle nanométrique, sur la résistance et la conductivité des surfaces, ce qui peut aider à identifier les changements de la nature des surfaces : le début de formation d'un revêtement protecteur, évolution de la nature de revêtement... [146].

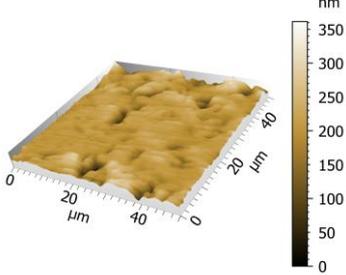
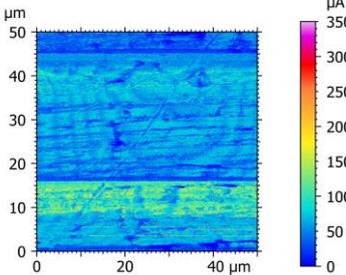
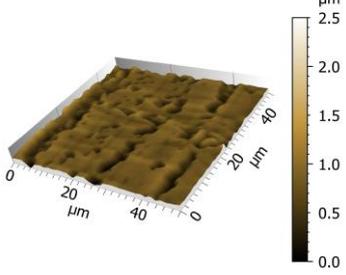
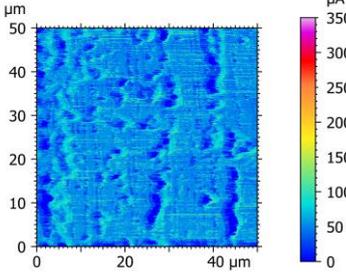
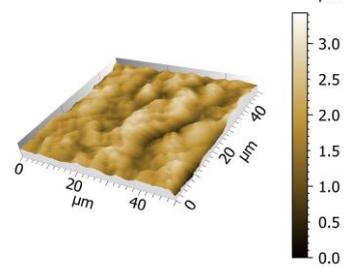
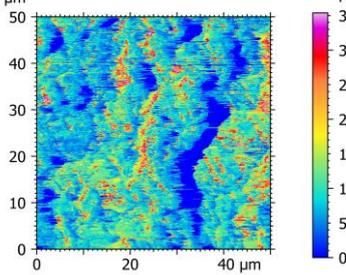
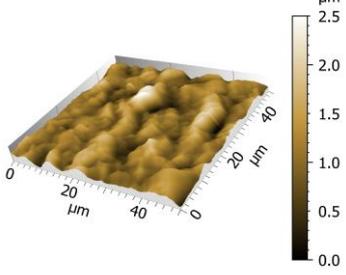
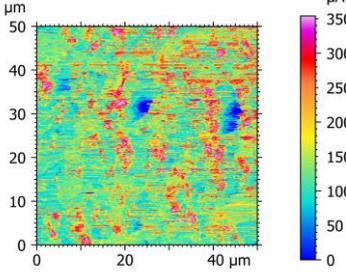
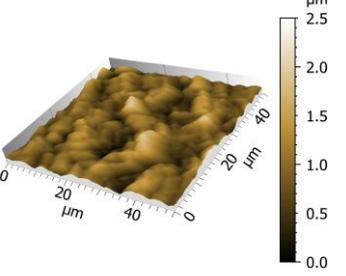
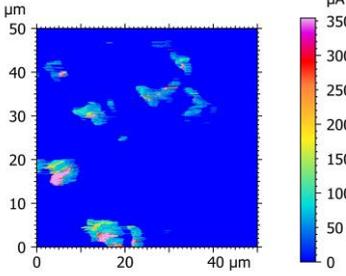
Tab V-3 et Tab V-4 rassemblent les topographies 3D et les cartographies du courant des échantillons CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$, avant et après l'oxydation. Seule la cartographie du courant a été utilisée pour suivre l'évolution de la conductivité et de la résistance des surfaces des échantillons. Vu que la conductivité électrique caractérise la capacité d'un matériau à permettre à des charges électriques de se déplacer librement et donc de permettre le passage d'un courant électrique, et que la résistance reflète la propriété d'un composant de s'opposer au passage d'un courant électrique.

On remarque qu'après le polissage et avant l'oxydation, la surface du CuZn α est plane et seules quelques rayures de polissage mécanique sont visibles (Tab V-3). La surface a une conductivité homogène presque équivalente à celle de CuZn $\alpha\beta'$ (Tab V-4). Au début du processus d'anodisation, les surfaces α et $\alpha\beta'$ présentent des structures de type «hill-valley» (Tab V-3 et Tab V-4). Ces structures évoluent doucement pour les laitons α , et rapidement dans le cas des échantillons CuZn $\alpha\beta'$ qui présentent également des vallées avec une «surface en aiguilles».

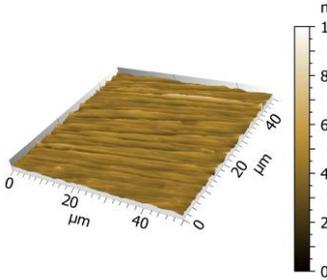
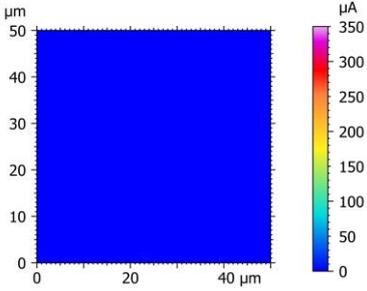
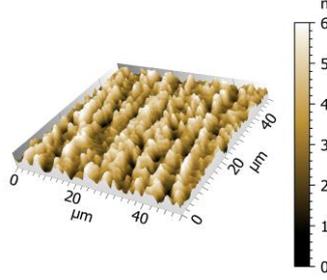
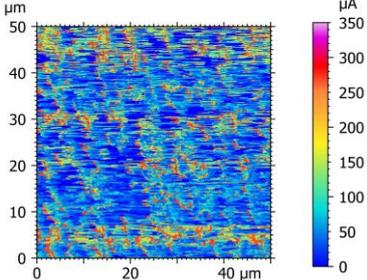
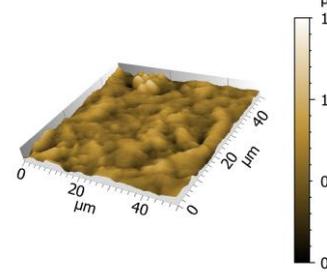
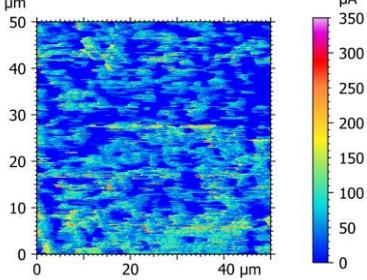
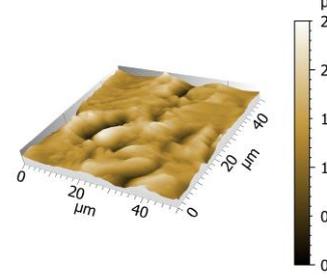
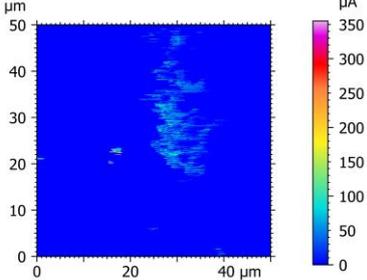
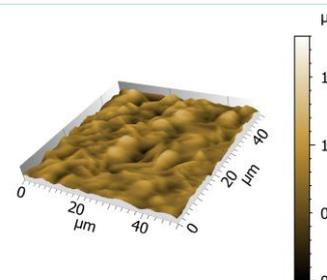
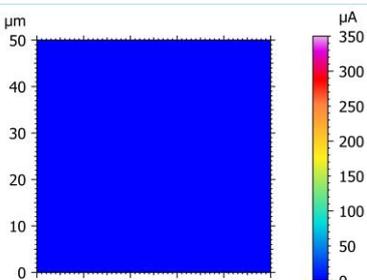
Des différences significatives dans les profils de conductivité, sont d'abord repérées pour le laiton α , au niveau de CuZn α AP2Z2 (L_2), où un film protecteur magenta a été précédemment observé, ce qui peut indiquer que la couche protectrice est plus riche en cuivre.

Ensuite, une diminution de la conductivité a été repérée dans l'échantillon CuZn α (L_3). Cela peut être dû à une modification de la composition de cette couche et l'incorporation des éléments moins conducteurs. Pour les échantillons $\alpha\beta'$, des comportements similaires ont été observés. D'abord, l'échantillon CuZn $\alpha\beta'$ (L_2) BT2Z1 reflète une augmentation de la conductivité, indiquant le début de la formation d'une couche protectrice riche en cuivre.

Tab V-3 : L'évolution de la morphologie et de la conductivité des surfaces CuZn α de fonderie anodisés.

Échantillons α	Topographie 3D	Cartographie du courant
CuZn α après le polissage (L0)		
CuZn α jusqu'à - 0.4 V/ESM (L1)		
CuZn α jusqu'à - 0.15 V/ESM (L2) (AP2Z1)		
CuZn α jusqu'à - 0.15 V/ESM (L2) (AP2Z2)		
CuZn α jusqu'à 0.15 V/ESM (L3)		

Tab V-4 : L'évolution de la morphologie et de la conductivité des surfaces CuZn $\alpha\beta'$ de fonderie anodisées.

Échantillons $\alpha\beta'$	Topographie 3D	Cartographie du courant
CuZn $\alpha\beta'$ après le polissage (L'0)		
CuZn $\alpha\beta'$ jusqu'à - 0.4 V/ESM (L'1)		
CuZn $\alpha\beta'$ jusqu'à - 0.15 V/ESM (L'2) (BT2Z1)		
CuZn $\alpha\beta'$ jusqu'à - 0.15 V/ESM (L'2) (BT2Z2)		
CuZn $\alpha\beta'$ jusqu'à 0.15 V/ESM (L'3)		

Ensuite, une diminution de la conductivité a été repérée dans l'échantillon CuZn $\alpha\beta'$ (L'2) BT2Z2. Cela pourrait suggérer une incorporation des substances moins conductrices dans le film protecteur : oxydes de cuivre [147], hydroxydes [148], etc.

Une dernière diminution a été détectée au niveau de la conductivité de $\alpha\beta'$ CuZn (L'3). Il semble qu'en plus des anciens produits de corrosion, de nouveaux composés ont été formés sur la surface (CuZn $\alpha\beta'$ (L'3)). Ces produits supplémentaires présentent des valeurs de conductivité inférieures à celles observées précédemment dans l'échantillon BT2Z2. Un accent particulier sera mis sur l'analyse de l'évolution de ces produits par EDS et DRX.

V.2.5. Quantification élémentaire par EDS

La spectroscopie EDS a été utilisée afin de déterminer la composition élémentaire quantitative et locale des différents échantillons de CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$ anodisés et d'en déduire les changements de composition. Fig. V-3 et Fig. V-4 présentent les spectre EDS des différents échantillons anodisés de CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$.

Au début du processus d'anodisation, aucune modification en teneurs de Zn atomique ou de Cu n'a été notée. En effet, l'échantillon CuZn α L₁ présente le même spectre EDS que celui de CuZn α L₀ (échantillon témoin).

De même les spectres EDS des échantillons CuZn $\alpha\beta'$ L'0 et L'1 sont quasiment identiques. Ceci est bien cohérent avec les profils de courant et topographique inchangés de ces surfaces anodisées. On peut conclure qu'au début du processus de corrosion par piqûre, les deux éléments d'alliage (Cu et Zn) sont dissous, et qu'il n'y a pas de dissolution sélective du zinc. Selon la littérature, suite à l'attaque par les ions chlorure, les laitons sont dissous, engendrant la formation des sels CuCl_2^- et ZnCl_2^- libres dans la solution [84], ceci peut être décrit par les équations Eq. V-1 et Eq. V-2.



Les spectres EDS enregistrés au niveau des zones AP2Z1 et AP2Z2 de l'échantillon CuZn α L₂, montre qu'aucun changement au niveau des % atomiques de Cuivre, ni en Zinc, dans la zone (AP2Z1) n'est observé. Cependant, pour la zone exposée à la corrosion

localisée (AP2Z2), il y a une diminution du % de Zn d'environ 7% et une augmentation de % de Cu de près de 5%.

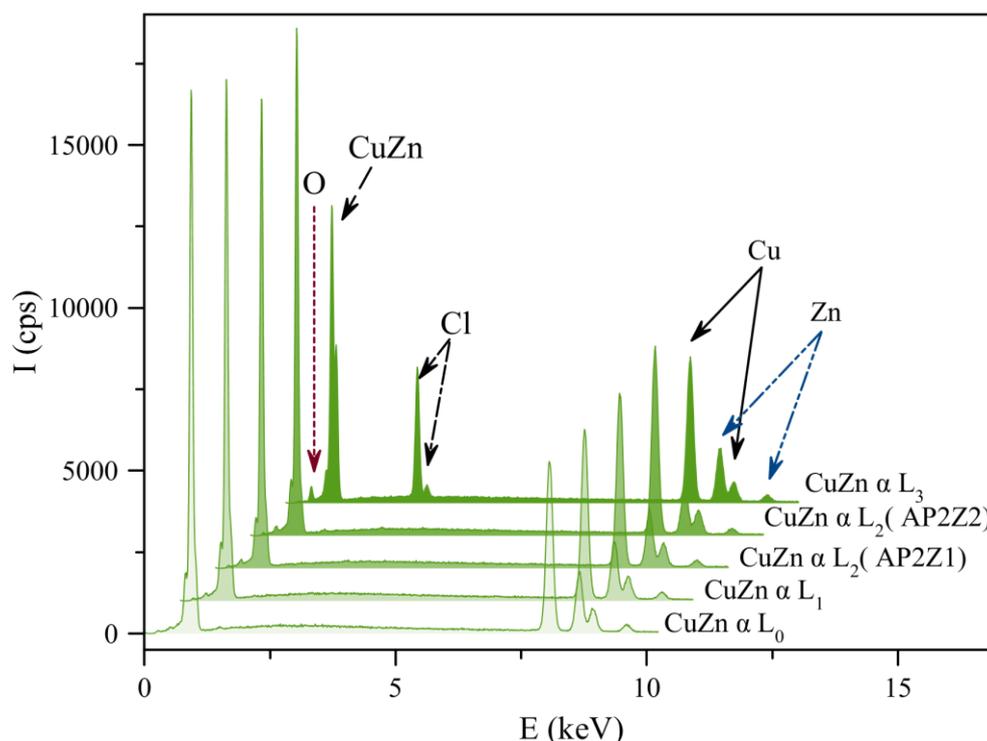


Fig. V-3 : Profils EDS des surfaces CuZn α anodisées.

En effet, à ce stade (- 0.15 V/ESM), en plus de la dissolution simultanée du zinc et du cuivre (AP2Z1), une dézincification sélective a eu lieu dans les « plugs » expliquant les changements au niveau du pourcentage de zinc. L'augmentation du pourcentage massique de cuivre et de la conductivité (Tab V-3 : échantillon CuZn α L₂ (AP2Z2)), indique une redéposition du cuivre.

En effet, lorsque la concentration en ions cuivreux dissous dans la solution devient suffisante, le cuivre se redépose rapidement [83]. Ainsi l'effet autocatalytique peut être décrit par l'équation Eq. V-3.



L'échantillon CuZn α L₃ (teinte magenta), a montré une légère diminution de la teneur atomique de Zn et Cu, contrebalancée par une augmentation du pourcentage d'oxygène et du chlore. Ceci est probablement dû à la formation des différents oxydes et hydroxydes de Cu, Zn et CuZn. L'incorporation des atomes d'oxygène et de chlorure dans

le revêtement protecteur explique la diminution de la conductivité électronique du film constatée précédemment dans Tab V-3.

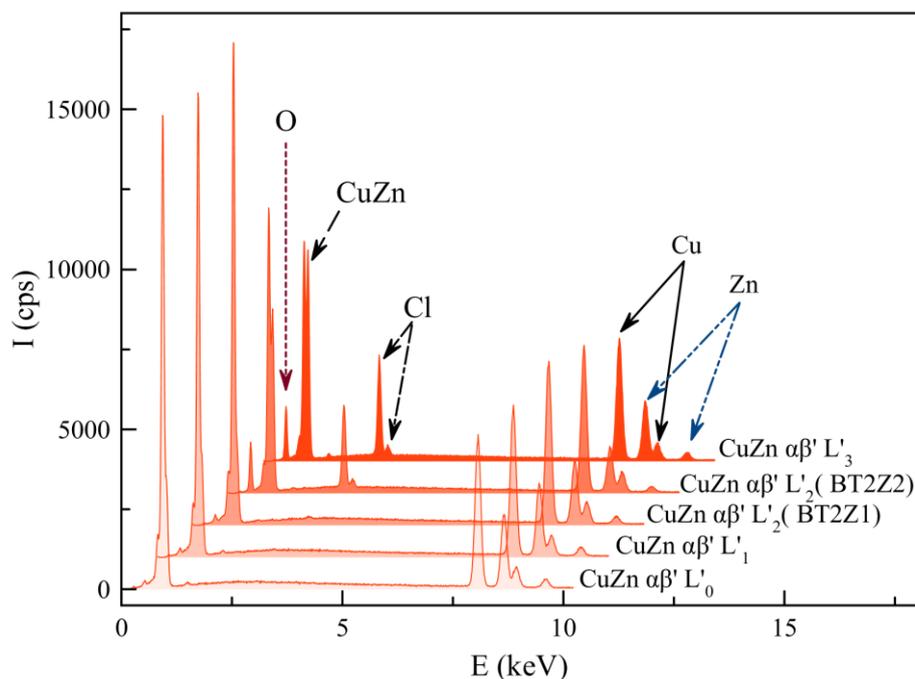


Fig. V-4 : Profils EDS des surfaces CuZn $\alpha\beta'$ anodisés.

L'examen des spectres visualisés sur la Fig. V-4 révèle que, CuZn $\alpha\beta'$ L'₀ et L'₁ présentent des comportements similaires à ceux de CuZn α L₀ et L₁. Au début du processus de corrosion par piqûre, aucun changement au niveau de la teneur atomique de Zn, ni de Cu n'a été remarqué. Ceci indique qu'au début des processus de corrosion par piqûres, le zinc et le cuivre sont dissous au même temps, et il n'y a pas de dissolution sélective du zinc.

Contrairement à CuZn α L₂, l'échantillon CuZn $\alpha\beta'$ L'₂, subit des changements du contenu atomique, dans les deux zones de l'échantillon. Ceci est probablement associé à une attaque préférentielle de la phase β' ($E_{lib\beta'} < E_{lib\alpha}$) [17], qui accélère le processus de dégradation du laiton $\alpha\beta'$ et conduit à une attaque de surface plus importante. En effet, BT2Z1 montre une augmentation de 5% du pourcentage de cuivre et une diminution de 5% du pourcentage massique de zinc, ainsi qu'une augmentation de la conductivité (Tab V-3). Ce comportement implique une redéposition du cuivre par effet autocatalytique.

La zone BT2Z2 montre une légère diminution de la teneur atomique du Zn et du Cu, associée à une augmentation en % atomiques de éléments O et Cl. Ceci suggère qu'en

plus de la redéposition du cuivre, l'incorporation des atomes d'oxygène et de chlorure dans le film protecteur se produit. Cela peut expliquer la diminution de la conductivité électronique du film constatée précédemment dans le Tab V-4.

Avec l'échantillon CuZn $\alpha\beta'$ L₃, on note à nouveau une augmentation de 10% du pourcentage massique de cuivre avec une diminution de 8% du pourcentage massique de Zn, tandis qu'une légère augmentation des pourcentages d'oxygène et du chlorure est observée. Il apparaît que le film protecteur continue à évoluer en empilant des oxydes/hydroxydes tout en poursuivant une dissolution sélective du zinc. Ceci explique également les valeurs de conductivité plus faibles constatées dans le Tab V-4 pour L₃ de CuZn $\alpha\beta'$.

À la lumière de ces résultats, on peut avancer que, la différence de résistance à la corrosion des laitons α et $\alpha\beta'$ est due à une vitesse de dézincification plus rapide dans le cas de CuZn $\alpha\beta'$. En effet, dans un travail similaire, I. K. Marshakov et al. [83] confirment que les laitons $\alpha\beta'$ sont plus sensibles à la corrosion, en estimant les coefficients de dézingage de $Z_{\alpha} = 1.8$ et $Z_{\alpha\beta'} = 66.8$, dans une solution 3% NaCl portée à 20 °C.

V.2.6. Les mesures de rugosité par AFM

Afin de confronter l'ensemble de ces constatations, la mesure des paramètres de rugosité des surfaces de tous les échantillons analysés a eu lieu.

La Fig. V-5 dévoile les paramètres de rugosité S_a (hauteur moyenne arithmétique de la surface) et S_z (hauteur maximale de la surface) pour les différents échantillons de CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$, avant et après anodisation. On observe qu'à la suite de l'électropolissage, les échantillons de laiton apparaissent lisses et brillants, et la rugosité locale est très faible (moins de 20 nm). Au fur et à mesure que l'attaque anodique s'intensifie, les paramètres de rugosité pour les deux types d'alliages augmentent.

En plus, on note que, le maximum de rugosité a été atteint par les échantillons qui ont manifestés auparavant, le début de formation des « plugs » (L₂ (AP2Z2) de CuZn α et L₂ (BT2Z1 et BT2Z2 de CuZn $\alpha\beta'$)). Les paramètres de rugosité des échantillons $\alpha\beta'$ ont des valeurs plus élevées par rapport à ceux de CuZn α . La hauteur moyenne arithmétique de la surface (S_a) montre un maximum de 169.4 nm pour le laiton α et 339 nm pour le laiton $\alpha\beta'$. Cela peut être expliqué par une attaque plus sévère de ces surfaces. La hauteur maximale de la surface (S_z) révèle des valeurs plus élevées pour tous les échantillons de

ces alliages, monophasés et biphasés, par rapport à Sa. Ceci caractérise la corrosion par piqûres.

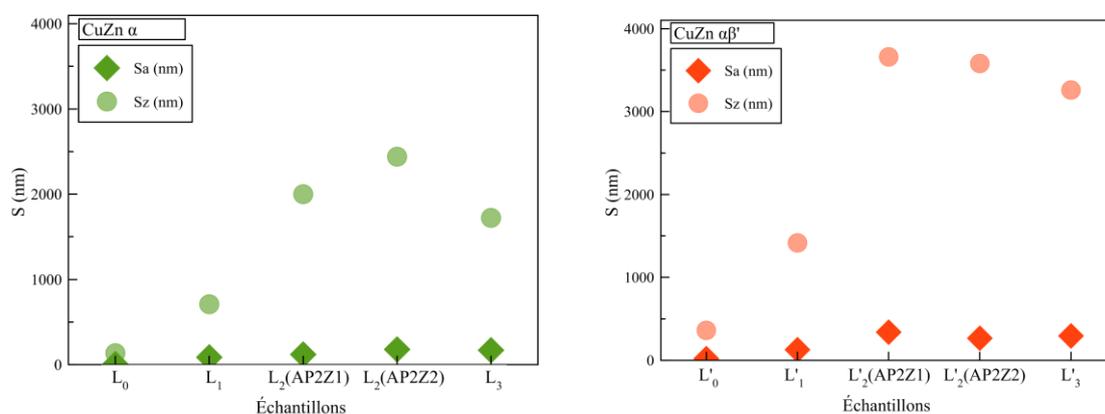


Fig. V-5 : Paramètres de rugosité des alliages de fonderie CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$: S_a (Hauteur moyenne arithmétique de la surface), S_z (Hauteur maximale de la surface) des échantillons : 1; (L₀, L'₀), 2; (L₁, L'₁), 3 ; (L₂(AP2Z1), L'₂(BT2Z1)), 4 ; (L₂(AP2Z2), L'₂(BT2Z2)), 5 ; (L₃, L'₃).

Cependant, les valeurs de S_z sont beaucoup plus élevées lorsqu'on considère le laiton $\alpha\beta'$. En fait, les valeurs de S_z pour les deux alliages α et $\alpha\beta'$ ont une évolution similaire. Elles augmentent légèrement lorsque la dissolution des deux métaux se produit avant d'atteindre des valeurs maximales lorsque la dézincification sélective commence (2440 nm et 3360 nm). Finalement, quand la couche protectrice commence à se former, les paramètres de rugosité diminuent.

On note que les laitons $\alpha\beta'$ ont exposé les paramètres de rugosité les plus élevés, confirmant les suggestions concernant les différences des taux de dézincification conclues précédemment dans les résultats EDS.

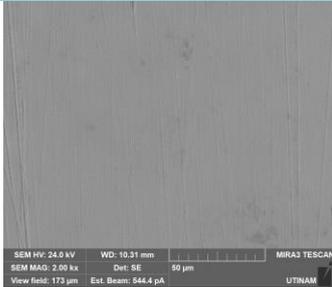
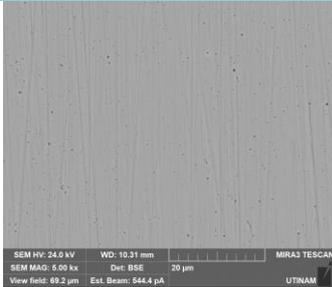
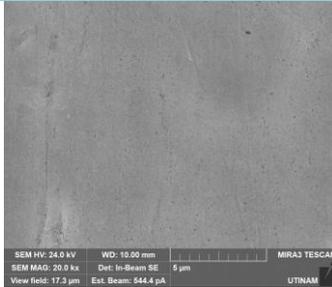
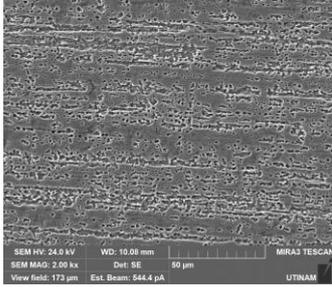
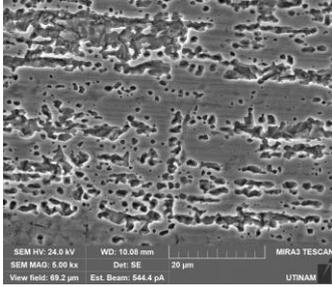
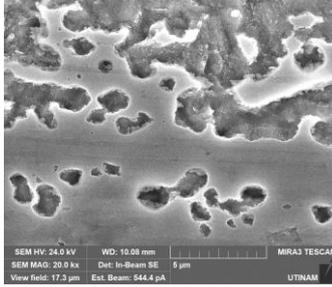
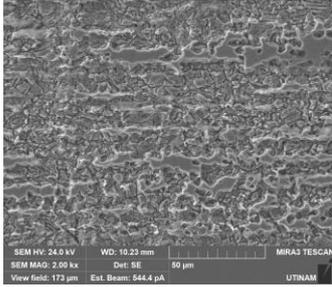
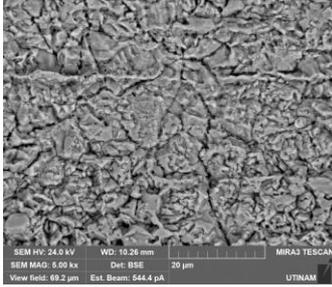
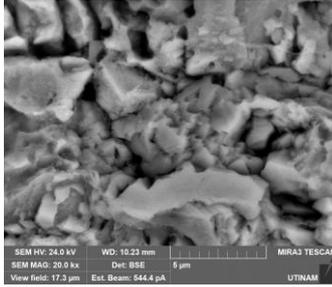
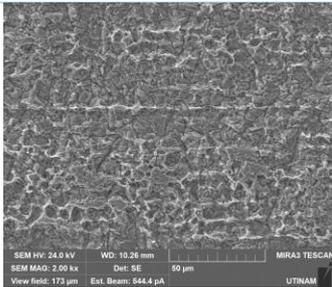
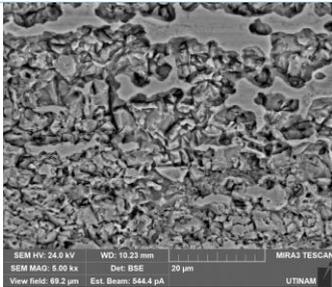
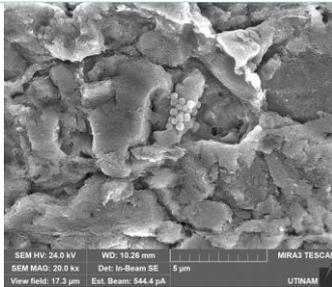
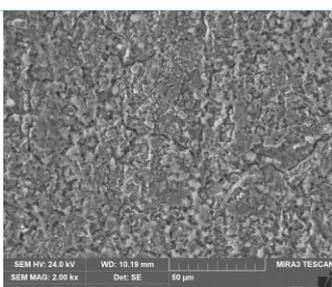
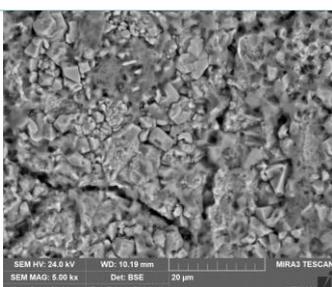
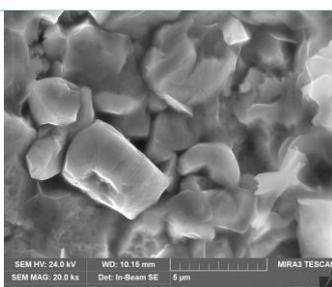
V.2.7. Investigation de l'évolution des microstructures par MEB

L'évolution microstructurale des deux alliages CuZn de fonderie, a été également analysée par MEB (des images 50 μm , 20 μm et 5 μm). Tab V-5 et Tab V-6 révèlent que les surfaces évoluent d'une manière similaire. Après polissage, les surfaces CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$ ne présentent que quelques rayures de polissage mécanique. Au fur et à mesure que l'anodisation s'intensifie, les surfaces laissent apparaître une corrosion localisée, suivie par la formation de produits de corrosion polyèdres et aiguillés.

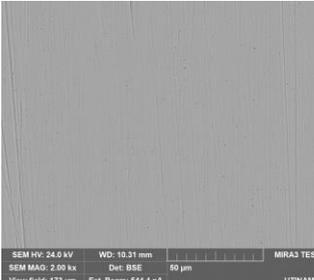
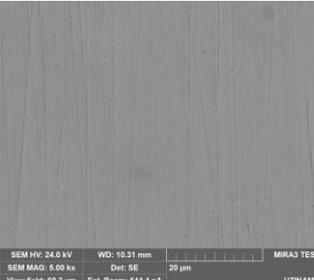
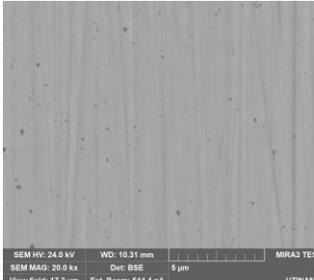
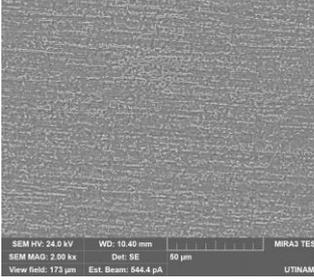
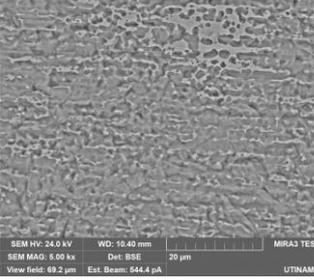
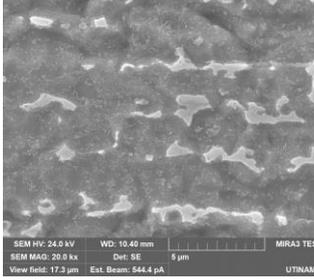
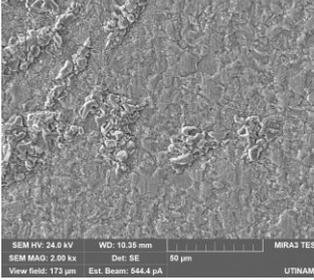
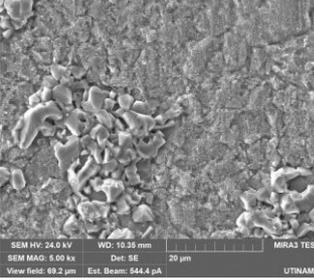
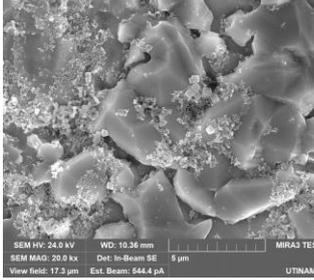
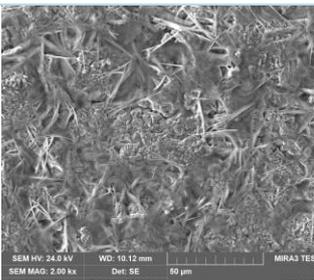
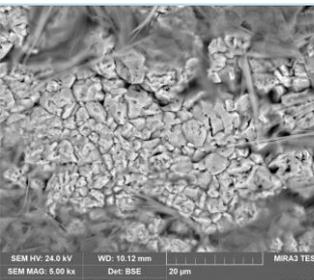
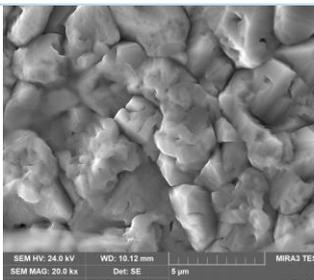
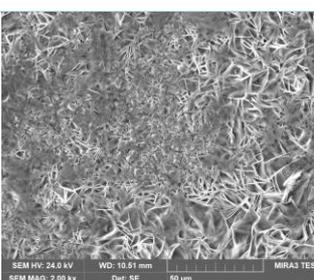
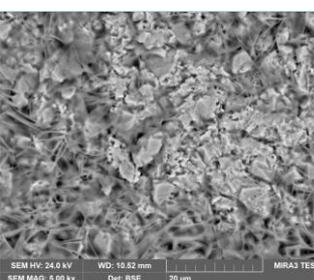
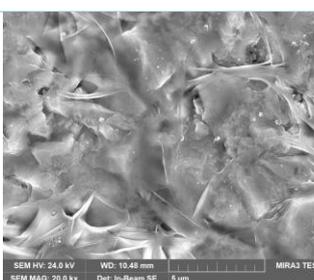
L'échantillon CuZn α (L_1) révèle une morphologie typique de l'attaque de corrosion par piqûres (à la suite de laquelle des cavités ou des trous sont produits dans le métal). Une morphologie similaire avec une attaque plus prononcée est observée à la surface de l'échantillon CuZn $\alpha\beta'$ (L'_1) et l'échantillon CuZn α (L_2) (AP2Z1). Les produits de corrosion sont d'abord repérés au niveau de (L'_2) (BT2Z1) pour les échantillons CuZn $\alpha\beta'$ et à la surface de (L_2) (AP2Z1) pour les échantillons CuZn α .

Les deux films continuent à évoluer en fonction du degré d'anodisation. Les particules polygonales et cubiques sont irrégulièrement développées les unes sur les autres dans toutes les directions, en plus des structures combinées nanofil / feuille. Ces dernières sont plus fréquentes sur le film CuZn $\alpha\beta'$.

Tab V-5 : Investigation de l'évolution microstructurale des échantillons CuZn α de fonderie par MEB.

Échantillons	Images MEB 50 μ m	Images MEB 20 μ m	Images MEB 5 μ m
<p>CuZn α après le polissage (L0)</p>			
<p>CuZn α jusqu'à - 0.4 V/ESM (L1)</p>			
<p>CuZn α jusqu'à - 0.15 V/ESM (L2) (AP2Z1)</p>			
<p>CuZn α jusqu'à - 0.15 V/ESM (L2) (AP2Z2)</p>			
<p>CuZn α jusqu'à 0.15 V/ESM (L3)</p>			

Tab V-6 : Investigation de l'évolution microstructurale des échantillons de fonderie CuZn $\alpha\beta'$ par MEB.

Échantillons $\alpha\beta'$	Images MEB 50 μm	Images MEB 20 μm	Images MEB 5 μm
CuZn $\alpha\beta'$ après le polissage (L'0)			
CuZn $\alpha\beta'$ jusqu'à - 0,4 V/ESM (L'1)			
CuZn $\alpha\beta'$ jusqu'à - 0.15 V/ESM (L'2) (BT2Z1)			
CuZn $\alpha\beta'$ jusqu'à - 0.15 V/ESM (L'2) (BT2Z2)			
CuZn $\alpha\beta'$ jusqu'à 0.15 V/ESM (L'3)			

Cette morphologie de structure cristalline est attribuée à la formation de Cu_2O [149] [150], où les « nanoneedles » indiquent la présence à la fois de cristaux de Cu_2O [90] et de CuO [91] et, dans certains cas, de simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$). La structure octaédrique peut également être relative à la présence des oxydes cuivreux [151] [152].

V.2.8. Caractérisation de l'évolution cristalline par DRX et par des mesures locales EDS

Afin d'aboutir au mécanisme de corrosion, on a analysé l'évolution de la composition de la couche protectrice par des mesures DRX.

La Fig. V-6 présente les diffractogrammes des rayons X des échantillons de $\text{CuZn } \alpha$ avant et après les oxydations anodiques. On remarque qu'il n'y a aucun changement dans la structure cristalline du $\text{CuZn } \alpha$ L_0 et L_1 . D'une part, cela confirme les résultats de l'EDS sur la dissolution simultanée de cuivre et zinc au début de l'attaque par corrosion. D'autre part, cette similitude au niveau de la structure cristalline du $\text{CuZn } \alpha$ L_0 et L_1 corrobore une fois de plus les résultats de l'AFM où aucun changement significatif de conductivité n'a été remarqué.

On note aussi, que l'échantillon $\text{CuZn } \alpha$ L_2 ne montre aucune modification dans la structure cristalline de la zone AP2Z1. Cependant, dans la zone bouchon (AP2Z2), on a révélé la présence d'un nouveau cristal $\text{Cu}_{95}\text{Zn}_5$, suggérant qu'il y a une diffusion des atomes de zinc du réseau d'alliage CuZn et une redéposition de cuivre dissous. Par conséquent, à ce stade, la couche de protection magenta est principalement constituée de $\text{Cu}_{95}\text{Zn}_5$ (pratiquement du cuivre pur) ce qui explique l'augmentation de conductivité constatée plus tôt par l'analyse AFM. Ceci confirme une fois de plus, les résultats antérieurs révélés par les analyses EDS sur le mode de dégradation au cours de cette étape.

En augmentant l'intensité d'attaque anodique, L_3 de $\text{CuZn } \alpha$ montre une intensification des pics afférents à $\text{Cu}_{95}\text{Zn}_5$, et la présence de nouveaux pics relatifs à CuCl_2 et Cu_2O . Ceci signifie qu'il y a une incorporation des atomes de chlorure et d'oxygène dans les lacunes cationiques du film protecteur, entraînant la réduction de sa conductivité électronique (Tab V-3).

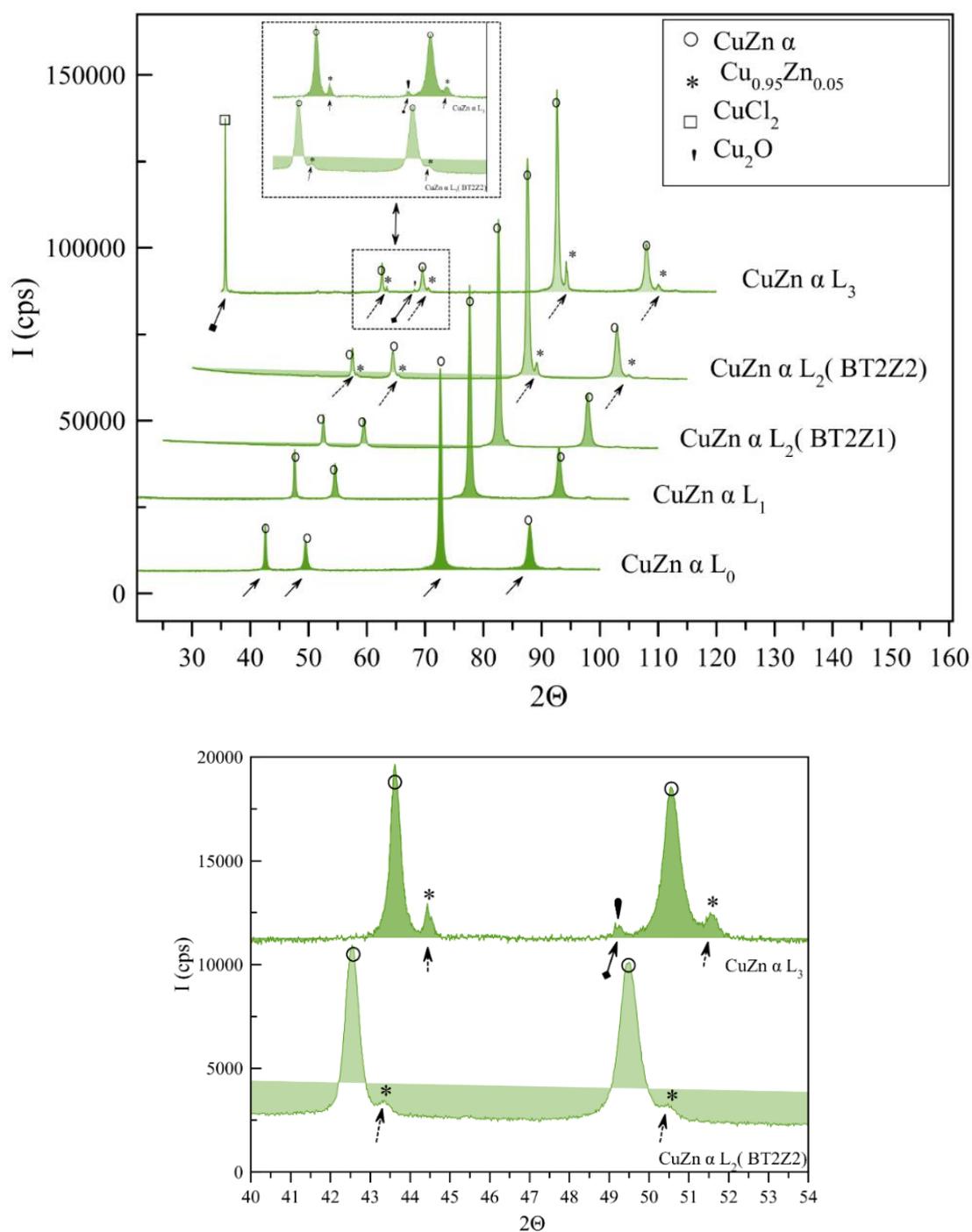


Fig. V-6 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de $\text{CuZn } \alpha$ avant et après plusieurs oxydations anodiques.

La Fig. V-7 présente les diffractogrammes des rayons X des échantillons de $\text{CuZn } \alpha\beta'$ avant et après plusieurs oxydations anodiques. On note que la structure cristalline des échantillons $\text{CuZn } \alpha\beta'$ reste stable jusqu'à $\text{CuZn } \alpha\beta' L_2$. Ceci signifie qu'en

présence de la phase β' , on a également une dissolution à la fois du cuivre et du zinc au début de l'attaque anodique.

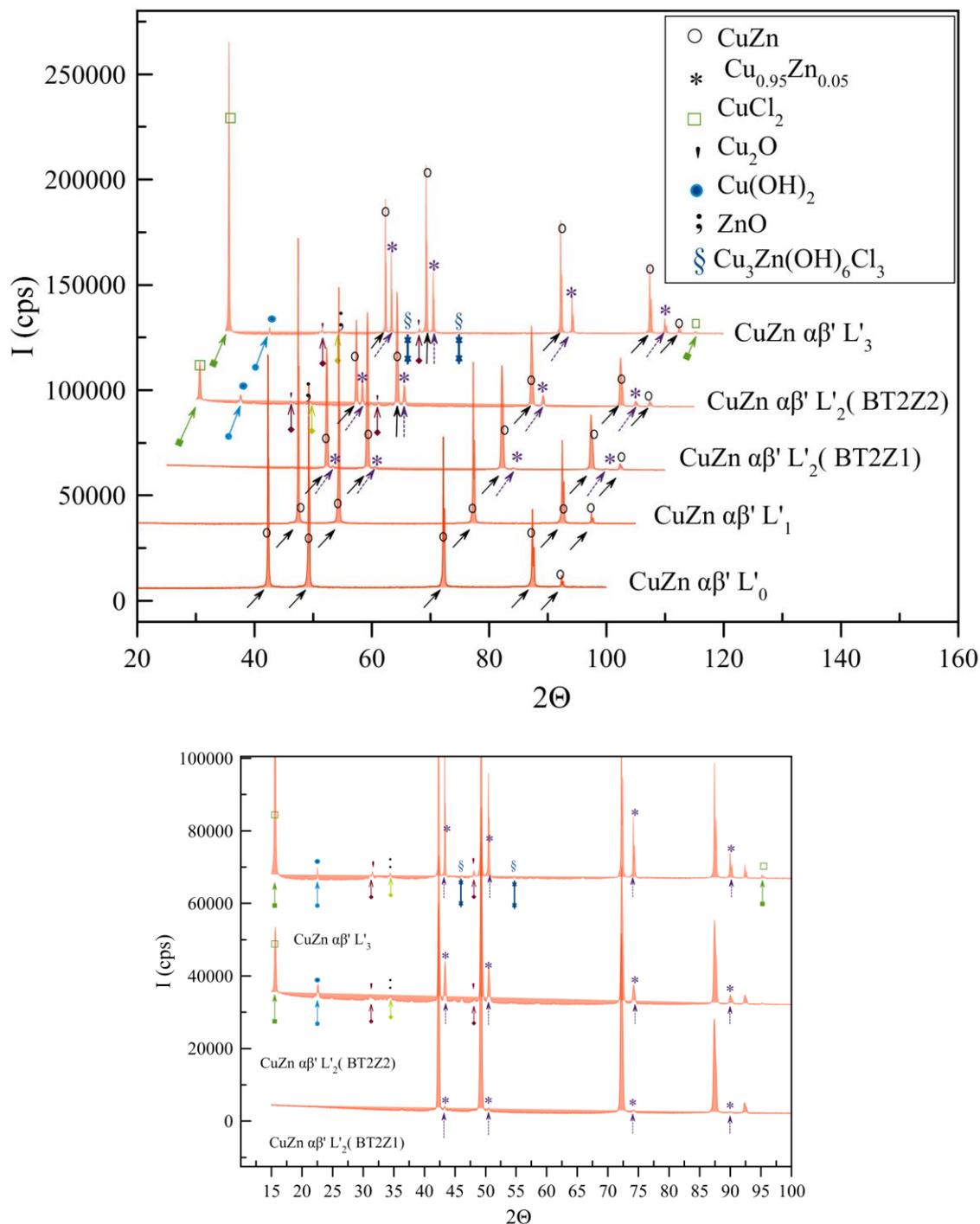


Fig. V-7 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de CuZn $\alpha\beta'$ de fonderie avant et après plusieurs oxydations anodiques.

En augmentant l'intensité de l'oxydation, et contrairement à l'échantillon CuZn αL_2 , on remarque que le diffractogramme associé à l'échantillon CuZn $\alpha\beta' L'_2$

présente des pics liés à la présence de $\text{Cu}_{95}\text{Zn}_5$ dans les zones (BT2Z1 et BT2Z2). Ce qui implique une redéposition du cuivre par effet autocatalytique (dézincification) dans ses deux zones. Le spectre de l'échantillon $\text{CuZn } \alpha\beta' \text{ L}'_2$ (BT2Z2) renferme également des pics relatifs à la présence de CuCl_2 , Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et ZnO . Cela confirme les résultats EDS antérieurs sur l'incorporation d'atomes d'oxygène et de chlorure dans le film protecteur en plus de la redéposition du cuivre.

En augmentant le degré d'anodisation ($\text{CuZn } \alpha\beta' \text{ L}'_3$), on observe l'intensification des pics associés à la présence de CuCl_2 , Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et ZnO , dans le diffractogramme de l'échantillon $\text{CuZn } \alpha\beta' \text{ L}'_3$ et l'apparition d'un nouveau pic de produit de corrosion, associé au $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_3$ (Kapellasilite). Afin de connaître avec plus de précision la composition de la couche protectrice magenta des deux alliages, des mesures locales EDS ont été prises avec les images MEB de la Fig. V-8 (présentées dans le Tab II-5 du paragraphe §. II.2.2.4.

Les résultats indiquent que la couche anodique développée sur la surface de laiton α est principalement composée de Cu_2O sphérique [153], $\text{Cu}_{95}\text{Zn}_{05}$ cubique et CuCl_2 avec une structure d'iodure de cadmium déformée [154] [155]. La couche développée sur l'alliage $\text{CuZn } \alpha\beta'$ présente une composition plus riche. En effet, en plus des produits de corrosion de $\text{CuZn } \alpha$, des nanofils de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [156] et Cu_2O cubique [157] [89] ont été détectés.

Tous ces résultats indiquent que le mécanisme de corrosion est similaire pour les laitons α et $\alpha\beta'$ et qu'ils suivent la même succession d'étapes. Néanmoins, le taux de dézincification est plus élevé dans le cas de $\text{CuZn } \alpha\beta'$: la surface d'attaque est plus grande, et différents « plugs » sont créés au même potentiel. Par conséquent, la composition de la couche protectrice est plus diversifiée que celle de $\text{CuZn } \alpha$, avec formation susceptible de plus d'espèces d'oxyde et d'hydroxyde.

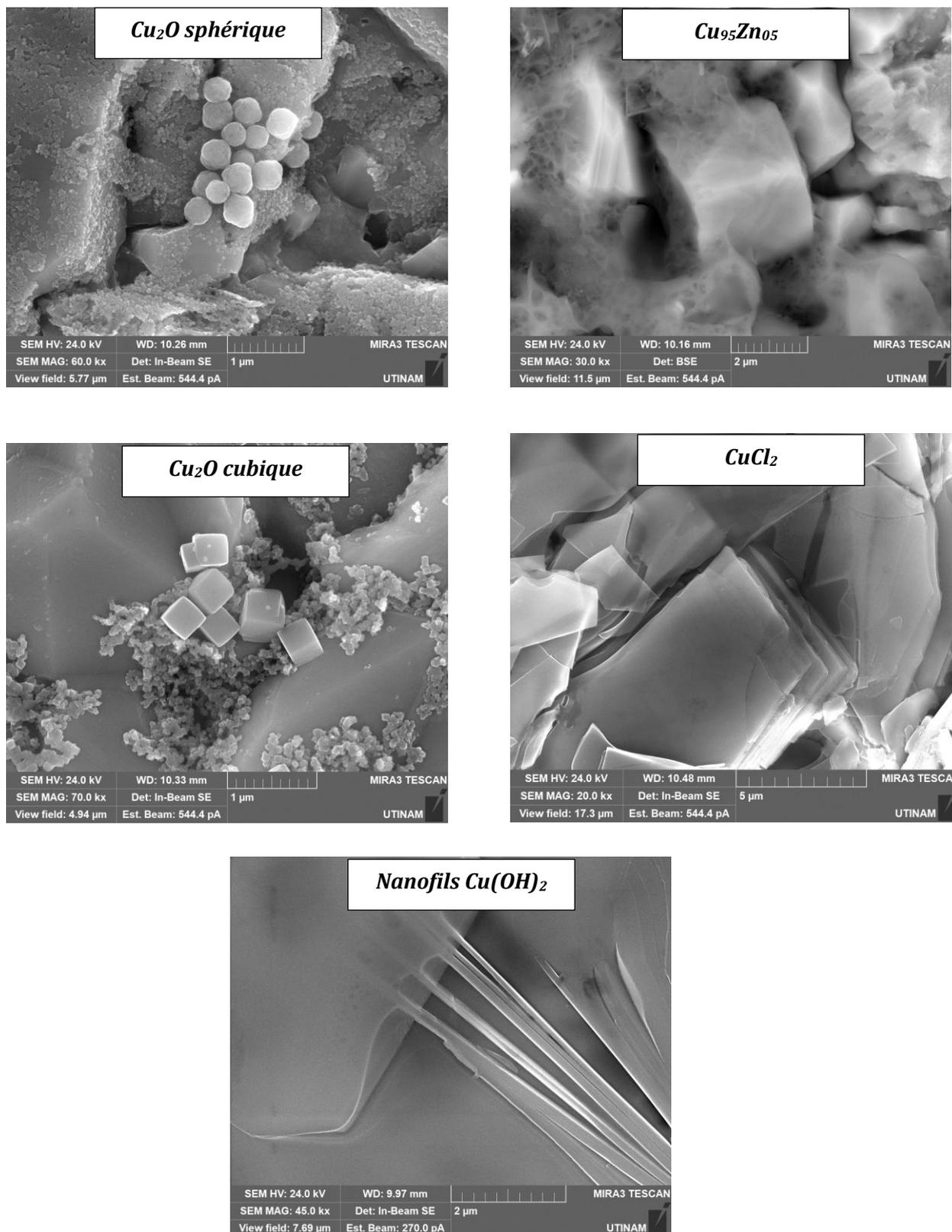


Fig. V-8 : Images MEB des produits de corrosion repérés dans la couche de corrosion des alliages de fonderie anodisés : $CuZn \alpha$ et $CuZn \alpha\beta'$ et identifiés par des mesures EDS locales.

V.3. Comparaison du comportement électrochimique des alliages CuZn électrodéposés et de fonderie

Cette partie est consacrée d'une part à l'étude électrochimique des électrodépôts en laiton dans une solution de 3% NaCl, et d'autre part à la comparaison des résultats avec ceux obtenus précédemment avec les laitons de fonderie α et $\alpha\beta'$. Les compositions des électrodépôts en laiton choisis sont de même ordre en teneur de zinc que les alliages de fonderie étudiés auparavant : l'alliage α est à 30% en Zn et l'alliage $\alpha\beta'$ est à 39% en Zn. L'électrodéposition du laiton a été réalisée en régime continu sur des électrodes en platine (les protocoles expérimentaux sont détaillés dans la partie §.II.2.1.1.). L'étude suit la même démarche que celle de laiton de fonderie et tous les échantillons (témoins et anodisés) ont été examinés par AFM, EDS, DRX et MEB.

V.3.1. Caractérisation électrochimique

V.3.1.1. Potentiométrie à courant nul et anodisation potentiodynamique

V.3.1.1.3. Potentiométrie à courant nul et description des courbes de polarisation

Le comportement électrochimique des électrodépôts en laiton CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$ a été évalué dans une solution de 3% NaCl maintenue à température ambiante. Avant l'enregistrement des courbes de polarisation, on a mesuré leurs potentiels d'abandon durant 15 min d'essai (Fig. V-9). Les courbes $E_{\text{libre}} = f(t)$ des alliages de fonderie enregistrées antérieurement au début de l'étude ont été également ajoutées à la figure, afin de rendre possible la comparaison du comportement des deux types d'alliages.

On remarque que les deux courbes relatives aux alliages déposés CuZn α /Pt et CuZn $\alpha\beta'$ /Pt n'ont pas la même allure. En effet, on remarque que le potentiel de l'alliage α diminue pendant les premiers 100 s, ensuite il augmente progressivement jusqu'à une période d'essai voisine de 600 s. Enfin, il se stabilise à des valeurs légèrement plus importantes que celles de laiton de fonderie. Ainsi, l'interface de substrat passe par 3 stades : une attaque ou une dissolution suivie d'un état de passivation et finalement une stabilisation de la surface.

En comparant, la courbe $E_{\text{Lib}} = f(t)$ relative à l'alliage $\alpha\beta'$ déposé sur platine (CuZn $\alpha\beta'$ /Pt), à celle de même titre de fonderie (CuZn $\alpha\beta'$), on remarque que les deux courbes ont une allure semblable. Néanmoins, les valeurs de potentiel pour le CuZn $\alpha\beta'$ /Pt sont légèrement moins nobles. En effet, les valeurs de potentiel augmentent au début jusqu'à

190 s, puis les potentiels subissent une légère décroissance qui continue jusqu'à 800 s, et finalement se stabilisent. Les valeurs des potentiels de stabilisation sont légèrement au-dessous des celles des alliages de fonderie.

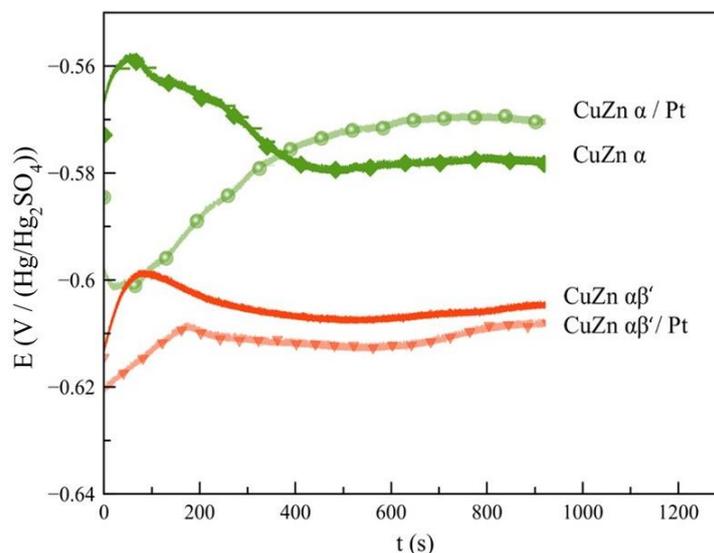


Fig. V-9 : Suivi temporel du potentiel libre des laitons électrodéposés sur platine (CuZn α / Pt et CuZn $\alpha\beta'$ / Pt) et de fonderie (CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$), dans la solution 3% NaCl.

Ce comportement indique que l'interface est passé aussi par trois stades : une passivation correspondant probablement à la formation d'un produit de corrosion protecteur, puis un état d'attaque et finalement un état de passivation. On constate également, qu'analogiquement aux alliages de fonderie, le laiton monophasé électrodéposé est probablement plus résistant à la corrosion que les laitons $\alpha\beta'$.

Une fois le régime stationnaire établi, les mesures de polarisation ont été effectuées entre -700 mV/ESM et 300 mV/ESM. Les bornes de potentiel ont été fixées à partir des données obtenues via une mesure préliminaire de polarisation réalisée dans le même milieu chloruré (II.2.1.4.). La même figure visualise les courbes de polarisation des laitons de fonderie α et $\alpha\beta'$.

En observant les voltammogrammes relatifs à la dissolution de deux électrodépôts, on peut distinguer la présence de deux pics principaux pour les deux alliages. Le premier pic s'étale entre - 0.6 et - 0.22 V/ESM et il se compose de deux épaulements. Le deuxième pic s'étale entre - 0.22 et 0.2 V/ESM.

En examinant, le comportement de ces deux alliages électrodéposés, α et $\alpha\beta'$, on constate qu'il y a une similitude avec les alliages de fonderie. Ainsi, les potentiels de début

de dissolution sont très proches (-0.61 V/ESM et -0.57 V/ESM) et appartiennent à la même gamme de potentiel que ceux des laitons de fonderie (-0.6 V/ESM et -0.57 V/ESM). Par conséquent, dans ce milieu, le domaine de l'immunité de la phase α n'est pas très étendu par rapport à celui de la phase β' . On se retrouve donc dans les mêmes conditions citées dans le paragraphe § V.2.2. (laitons de fonderie), où les quantifications des phases ne sont pas possibles.

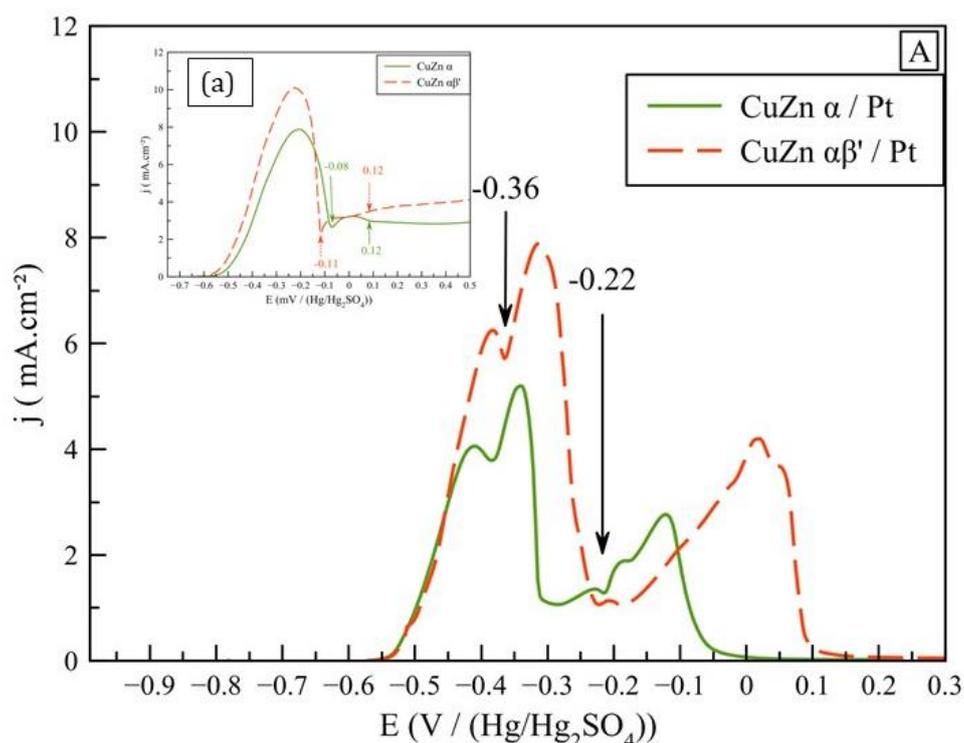


Fig. V-10 : (A); Courbes de polarisation enregistrées en milieu 3% NaCl des alliages électrodéposés sur platine : CuZn α /Pt et CuZn $\alpha\beta'$ /Pt, $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (a) ; Fig. V-2 : Courbes de polarisation enregistrées dans un milieu à 3% NaCl des alliages de fonderie : CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$, $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En revanche, le premier pic de dissolution des laitons électrodéposés contient un épaulement de plus que les laitons de fonderie. On a attribué cette différence à l'état de rugosité des surfaces qui est plus important avec les laitons électrodéposés vu que ces derniers sont polarisés sans polissage, contrairement aux alliages de fonderie qui subissent des polissages avant la polarisation.

Afin de vérifier cette hypothèse, on a réalisé un sablage sur le laiton α de fonderie afin d'augmenter sa rugosité, on a enregistré sa courbe de polarisation et on l'a comparé à celle de l'électrodépôt α (Fig. V-11).

On observe qu'en augmentant la rugosité de la surface de laiton α de fonderie par sablage (courbe (Fig. V-11 : (a))), un nouvel épaulement à -0.4 V/ESM apparaît au niveau du premier pic. Le comportement anodique de laiton α de fonderie est devenu alors identique au laiton α électrodéposé après l'augmentation de la rugosité de la surface. Ceci confirme l'hypothèse de l'origine de cet épaulement.

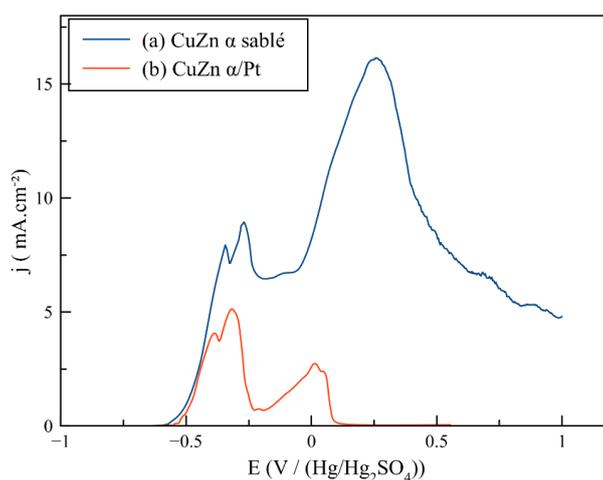


Fig. V-11 : Courbes de polarisation enregistrées en milieu 3% NaCl de deux alliages de laiton α : (a) laiton de fonderie sablé, (b) laiton électrodéposé sur platine, 0.5 mV.s⁻¹.

En considérant de nouveau la Fig. V-11, on note que les potentiels de fin de dissolution des deux gammes de laiton : électrodéposé et de fonderie, ne seront pas comparés dans cette étude. Étant donné que, dans le cas des laitons de fonderie, on est en train d'anodiser un réseau d'alliage CuZn "infini" (les épaisseurs des échantillons de laiton de fonderie sont 200 fois plus importantes).

V.3.1.1.4. Les dissolutions potentiodynamiques partielles

De la même manière que les laitons de fonderie, des oxydations potentiodynamiques partielles ont été réalisées, suivies par des analyses MEB, EDS, AFM et DRX, afin de permettre une évaluation du mécanisme de corrosion de deux alliages ainsi que l'évolution de leurs surfaces oxydées. Ainsi, la Fig. V-12 indique les deux valeurs du potentiel retenues (V/ESM) : -0.36 (P_1, P'_1), -0.22 (P_2, P'_2). Et identiquement aux laitons de fonderies (Fig. V-13 : (a)), on a analysé des échantillons non oxydés (échantillons témoins (P_0, P'_0)).

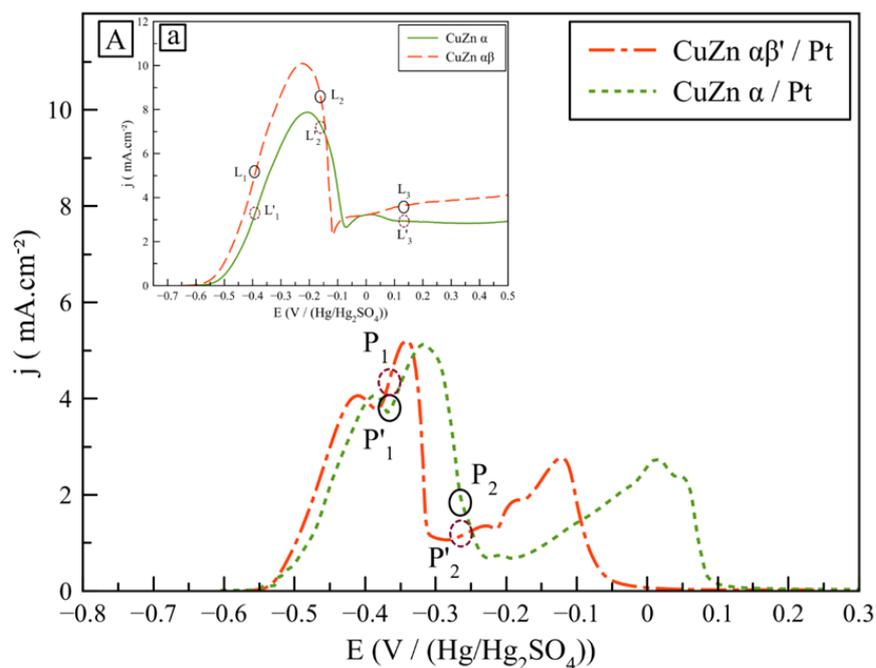


Fig. V-12 : (A) Courbes de polarisation enregistrées en milieu 3% NaCl des revêtements de CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$ électrodéposés sur platine, 0.5 mV.s^{-1} , (a) : Courbes de polarisation enregistrées dans un milieu à 3% NaCl des alliages de fonderie : CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$, 0.5 mV.s^{-1} .

V.3.2. Évolution de la morphologie des surfaces anodisées

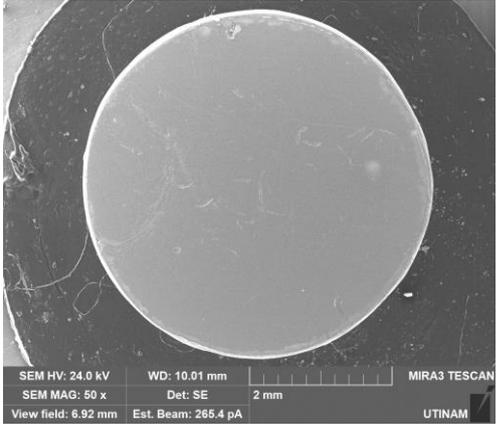
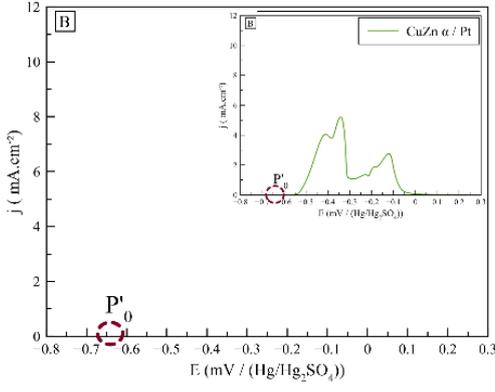
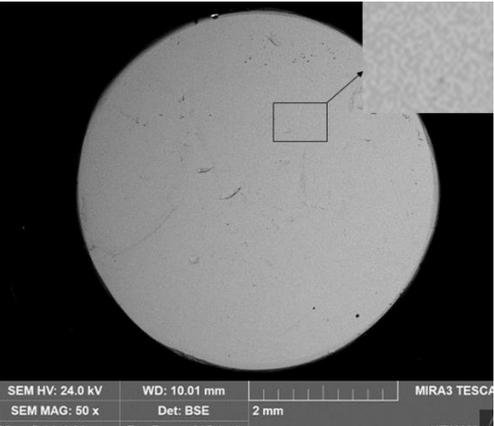
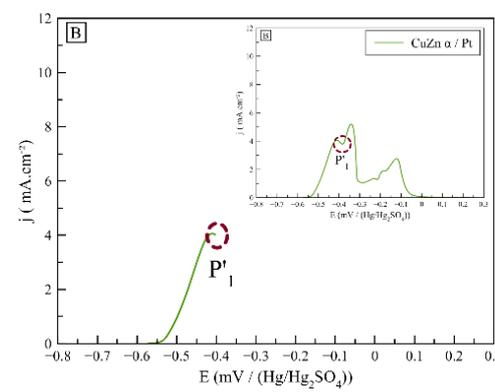
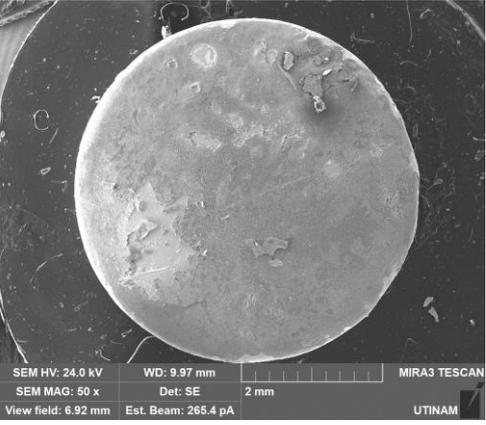
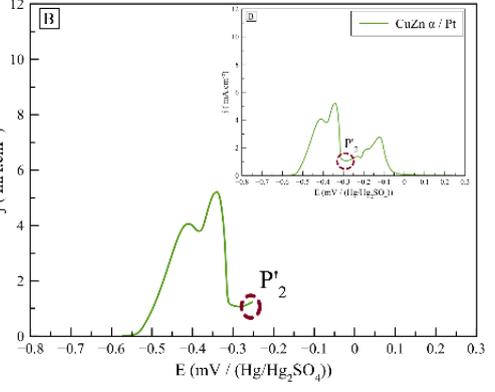
V.3.2.1. Aspect visuel

Afin d'analyser convenablement l'aspect visuel des différents échantillons, le MEB a été utilisé, vu que les surfaces des échantillons électrodéposés CuZn α /Pt et CuZn $\alpha\beta'$ /Pt sont très faibles $\cong 0.02 \text{ cm}^2$, par rapport à leurs homologues de fonderie $\cong 4 \text{ cm}^2$. Les résultats (courbes d'anodisation partielle et micrographies MEB) sont rassemblés dans les Tab V-7 et Tab V-8.

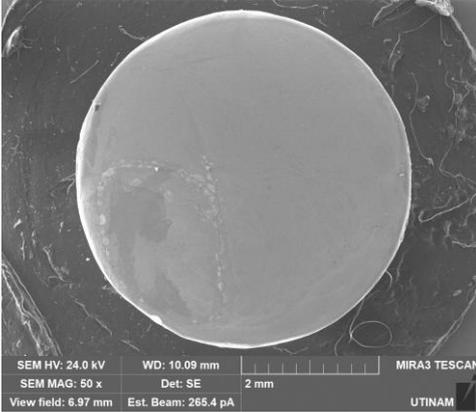
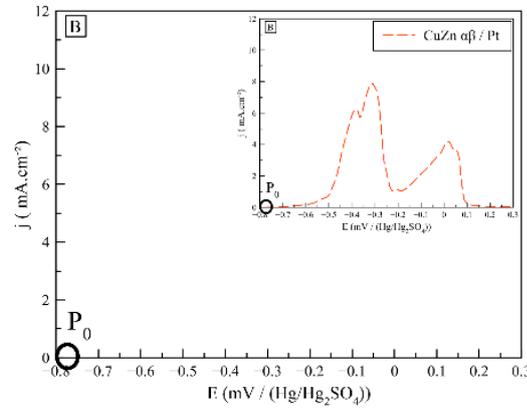
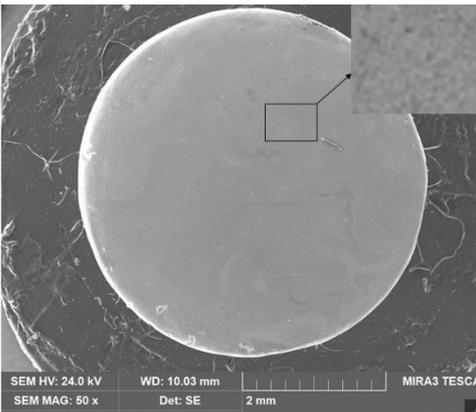
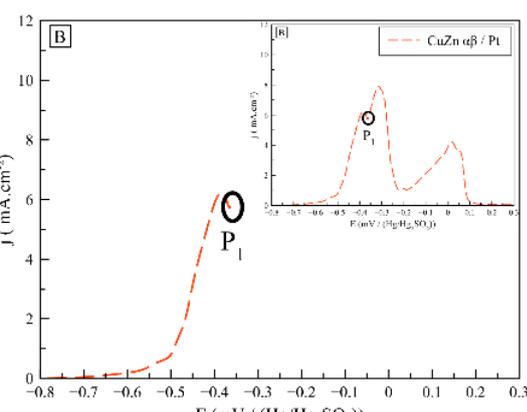
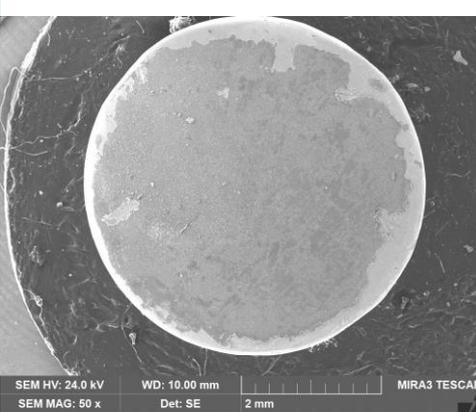
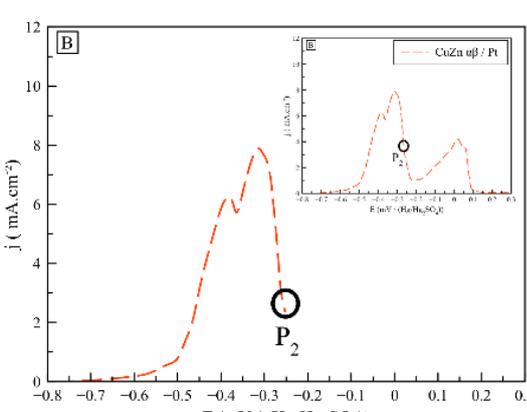
On remarque qu'avant anodisation, les surfaces des échantillons CuZn α (P'₀) (Tab V-7) et CuZn $\alpha\beta'$ (P₀) (Tab V-8) sont homogènes. En arrêtant l'anodisation à -0.36 V/ESM , l'échantillon CuZn α (P'₁) a présenté des points blancs liés probablement à la porosité de la surface. Ceci a été également remarqué dans le cas de l'échantillon CuZn $\alpha\beta'$ (P₁).

Enfin, l'échantillon CuZn α (P'₂), anodisé à -0.22 V/ESM , montre des fissures et des dépôts cuivrés étalés sur la pièce d'une manière aléatoire, et facilement pelables. Cependant, les images MEB de l'échantillon CuZn $\alpha\beta'$ (P₂) révèlent une surface plus riche en fissures et pauvre en dépôt cuivreux.

Tab V-7 : Aspects visuels des échantillons de laiton α électrodéposés sur platine après des oxydations anodiques partielles.

Echantillons α	Images MEB	Oxydation anodique partielle
<p>CuZn α / Pt (P'0)</p>	 <p>SEM HV: 24.0 kV WD: 10.01 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 50 x Det: SE 2 mm View field: 6.92 mm Est. Beam: 265.4 pA UTINAM</p>	 <p>Graph showing current density j (mA/cm²) vs potential E (mV / (Hg/Hg₂SO₄)). The plot shows a small anodic peak labeled P'0 at approximately -0.65 mV. An inset graph shows a more detailed view of the anodic peak region.</p>
<p>CuZn α / Pt jusqu'à - 0,36 V/ESM (P'1)</p>	 <p>SEM HV: 24.0 kV WD: 10.01 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 50 x Det: BSE 2 mm View field: 6.92 mm Est. Beam: 265.4 pA UTINAM</p>	 <p>Graph showing current density j (mA/cm²) vs potential E (mV / (Hg/Hg₂SO₄)). The plot shows a larger anodic peak labeled P'1 at approximately -0.45 mV. An inset graph shows a more detailed view of the anodic peak region.</p>
<p>CuZn α / Pt jusqu'à - 0.22 V/ESM (P'2)</p>	 <p>SEM HV: 24.0 kV WD: 9.97 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 50 x Det: SE 2 mm View field: 6.92 mm Est. Beam: 265.4 pA UTINAM</p>	 <p>Graph showing current density j (mA/cm²) vs potential E (mV / (Hg/Hg₂SO₄)). The plot shows a large anodic peak labeled P'2 at approximately -0.35 mV. An inset graph shows a more detailed view of the anodic peak region.</p>

Tab V-8 : Aspects visuels des échantillons de laiton $\alpha\beta'$ électrodéposés sur platine après des oxydations anodiques partielles.

Échantillons $\alpha\beta'$	Images MEB	Oxydation anodique partielle
CuZn $\alpha\beta'$ (P_0)	 <p>SEM HV: 24.0 kV WD: 10.09 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 50 x Det: SE 2 mm View field: 6.97 mm Est. Beam: 265.4 pA UTINAM</p>	 <p>Graph showing current density j (mA.cm⁻²) vs potential E (mV / (Hg/Hg₂SO₄)). The main plot shows a peak at P_0. An inset graph shows a zoomed-in view of the peak at P_0.</p>
CuZn $\alpha\beta'$ jusqu'à -0,36 V/ESM (P_1)	 <p>SEM HV: 24.0 kV WD: 10.03 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 50 x Det: SE 2 mm View field: 6.92 mm Est. Beam: 265.4 pA UTINAM</p>	 <p>Graph showing current density j (mA.cm⁻²) vs potential E (mV / (Hg/Hg₂SO₄)). The main plot shows a peak at P_1. An inset graph shows a zoomed-in view of the peak at P_1.</p>
CuZn $\alpha\beta'$ jusqu'à -0.22 V/ESM (P_2)	 <p>SEM HV: 24.0 kV WD: 10.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 50 x Det: SE 2 mm View field: 6.92 mm Est. Beam: 265.4 pA UTINAM</p>	 <p>Graph showing current density j (mA.cm⁻²) vs potential E (mV / (Hg/Hg₂SO₄)). The main plot shows a peak at P_2. An inset graph shows a zoomed-in view of the peak at P_2.</p>

V.3.2.2. Investigation par AFM de l'évolution de la morphologie, de la conductivité, et de la rugosité des surfaces anodisés

Dans cette partie, on va discuter les topographies 3D, les cartographies du courant, et l'évolution des paramètres de rugosité des échantillons CuZn α /Pt et CuZn α' /Pt, avant et après l'oxydation, présentés dans les deux tableaux Tab V-9 et Tab V-10.

Il est à noter que seule l'évolution de la conductivité a été considérée pour tous échantillons. Ceci est dû au fait que le cuivre et le zinc ont une meilleure conductivité par rapport au platine. Et les mesures de la conductivité ne permettent pas une distinction entre les valeurs relatives au substrat et celles correspondantes aux dépôts.

Avant anodisation, les surfaces du CuZn α /Pt et CuZn α' /Pt ont une morphologie formée de cristallites de taille similaire et homogène sur toute la surface. Ces nodules ont tendance à être interconnectés et la surface semble rugueuse.

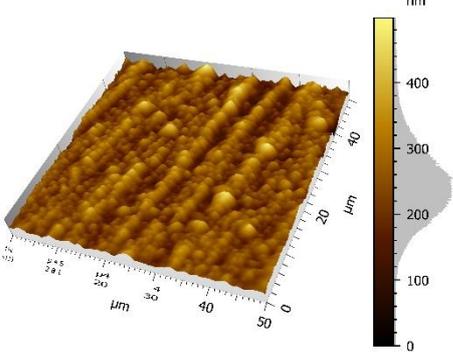
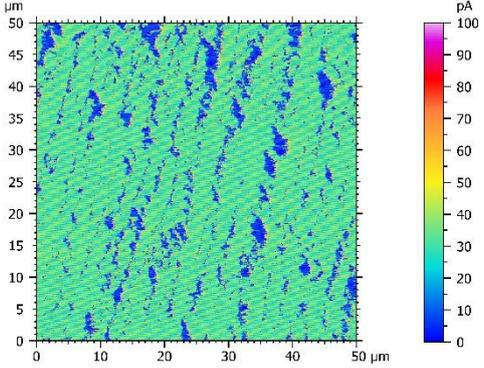
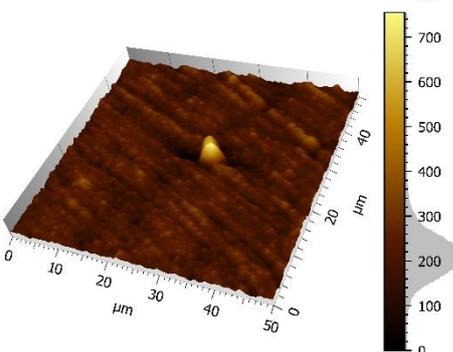
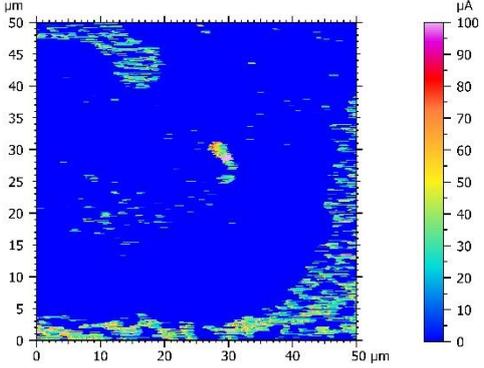
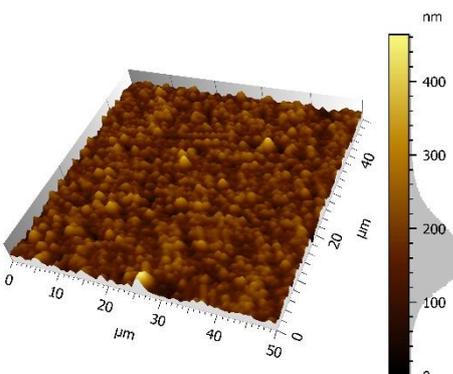
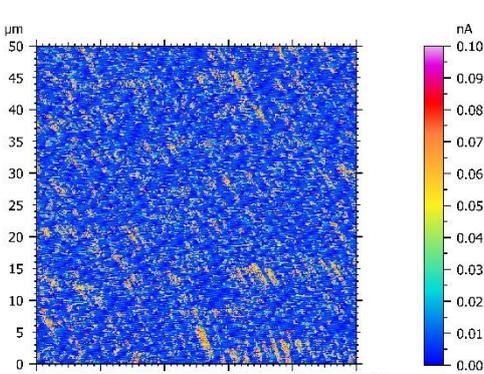
Après anodisation à ses différents degrés (- 0.26 et - 0.36 V/ESM), la morphologie initiale des échantillons CuZn α /Pt et CuZn α' /Pt reste inchangée et les surfaces ont gardé leur aspect aggloméré. Seule la structure de l'échantillon CuZn α' /Pt (L_2) a évolué différemment. On remarque que les cristallites nodulaires présentes sur toutes les surfaces des autres échantillons anodisés, ressemblent plutôt à des polygones irréguliers. Ainsi, la surface de L_2 paraît plus rugueuse que les autres surfaces.

Les cartographies du courant montrent que, l'évolution de la conductivité des échantillons CuZn α /Pt et CuZn α' /Pt est similaire. On remarque que ce paramètre croît en passant des échantillons P_0 et P'_0 témoins aux échantillons anodisés P_1 et P'_1 , ce qui peut indiquer que la couche protectrice est anoblée par une éventuelle redéposition du cuivre, une dézincification, ou les deux ensembles.

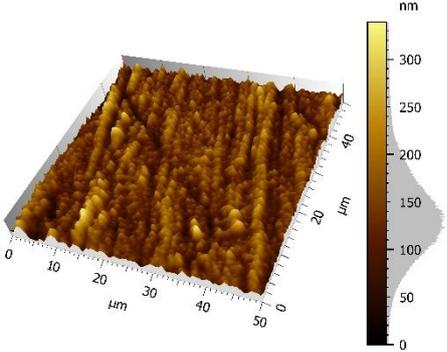
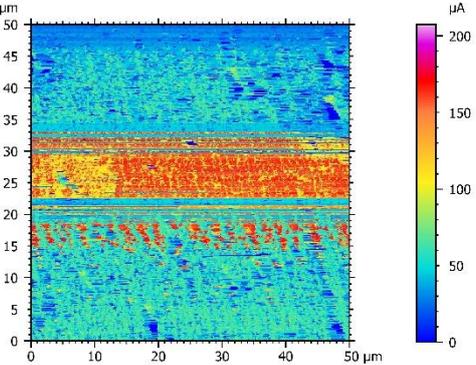
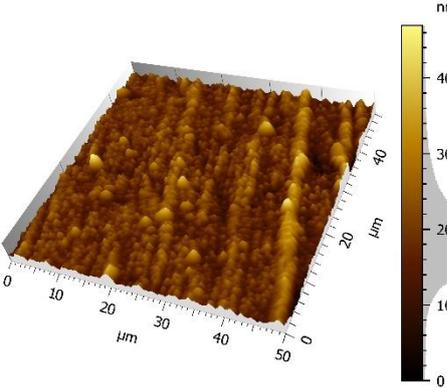
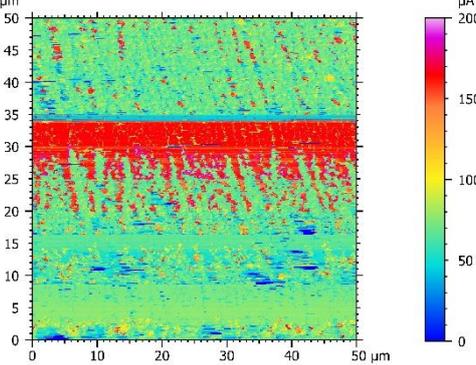
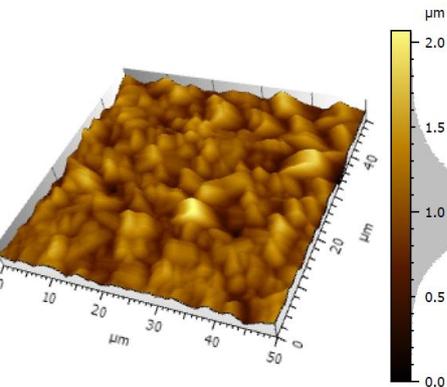
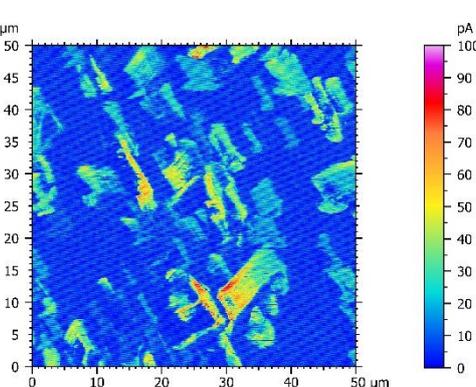
En augmentant le potentiel d'anodisation (- 0.22 V/ESM), une diminution de la conductivité a été remarquée avec les échantillons P_2 et P'_2 . On pense que la composition de ces surfaces a été probablement modifiée par l'incorporation d'éléments moins conducteurs dans ces revêtements lors de la dissolution.

La Fig. V-13, fournit les paramètres de rugosité S_a (hauteur moyenne arithmétique de la surface) et S_z (hauteur maximale de la surface) pour les différents échantillons CuZn α /Pt et CuZn α' /Pt, avant et après l'anodisation.

Tab V-9 : Évolution de la morphologie et de la conductivité des surfaces CuZn α électrodéposés sur platine et anodisés.

Échantillons α	Carte topographique 3D	Carte du courant
<p>CuZn α / Pt (P'o)</p>		
<p>CuZn α / Pt jusqu'à - 0,36 V/ESM (P'1)</p>		
<p>CuZn α / Pt jusqu'à - 0.26 V/ESM (P'2)</p>		

Tab V-10 : Évolution de la morphologie et de la conductivité des surfaces CuZn $\alpha\beta'$ électrodéposés sur platine et anodisés.

Échantillons $\alpha\beta'$	Carte topographique 3D	Cartographie du courant
<p>CuZn $\alpha\beta'$/Pt (P₀)</p>		
<p>CuZn $\alpha\beta'$/Pt jusqu'à -0,36 V/ESM (P₁)</p>		
<p>CuZn $\alpha\beta'$/Pt jusqu'à -0.26 V/ESM (P₂)</p>		

En comparant les valeurs de S_a des laitons de fonderie (Fig. V-5) avec celles des laitons électrodéposés (Fig. V-13), on remarque que ces derniers ont des hauteurs moyennes arithmétiques de surface plus faibles que leur homologue de fonderie, vu qu'ils n'ont pas subi de polissage, et possèdent une morphologie nodulaire (topographie AFM). Les valeurs de la hauteur maximale de la surface S_z des échantillons témoins sont proches de celles enregistrées pour les laitons de fonderie.

Au fur et à mesure que l'attaque anodique s'intensifie, les paramètres de rugosité évoluent différemment pour les deux types d'alliages. D'une part, quel que soit le type d'échantillon, la rugosité de surface des échantillons CuZn α /Pt (P'_0 , P'_1 , P'_2) reste à peu près stable. D'une autre part, les échantillons CuZn $\alpha\beta'$ /Pt présentent une autre tendance : l'anodisation de l'alliage à -0.36 V/ESM n'a pas entraîné un changement notable au niveau de la rugosité de surface (P_1), mais pour l'échantillon anodisé à -0.22 V/ESM (P_2), la rugosité accuse une augmentation.

L'évolution observée reste fidèle au modèle donné par l'analyse morphologique par AFM, à savoir une morphologie stable qui ne change pas en fonction de l'attaque anodique pour les échantillons α (P'_0 , P'_1 , P'_2) et une morphologie identique pour les échantillons P_0 et P_1 et qui devient plus rugueuses au niveau de l'échantillons P_2 .

Les valeurs de la hauteur maximale de la surface (S_z) enregistrées pour les deux alliages monophasé et biphasé, sont beaucoup plus élevées par rapport à celles mesurées pour la hauteur maximale de la surface (S_a), ce qui caractérise la corrosion par piqûres.

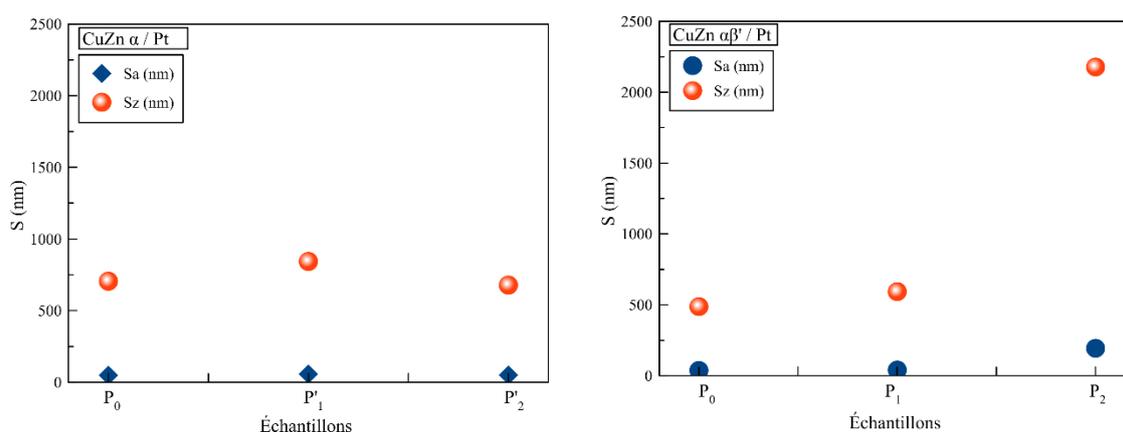


Fig. V-13 : Évolution des paramètres de rugosité S_a et S_z des échantillons (P'_0 , P'_1 , P'_2) de l'alliage CuZn α /Pt et (P_0 , P_1 , P_2) et de l'alliage CuZn $\alpha\beta'$ /Pt : S_a (hauteur moyenne arithmétique de la surface), S_z (hauteur maximale de la surface).

V.3.3. Caractérisation de l'évolution des surfaces anodisées par MEB et EDS

Des images MEB des revêtements oxydés des deux alliages ont été réalisées afin d'observer les faciès de dissolution du revêtement, à la suite des différentes oxydations potentiodynamiques (Tab V-11, Tab V-12, Tab V-13, et Tab V-14). Les images ont été réalisées à différents grossissements en fonction de la nature de la surface traitée.

Avant oxydation, les revêtements de CuZn α /Pt et CuZn $\alpha\beta'$ /Pt laissent apparaître une structure nodulaire et compacte (Tab V-11 et Tab V-13). Dès que l'oxydation commence, on peut observer que le CuZn α /Pt (P₁) présente des défauts engendrés par l'attaque anodique entraînant ainsi la porosité de la surface.

L'agrandissement de l'un de ces pores (Tab V-11 : image MEB 5 μ m)) montre qu'il contient des cristaux cubiques, qui sont issus probablement des cristaux CuZn dézincifiés ou d'une redéposition du cuivre dissous dans la solution.

En augmentant le potentiel d'oxydation, le revêtement CuZn α /Pt (P₂) (Tab V-12) présente deux zones distinctes notées A et B. La zone « A » revêtue de cristaux polygone et une deuxième zone « B » renferme le revêtement nodulaire.

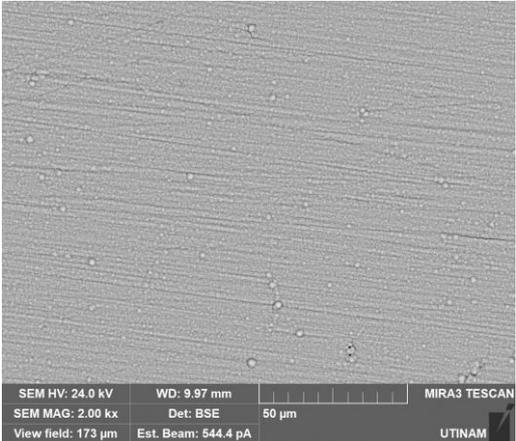
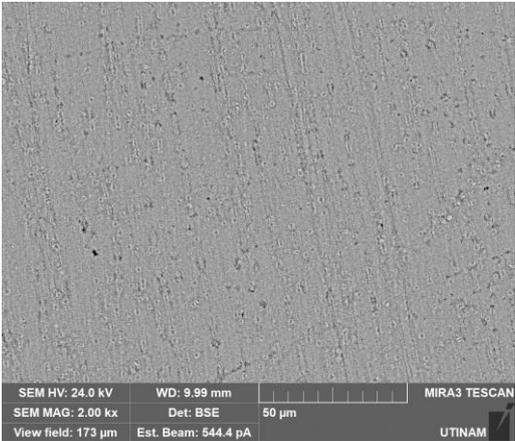
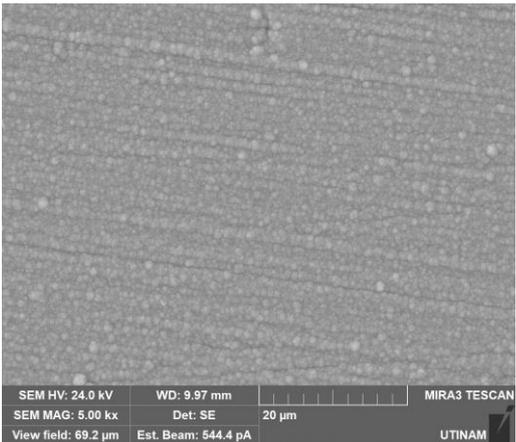
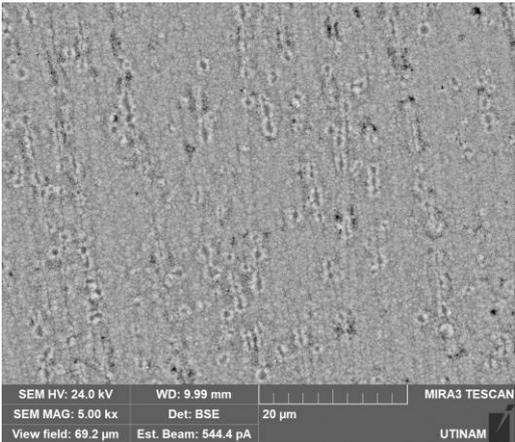
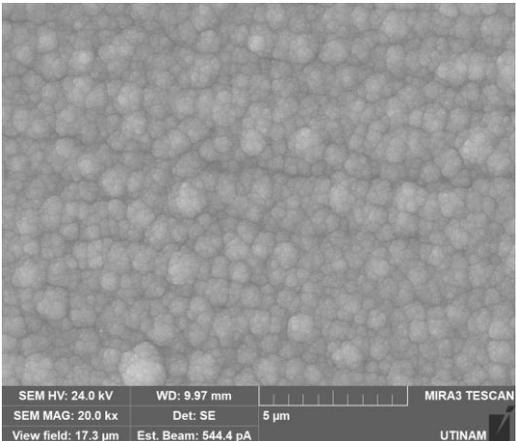
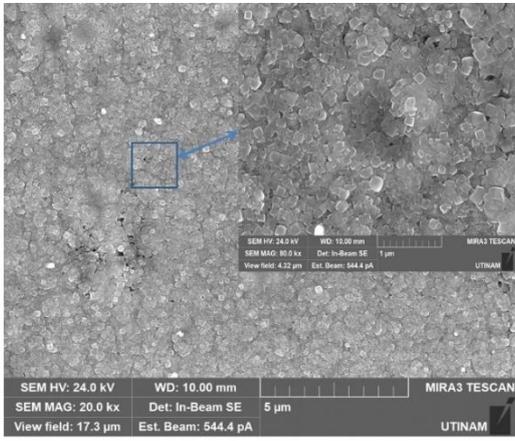
Le revêtement CuZn $\alpha\beta'$ /Pt (P₁) comporte également deux zones (A) et (B), les cristaux de la zone (A) sont agglomérés, alors que ceux de la zone B sont plutôt cubiques.

Le revêtement CuZn $\alpha\beta'$ /Pt (P₂) contient aussi deux zones, (A) et (B) faciles à identifier. Les cristaux de la zone (A) adoptent une structure CuCl octaédrique [158], cependant ceux de la zone B se présentent plutôt sous une forme cubique, ce qui peut indiquer la présence de CuO₂ [157] [89].

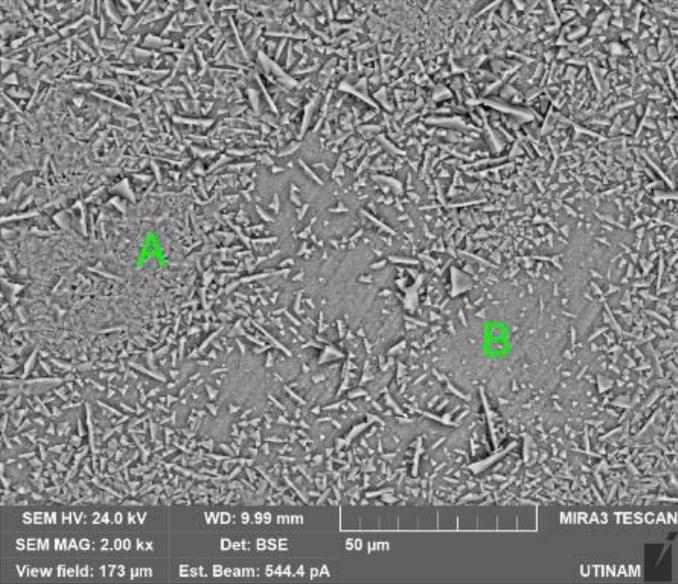
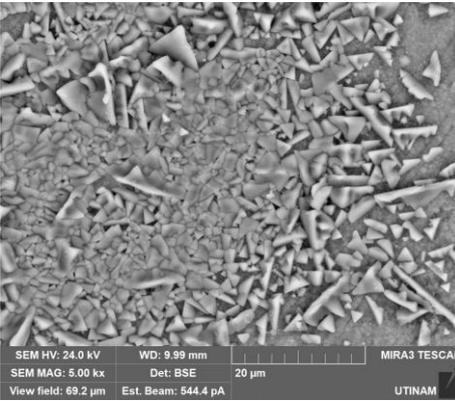
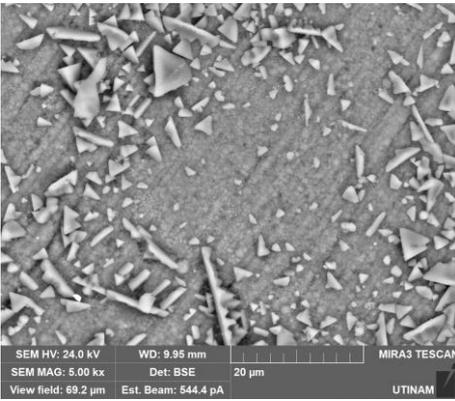
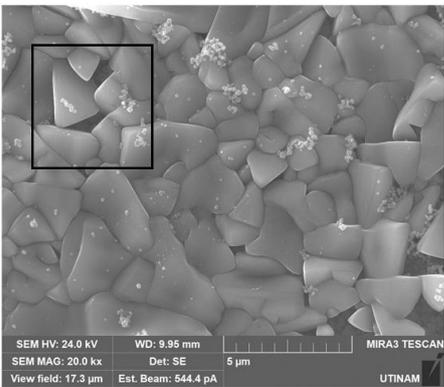
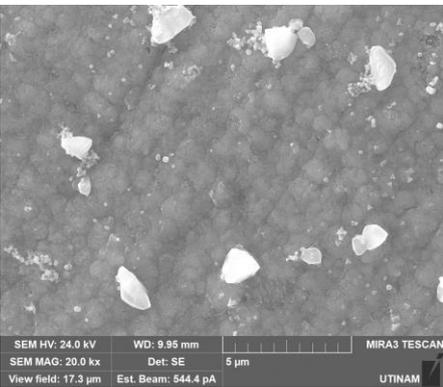
Afin d'identifier la composition de ces différents revêtements, des analyses EDS ont été effectuées. La Fig. V-14 montre les profils EDS des échantillons CuZn α /Pt et CuZn $\alpha\beta'$ /Pt anodisés. Les spectres relatifs aux différentes zones (A) et (B) sont superposés dans la Fig. V-14 vu que les profils sont identiques.

Les spectres EDS relatifs aux revêtements CuZn α /Pt révèlent que l'augmentation du potentiel d'oxydation, a entraîné une dézincification progressive des échantillons CuZn α /Pt (P₁) et CuZn α /Pt (P₂), contrebalancée par une augmentation du pourcentage de cuivre uniquement dans le cas de l'échantillon P₁, et associée à l'accroissement des pourcentages d'oxygène et du chlore pour P₂.

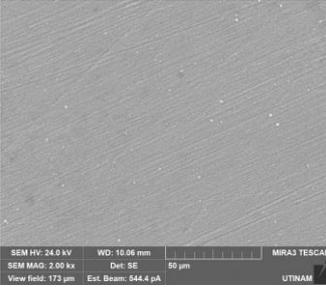
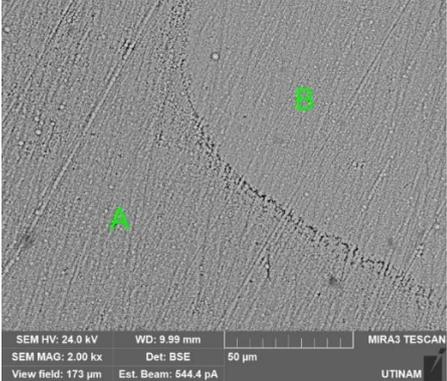
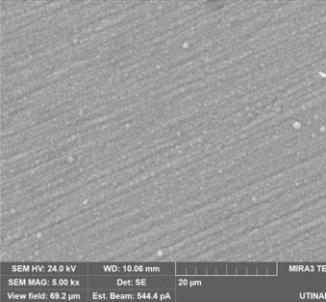
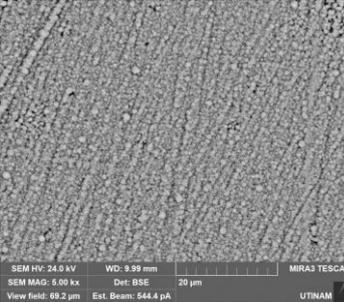
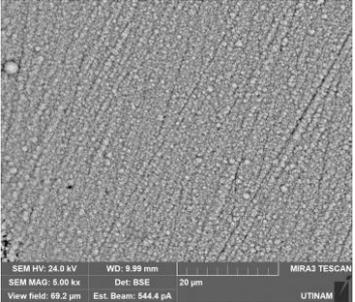
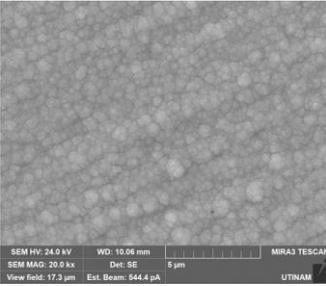
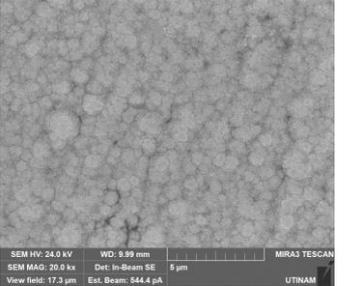
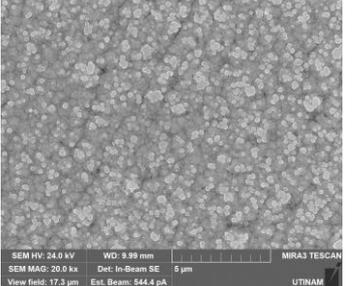
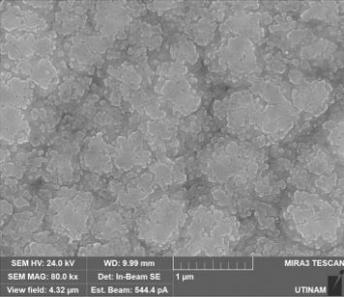
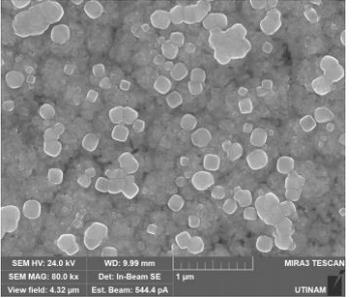
Tab V-11 : Investigation de l'évolution microstructurale des échantillons CuZn α /Pt ($P'0$ et $P'1$) par MEB.

Échantillons	CuZn α / Pt ($P'0$)	CuZn α / Pt ($P'1$)
<p>Images MEB 50 μm</p>		
<p>Images MEB 20 μm</p>		
<p>Images MEB 5 μm</p>		

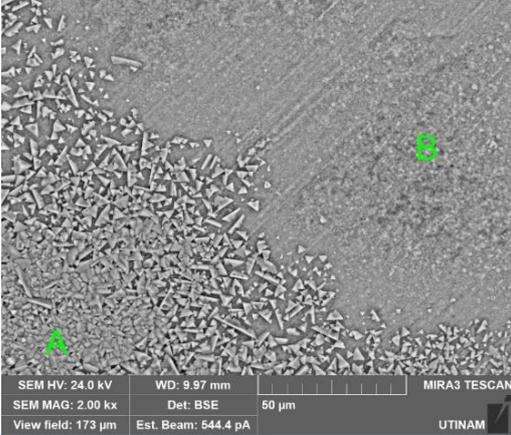
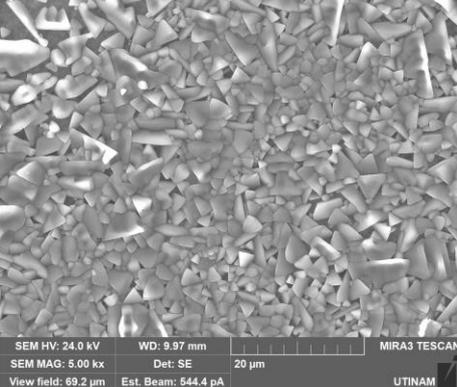
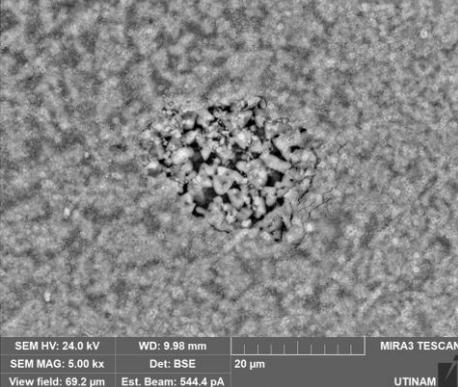
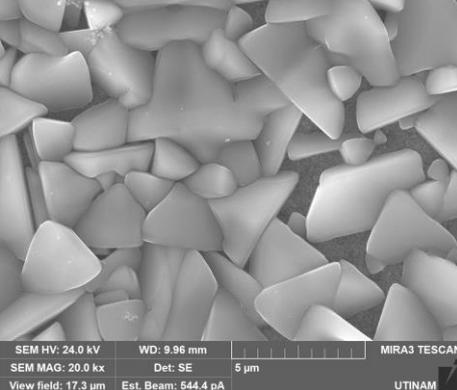
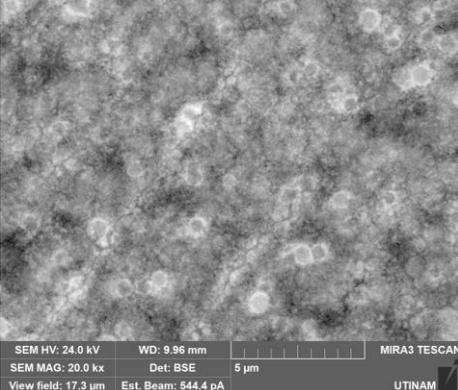
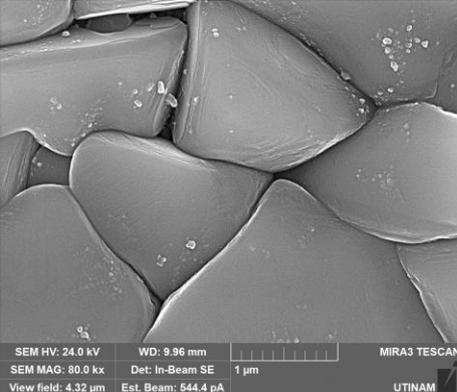
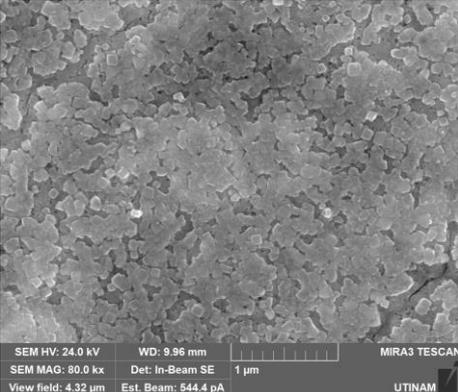
Tab V-12 : Investigation de l'évolution microstructurale de l'échantillons CuZn α /Pt (P'2) par MEB.

Échantillons	CuZn α / Pt (P'2)	
<p>Images MEB 50 μm</p>		
	A	B
<p>Images MEB 20 μm</p>		
<p>Images MEB 5 μm</p>		

Tab V-13 : Investigation de l'évolution microstructurale des échantillons CuZn $\alpha\beta'$ /Pt (P_0 et P_1) par MEB.

Échantillons	CuZn $\alpha\beta'$ / Pt (P_0)	CuZn $\alpha\beta'$ / Pt (P_1)	
Images MEB 50 μm			
Images MEB 20 μm			
Images MEB 5 μm			
Images MEB 1 μm			

Tab V-14 : Investigation de l'évolution microstructurale des échantillons CuZn $\alpha\beta'$ /Pt (P_2) par MEB.

Échantillons	CuZn $\alpha\beta'$ / Pt (P_2)	
<p>Images MEB 50 μm</p>	 <p>SEM HV: 24.0 kV WD: 9.97 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 2.00 kx Det: BSE 50 μm View field: 173 μm Est. Beam: 544.4 pA UTINAM</p>	
<p>Images MEB 20 μm</p>	 <p>SEM HV: 24.0 kV WD: 9.97 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 5.00 kx Det: SE 20 μm View field: 69.2 μm Est. Beam: 544.4 pA UTINAM</p>	 <p>SEM HV: 24.0 kV WD: 9.98 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 5.00 kx Det: BSE 20 μm View field: 69.2 μm Est. Beam: 544.4 pA UTINAM</p>
<p>Images MEB 5 μm</p>	 <p>SEM HV: 24.0 kV WD: 9.96 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 20.0 kx Det: SE 5 μm View field: 17.3 μm Est. Beam: 544.4 pA UTINAM</p>	 <p>SEM HV: 24.0 kV WD: 9.96 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 20.0 kx Det: BSE 5 μm View field: 17.3 μm Est. Beam: 544.4 pA UTINAM</p>
<p>Images MEB 1 μm</p>	 <p>SEM HV: 24.0 kV WD: 9.96 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 80.0 kx Det: In-Beam SE 1 μm View field: 4.32 μm Est. Beam: 544.4 pA UTINAM</p>	 <p>SEM HV: 24.0 kV WD: 9.96 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 80.0 kx Det: In-Beam SE 1 μm View field: 4.32 μm Est. Beam: 544.4 pA UTINAM</p>

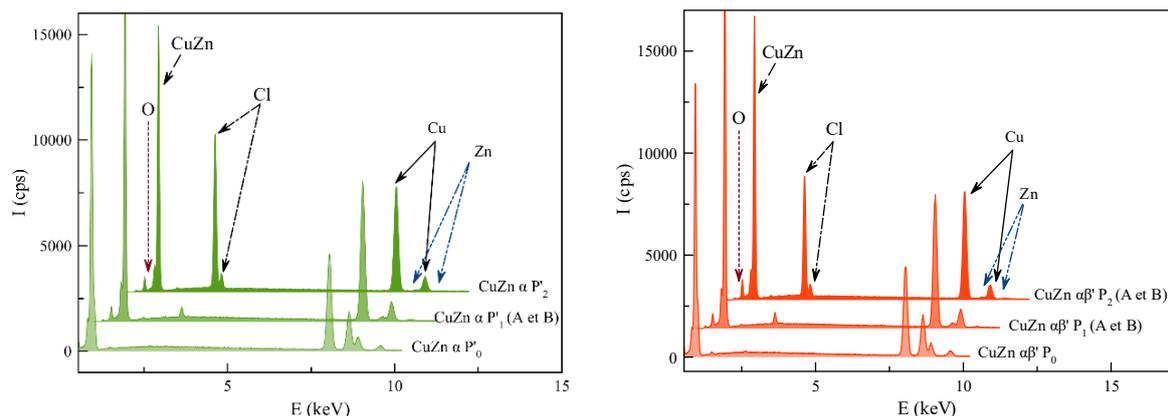


Fig. V-14 : Profils EDS des surfaces CuZn α /Pt et CuZn $\alpha\beta'$ /Pt, avant et après les différentes oxydations anodiques.

De même, l'oxydation de l'alliage CuZn $\alpha\beta'$ /Pt à -0.36 V/ESM (P₁), a engendré une augmentation du pourcentage de cuivre et une diminution de pourcentage de zinc. Ceci indique que la redéposition du cuivre par effet autocatalytique est détectable dès -0.36 V/ESM pour les deux alliages, accompagnée d'une dézincification. Ceci signifie également, qu'au début de l'oxydation, les deux éléments d'alliages ont subi une dissolution simultanée. L'accroissement du potentiel (-0.26 V/ESM), a entraîné une légère diminution de la teneur atomique en Zn et Cu, associée à une augmentation en % de O et Cl. Ceci suggère qu'en plus de la redéposition du cuivre, l'incorporation d'atomes d'oxygène et de chlorure dans le film protecteur s'est produite. Il est à noter que les diminutions détectées en % de zinc au niveau de tous les échantillons analysés, sont plus importantes avec des laitons $\alpha\beta'$.

Ainsi, de la même manière que les laitons de fonderie, le mécanisme de corrosion de ces surfaces commence par une dissolution des deux éléments métalliques de l'alliage, suivie d'une dézincification accompagnée d'une redéposition du cuivre en continu, et finalement, l'incorporation des oxydes dans le film protecteur vers les potentiels les plus anodiques.

En guise de conclusion, on constate que peu importe la méthode d'élaboration du laiton (fonderie ou électrodéposition), la vitesse de la corrosion du laiton dépend essentiellement de sa vitesse de dézincification, qui est plus rapide dans le cas de laiton CuZn $\alpha\beta'$. Ainsi la résistance à la corrosion du laiton CuZn α est meilleure que son homologue $\alpha\beta'$.

V.3.4. Structure cristallographique des surfaces anodisées

La Fig. V-15 présente les diffractogrammes de rayons X des échantillons de CuZn α /Pt et CuZn $\alpha\beta'$ /Pt avant et après les oxydations anodiques.

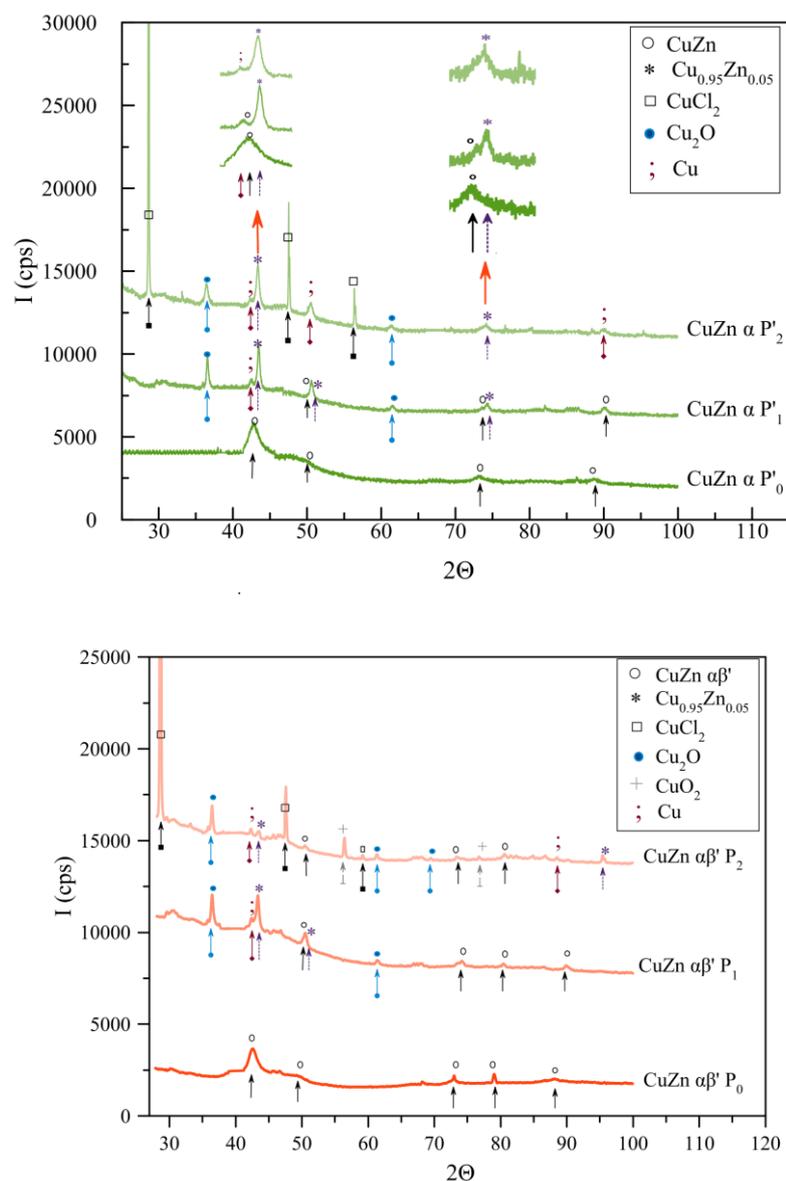


Fig. V-15 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons de CuZn α /Pt et CuZn $\alpha\beta'$ /Pt avant et après plusieurs oxydations anodiques.

Dans le cas des échantillons de CuZn α /Pt, on remarque qu'au début de l'anodisation, le diffractogramme de CuZn α P₁ révèle la présence d'un nouveau cristal Cu₉₅Zn₅, ce qui signifie qu'il y a une diffusion des atomes de zinc du réseau d'alliage CuZn. On note également, la présence d'un pic relatif à la présence du cuivre pur. Ceci explique,

d'une part, l'augmentation de la conductivité constatée plus tôt par l'analyse AFM, et implique, d'autre part une éventuelle redéposition de cuivre dissous.

En augmentant l'intensité d'attaque anodique, le diffractogramme de CuZn α P'₁ montre une intensification des pics relatifs à la présence de Cu₉₅Zn₅, et l'apparition de nouveaux pics relatifs à la présence de CuCl₂ et Cu₂O. Ceci plaide en faveur de l'incorporation des atomes de chlorure et d'oxygène dans le film protecteur, occupant des lacunes cationiques et réduisant ainsi la conductivité électronique du film observée auparavant par l'analyse AFM.

De même, les échantillons CuZn $\alpha\beta'$ se comportent de façon identique à leurs équivalents en laiton α . La seule différence apparaît au niveau de CuZn $\alpha\beta'$ (P₂), où on remarque que ce dernier est plus riche en oxydes par rapport son équivalent CuZn α (P'₂).

Enfin, on observe qu'en plus des pics relatifs à la présence de CuCl₂ et Cu₂O, le diffractogramme de CuZn $\alpha\beta'$ (P₂), révèle un pic correspondant à la présence de CuO₂. Cela confirme la succession des étapes de processus de corrosion du laiton, proposées auparavant en se basant sur les résultats EDS.

V.4. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'investigation du comportement électrochimique et analytique des laitons α et $\alpha\beta'$, issus de la fonderie et de l'électrodéposition, dans une solution à 3% NaCl. L'étude a permis d'évaluer d'une façon globale les différences entre les types d'alliages au niveau du mécanisme de corrosion, et de l'évolution de la couche de protection.

Le comportement des alliages α et $\alpha\beta'$, provenant de la fonderie et l'électrodéposition, a été évalué en se basant sur la même succession d'analyses, tout en commençant par les laitons de fonderie qui servirent de référence.

Les résultats sont tous convergents. Ils indiquent qu'indépendamment de la méthode de fabrication du laiton, le processus de corrosion suit les mêmes étapes. Au début de l'attaque anodique, il a y eu une dissolution simultanée de cuivre et de zinc suivi d'une redéposition de chlorure de cuivre, accompagnée d'une dissolution préférentielle de zinc (une dézincification sélective a eu lieu, au premier temps, dans les « plugs » dans le cas des laiton de fonderie). En augmentant l'intensité d'attaque anodique, ce phénomène de redéposition autocatalytique du cuivre ainsi que la dézincification continuent à avoir lieu. À un degré d'attaque anodique bien élevé, une incorporation d'atomes d'oxygène et de chlorure dans le film protecteur a été détectée. Néanmoins, le taux de dézincification est plus élevé dans le cas de CuZn $\alpha\beta'$: la surface d'attaque est plus grande, et différents « plugs » sont créés au même potentiel. Par conséquent, la composition de la couche protectrice est plus diversifiée que celle de CuZn α . Toutefois, on a noté que les couches protectrices des laitons de fonderie ont une composition plus riche au niveau des oxydes par rapport aux couches électrodéposées.

Conclusion générale et Perspectives

Conclusion générale et Perspectives

L'objectif de ces travaux est d'une part la formulation d'un bain de codéposition CuZn à base d'un électrolyte non-cyanuré afin d'élaborer des électrodépôts en laiton à différentes teneur en zinc, et d'autre part, d'étudier les caractéristiques physico-chimiques de ces dépôts ainsi que leur comportement électrochimique et analytique dans un milieu chloruré.

Les conséquences attendues étaient :

- D'approfondir la compréhension des paramètres de formulation d'un bain de codéposition CuZn, afin de surmonter les obstacles expérimentaux et de rendre possible la codéposition CuZn dans un bain de citrate fonctionnel selon le titre de CuZn souhaité (%Zn).
- D'étudier l'évolution cristalline (distribution des phases, texture, taille des cristallites...) en fonction de la teneur d'alliage en zinc d'un panel de revêtements CuZn (33% < teneur en zinc < 45%) élaboré sous régimes continu et pulsé et de comparer leurs propriétés à celles de leurs homologues (teneur en zinc) de la fonderie.
- D'étudier le comportement des alliages binaires de CuZn monophasé et biphasé : α (CuZn₃₀) et $\alpha\beta'$ (CuZn₃₉), issus de la fonderie et de l'électrodéposition, dans une solution de 3% NaCl. L'objectif principal est l'identification et la comparaison du comportement des laitons au niveau du mécanisme de corrosion et l'évolution des surfaces attaquées.

Les résultats expérimentaux ont permis de dégager les points saillants suivants :

- La formulation d'un bain de codéposition de CuZn à base de citrate, fonctionnel selon le titre des dépôt CuZn souhaité (1% à 99%) avec quelque μm d'épaisseur, en fonction du courant cathodique imposé est possible en ajustant la valeur du pH et en utilisant un faible rapport de Cu/Cit. La formulation du bain CuZn requiert de prendre en considération les points suivants :

- L'augmentation du rapport Cu/Cit de 1:1 (rapport maximale de complexation) jusqu'à 1:50, rapproche les potentiels de déposition du cuivre et du zinc et améliore l'aspect visuel des dépôts CuZn. Cependant, l'utilisation d'une grande quantité de citrate affaiblit l'épaisseur et le contrôle de la teneur de l'élément d'alliage des électrodépôts CuZn.
 - La présence du chélate le plus stable $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2^{4-}$ favorise le rapprochement des potentiels de déposition du cuivre et du zinc.
 - L'électrodéposition des chélates avec des cinétiques d'électrodéposition rapides : Cu_2CitH_1 , CuCitH , $\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{2-}$, $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_1^{3-}$ agissent négativement sur le rapprochement des potentiels de déposition du cuivre et du zinc.
 - L'utilisation d'un rapport Cu/Cit > 1:10 agit négativement sur le rendement de déposition du cuivre en raison de l'augmentation de la viscosité de la solution.
 - Le bon choix d'un domaine du pH est indispensable pour éviter la formation des oxydes et des hydroxydes du cuivre et maintenir un bon aspect visuel pour les dépôts.
- La caractérisation d'un panel de dépôts d'alliage CuZn avec une teneur de zinc qui varie entre 33% et 45% est possible par voie spectroscopique (l'affinement de Rietveld des diffractogrammes DRX) et également par déconvolution des courbes d'oxydation potentiodynamique couplée à des analyses complémentaires par DRX. L'étude a montré que :
- Comme pour les laitons de fonderie, le panel des électrodépôts élaborés (régimes pulsé et continu) se caractérise d'une part par les mêmes structures cristallographiques prévues par le diagramme d'équilibre (les phases α et β'), et d'autre part par un changement de la structure cristalline de monphasée à biphasée à partir de 35% de zinc.
 - Les laitons électrodéposés sous régime continu possèdent des proportions de phases de β' inférieures à celles enregistrées pour les laitons de fonderie.
 - En optimisant les paramètres du courant pulsé, la vitesse d'électrodéposition du panel des revêtements de CuZn est améliorée au moins deux fois par rapport à celle enregistrée pour le régime continu.
 - Les dépôts élaborés sous régime pulsé offrent des propriétés et des performances semblables à celles du laiton de fonderie.

- L'utilisation du courant pulsé a induit un affinement des grains, d'où l'amélioration de l'aspect physique. Des différences ont été relevées également au niveau des orientations préférentielles.
- L'étude du comportement électrochimique et analytique des alliages CuZn α et $\alpha\beta'$, issus de la fonderie et de l'électrodéposition sous un régime continu, dans une solution de 3% NaCl, indiquent que :
 - Indépendamment de la méthode de fabrication du laiton, le processus de corrosion suit les mêmes étapes et le taux de dézincification est plus élevé dans le cas de CuZn $\alpha\beta'$.
 - Les couches protectrices des laitons de fonderie ont une composition plus riche au niveau des oxydes par rapport aux couches des revêtements CuZn électrodéposées. Dans les deux cas, la composition de la couche protectrice CuZn $\alpha\beta'$ est plus diversifiée que celle de CuZn α .

Cette étude a permis d'accroître les connaissances sur : l'élaboration par voie électrochimique des revêtements de CuZn dans un bain non cyanuré, les caractéristiques électrochimique et cristalline d'un panel d'électrodépôts avec une teneur de zinc qui varie entre 33% et 45%, et enfin le comportement des laitons α et $\alpha\beta'$ au niveau du mécanisme de corrosion et l'évolution des surfaces attaquées.

À l'issue de cette thèse, plusieurs perspectives de recherche pourraient être envisagées :

- Approfondissement de l'étude réalisée sur la formulation d'un électrolyte CuZn en ajoutant des additifs ou en faisant une tri-codéposition.
- Étude du comportement électrochimique des dépôts élaborés en régime pulsé dans un milieu corrosif.
- Industrialisation du bain de codéposition de CuZn.

Bibliographie

- [1] A. Dridi, L. Dhouibi, J.-Y. Hihn, E. M. Rezrazi, P. Berçot, and W. Sassi, "CuZn Electrodeposition in Cyanide-Free Electrolytes : Influence of Citrate / Metal ratio and pH on Simultaneous Copper and Zinc Reduction Kinetics and Alloy Composition Control," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 6, 2020.
- [2] C. Yang, Y. J. Zhao, L. M. Kang, D. D. Li, W. W. Zhang, and L. C. Zhang, "High-strength silicon brass manufactured by selective laser melting," *Mater. Lett.*, vol. 210, pp. 169–172, Jan. 2018.
- [3] P. De Vreese, A. Skoczylas, E. Matthijs, J. Fransaer, and K. Binnemans, "Electrodeposition of copper-zinc alloys from an ionic liquid-like choline acetate electrolyte," *Electrochim. Acta*, vol. 108, pp. 788–794, Oct. 2013.
- [4] H. K. Lee, H. Y. Lee, and J. M. Jeon, "Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 8, pp. 4711–4717, 2007.
- [5] E. Chassaing, "Alliages électrodéposés : Évolution de la technique | Techniques de l'Ingénieur," *Trait. des métaux*, vol. base docum, 2006.
- [6] C. Meudre, "Obtention de revêtements électrochimiques de bronze en milieu acide avec ajout d'additifs organique a base de gelatine," Université de Franche-Comté, 2015.
- [7] M. Matlosz, S. Magaino, and D. Landolt, "Impedance Analysis of a Model Mechanism for Acceptor-Limited Electropolishing," *undefined*, vol. 141, no. 2, pp. 410–418, Feb. 1994.
- [8] C. Ramírez and J. A. Calderón, "Study of the effect of Triethanolamine as a chelating agent in the simultaneous electrodeposition of copper and zinc from non-cyanide electrolytes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 765, pp. 132–139, Mar. 2016.
- [9] C. Rotty, "Étude de l'électropolissage d'alliages horlogers issus de fabrication

- additive en milieu aqueux et solvant non-conventionnel,” UTINAM, BESANCON, 2018.
- [10] M. G. Minciună, P. Vizureanu, D. C. Achiței, and R. Cimpoesu, “Corrosion behavior in saline medium for a Cu-Zn casting alloy,” in *Key Engineering Materials*, 2015, vol. 660, pp. 68–74.
- [11] S. S. Dhinwal, A. J. Shukla, S. Biswas, and D. K. Chouhan, “Evolution of microstructure and crystallographic texture in α - β Brass during equal channel angular pressing,” *Mater. Charact.*, vol. 163, no. January, p. 110270, 2020.
- [12] A. G. Tyurin and A. A. Shrainer, “Thermodynamics of chemical and electrochemical stability of brasses,” *Prot. Met.*, vol. 43, no. 3, pp. 291–297, May 2007.
- [13] A. Prasetyo, F. Reynaud, and H. Warlimont, “Omega phase in quenched β brass and its relation to elastic anomalies,” *Acta Metall.*, vol. 24, no. 11, pp. 1009–1016, Nov. 1976.
- [14] H. Okamoto and T. B. Massalski, “Thermodynamically Improbable Phase Diagrams,” *J. Phase Equilibria*, vol. 12, no. 2, 1991.
- [15] C. Berne, “Étude de la sensibilité à la corrosion sous contrainte de laitons biphasés : Conception d’un test accéléré d’évaluation de la sensibilité à la corrosion sous contrainte de composants de robinetterie gaz,” Institut National Polytechnique de Toulouse, 2015.
- [16] G. V. Raynor, “Equilibrium Diagrams of Alloys,” *Nature*, vol. 154, no. 3922, pp. 821–821, Dec. 1944.
- [17] C. Rotty, A. Mandroyan, M. L. Doche, and J.-Y. Hihn, “Electropolishing of CuZn brasses and 316L stainless steels: Influence of alloy composition or preparation process (ALM vs. standard method),” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 307, pp. 125–135, 2016.
- [18] D. Arnaud, J. Barebery, R. Biais, B. Fargette, and P. Naudot, “Propriétés du cuivre et de ses alliages,” *Tech. l’Ingénieur*, pp. 1–50, Apr. 1985.

- [19] Christian Buron, "Contribution à l'étude de certains types de transformations structurales da... - Google Books," Besançon, 1977.
- [20] M. Stukey, "Fonderie et moulage des alliages de cuivre," *Tech. l'Ingénieur*, vol. 16, no. 1, pp. 1–72, Sep. 2018.
- [21] M. Kowalski and P. J. Spencer, "Thermodynamic reevaluation of the Cu-Zn system," *J. Phase Equilibria*, vol. 14, no. 4, 1993.
- [22] C. Huang, "Réalisation et caractérisation des revêtements à base de laiton," Université Bourgogne Franche-Comté, Jan. 2018.
- [23] B. Assouli, "Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin," Lyon, INSA, 2002.
- [24] J. C. Ballesteros, L. M. Torres-Martínez, I. Juárez-Ramírez, G. Trejo, and Y. Meas, "Study of the electrochemical co-reduction of Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from an alkaline non-cyanide solution containing glycine," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 727, pp. 104–112, Aug. 2014.
- [25] T. Watanabe, *Nano Plating - Microstructure Formation Theory of Plated Films and a Database of Plated Films*. Elsevier, 2004.
- [26] N. Shakibi Nia, "Relations état métallurgique-propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructurés," 2016.
- [27] F. C. Campbell, "Phase Diagrams," in *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*, ASM International, 2008, pp. 75–93.
- [28] F. Batiste, "Etude multi-échelle des mécanismes d'élaboration de revêtements d'alliage zinc-nickel à base d'électrolytes alcalins : germination, complexation et structures cristallines," 2016.
- [29] A. Nevers, "Effets des ultrasons sur l'élaboration de revêtements électrolytiques d'argent et d'argent-étain : nucléation, croissance et structures cristallines," Université de Bourgogne Franche-Comté, 2017.

- [30] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*. New York: Academic Press, 1963.
- [31] P. A. Gay, P. Berçot, and J. Pagetti, "Electrodeposition and characterisation of Ag-ZrO₂ electroplated coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 140, no. 2, pp. 147–154, May 2001.
- [32] C. Meudre, L. Ricq, J.-Y. Hihn, V. Moutarlier, A. Monnin, and O. Heintz, "Adsorption of gelatin during electrodeposition of copper and tin–copper alloys from acid sulfate electrolyte," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 252, pp. 93–101, Aug. 2014.
- [33] J. Y. Park, Y. M. Kim, and Y. H. Kim, "Effect of Zn concentration on the interfacial reactions between Sn–3.0Ag–0.5Cu solder and electroplated Cu–xZn wetting layers (x 5 0–43 wt%)," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 6, pp. 5916–5924, 2016.
- [34] A. Yavuz, M. Y. Hacıbrahimoğlu, and M. Bedir, "Passivation of Cu–Zn alloy on low carbon steel electrodeposited from a pyrophosphate medium," *Mater. Res. Express*, vol. 5, no. 1, p. 016401, Jan. 2018.
- [35] K. S. Barros, J. A. S. Tenório, and D. C. R. Espinosa, "Evaluation of the occurrence of fouling and scaling on the membrane HDX 200 for the treatment of the effluent of brass electrodeposition with EDTA as complexing agent," in *Minerals, Metals and Materials Series*, 2018, vol. Part F6, pp. 395–404.
- [36] M. R. H. de Almeida, E. P. Barbano, M. F. de Carvalho, P. C. Tulio, and I. A. Carlos, "Copper–zinc electrodeposition in alkaline-sorbitol medium: Electrochemical studies and structural, morphological and chemical composition characterization," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 333, pp. 13–22, Apr. 2015.
- [37] M. F. de Carvalho and I. A. Carlos, "Microstructural characterization of Cu–Sn–Zn electrodeposits produced potentiostatically from acid baths based on trisodium nitrilotriacetic," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 823, pp. 737–746, Aug. 2018.
- [38] H. Li and S. Yu, "Fabrication and theoretical explanation of the superhydrophobic CuZn coating with dandelion-like CuO microstructure," *J. Alloys Compd.*, vol. 691,

- pp. 195–205, Jan. 2017.
- [39] İ. H. Karahan and R. Özdemir, "Effect of Cu concentration on the formation of Cu_{1-x}Zn_x shape memory alloy thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 318, pp. 100–104, Nov. 2014.
- [40] S. Sobeal *et al.*, "The complexation of aqueous metal ions relevant to biological applications. 2. Reactions of copper(II) citrate and copper(II) succinate with selected amino acids," *Chem. Speciat. Bioavailab.*, vol. 22, no. 2, pp. 109–114, 2010.
- [41] Y. Guan and X. Peng, "A novel electrodeposited Cu–Zn–Bi film with increased corrosion resistance in a 0.05 M K₂SO₄ solution," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 2, pp. 822–826, Nov. 2011.
- [42] R. Juškeenas, V. Karpavičiene, V. Pakštas, A. Selskis, and V. Kapočius, "Electrochemical and XRD studies of Cu-Zn coatings electrodeposited in solution with d-mannitol," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 602, no. 2, pp. 237–244, Apr. 2007.
- [43] P. De Vreese, A. Skoczylas, E. Matthijs, J. Fransaer, and K. Binnemans, "Electrochimica Acta Electrodeposition of copper – zinc alloys from an ionic liquid-like choline acetate electrolyte," *Electrochim. Acta*, vol. 108, pp. 788–794, 2013.
- [44] M. A. M. Ibrahim and R. S. Bakdash, "New Cyanide-Free Ammonia Bath for Brass Alloy Coatings on Steel Substrate by Electrodeposition," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, no. 9, pp. 9666–9677, 2015.
- [45] X. Xie *et al.*, "Electrodeposition behavior and characterization of copper–zinc alloy in deep eutectic solvent," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 47, no. 6, pp. 679–689, Jun. 2017.
- [46] A. R. Despić, V. Marinović, and V. D. Jović, "Kinetics of deposition and dissolution of brass from the pyrophosphate—oxalate bath," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 339, no. 1–2, pp. 473–488, Nov. 1992.
- [47] C. Ramírez and J. A. Calderón, "Study of the effect of Triethanolamine as a chelating agent in the simultaneous electrodeposition of copper and zinc from

- non-cyanide electrolytes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 765, pp. 132–139, 2016.
- [48] A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, and G. Stalnionis, "Kinetics of zinc and copper reduction in gluconate-sulfate solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 94, pp. 307–313, 2013.
- [49] T. Vagramyan, J. S. L. Leach, and J. R. Moon, "On the problems of electrodepositing brass from non-cyanide electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 24, no. 2, pp. 231–236, Feb. 1979.
- [50] Y. Fujiwara and H. Enomoto, "Characterization of Cu-Zn alloy deposits from glucoheptonate baths," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 35, no. 1–2, pp. 113–124, Oct. 1988.
- [51] A. Kitada, K. Yanase, T. Ichii, H. Sugimura, and K. Murase, "Potentiostatic Cu-Zn Alloying for Polymer Metallization Using Medium-Low Temperature Ionic Liquid Baths," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 9, pp. D417–D421, Jul. 2013.
- [52] I. A. Carlos and M. R. H. De Almeida, "Study of the influence of the polyalcohol sorbitol on the electrodeposition of copper-zinc films from a non-cyanide bath," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 562, no. 2, pp. 153–159, 2004.
- [53] V. Karpavic, V. Paks, A. Selskis, and V. Kapoc, "Electrochemical and XRD studies of Cu – Zn coatings electrodeposited in solution with D -mannitol," vol. 602, pp. 237–244, 2007.
- [54] R. Özdemir, İ. H. Karahan, and O. Karabulut, "A Study on the Electrodeposited Cu-Zn Alloy Thin Films," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 11, pp. 5609–5617, 2016.
- [55] F. B. A. Ferreira, F. L. G. Silva, A. S. Luna, D. C. B. Lago, and L. F. Senna, "Response surface modeling and optimization to study the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu-Zn alloys in citrate medium," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 37, no. 4, pp. 473–481, Mar. 2007.
- [56] E. Chassaing, K. Vu Quang, and R. Wiart, "Kinetics of copper electrodeposition in citrate electrolytes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 16, no. 4, pp. 591–604, Jul. 1986.

- [57] F. H. Assaf, S. S. Abd El Rehim, A. S. Mohamed, and A. M. Zaky, "Electroplating of brass from citrate-based alloy baths," *Indian J. Chem. Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. 147–152, 1995.
- [58] F. L. G. Silva, D. C. B. do Lago, E. D'Elia, and L. F. Senna, "Electrodeposition of Cu–Zn alloy coatings from citrate baths containing benzotriazole and cysteine as additives," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 40, no. 11, pp. 2013–2022, Nov. 2010.
- [59] J. R. Garcia, D. C. B. do Lago, F. L. G. Silva, E. D'Elia, A. S. Luna, and L. F. de Senna, "Statistic evaluation of cysteine and allyl alcohol as additives for Cu-Zn coatings from citrate baths," *Mater. Res.*, vol. 16, no. 2, pp. 392–403, Dec. 2012.
- [60] R. Özdemir and I. H. Karahan, "Electrodeposition and properties of Zn, Cu, and Cu_{1-x}Zn_x thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 318, pp. 314–318, 2014.
- [61] G. Tsursumia *et al.*, "Electrodeposition and Characterization of Mn-Cu- Zn Alloys for Corrosion Protection Coating Electrodeposition and Characterization of Mn-Cu-Zn Alloys for Corrosion Protection Coating," *World Multidiscip. Earth Sci. Symp. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 95, 2017.
- [62] S. Shin, C. Park, C. Kim, Y. Kim, S. Park, and J. H. Lee, "Cyclic voltammetry studies of copper, tin and zinc electrodeposition in a citrate complex system for CZTS solar cell application," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 16, no. 2, pp. 207–210, Feb. 2016.
- [63] K. V Gurav *et al.*, "Applied Surface Science Pulsed electrodeposition of Cu₂ZnSnS₄ thin films : Effect of pulse potentials," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 334, pp. 192–196, 2015.
- [64] N. Ben Seddik *et al.*, "Highlighting performances of lanthanum-intercalated stevensite and the commercially available triphosphate aluminium (TPA) as anticorrosive pigments for brass in 3 % NaCl solution: Electrochemical and morphological study," *Prog. Org. Coatings*, vol. 147, p. 105837, Oct. 2020.
- [65] B. G. Ateya, F. M. Al Kharafi, and I. M. Ghayad, "Dezincification of brass in hot, concentrated salt water," *Corrosion*, vol. 65, no. 7, pp. 419–426, 2009.
- [66] R. M. El-Sherif, K. M. Ismail, and W. A. Badawy, "Effect of Zn and Pb as alloying elements on the electrochemical behavior of brass in NaCl solutions," *Electrochim.*

- Acta*, vol. 49, no. 28, pp. 5139–5150, 2004.
- [67] M. Galai *et al.*, “ α -Brass and ($\alpha + \beta$) Brass Degradation Processes in Azrou Soil Medium Used in Plumbing Devices,” *J. Bio- Tribo-Corrosion*, vol. 3, no. 3, pp. 5–15, 2017.
- [68] A. Davoodi, S. Honarbakhsh, and G. A. Farzi, “Evaluation of corrosion resistance of polypyrrole/functionalized multi-walled carbon nanotubes composite coatings on 60Cu-40Zn brass alloy,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 88, pp. 106–115, Nov. 2015.
- [69] S. Kumar, T. S. N. S. Narayanan, A. Manimaran, and M. S. Kumar, “Effect of lead content on the dezincification behaviour of leaded brass in neutral and acidified 3.5% NaCl solution,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 106, no. 1, pp. 134–141, 2007.
- [70] G. A. El-Mahdy, “Electrochemical impedance study on brass corrosion in NaCl and (NH₄)₂SO₄ solutions during cyclic wet-dry conditions,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 35, no. 3, pp. 347–353, 2005.
- [71] M. Galai *et al.*, “Moisture content and chloride ion effect on the corrosion behavior of fitting brass (gate valves) used as a connection of PVC’s conduits in aggressive sandy soil,” *Chem. Data Collect.*, vol. 19, p. 100171, Feb. 2019.
- [72] S. A. Pauline, S. Sahila, C. Gopalakrishnan, S. Nanjundan, and N. Rajendran, “Synthesis, characterization and corrosion protection property of terpolymers derived from poly(MAn-co-MMA) containing benzimidazole derivative as pendant group,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 72, no. 3, pp. 443–452, Nov. 2011.
- [73] M. Finšgar, “Electrochemical, 3D topography, XPS, and ToF-SIMS analyses of 4-methyl-2-phenylimidazole as a corrosion inhibitor for brass,” *Corros. Sci.*, no. March, p. 108632, 2020.
- [74] A. Chraka *et al.*, “Aging time effect of Ammi visnaga (L.) lam essential oil on the chemical composition and corrosion inhibition of brass in 3% NaCl medium. Experimental and theoretical studies,” in *Materials Today: Proceedings*, 2020, vol. 22, pp. 83–88.
- [75] D. Chebabe *et al.*, “Corrosion Inhibition of Brass in 3% NaCl Solution by

- Electrosynthesized Poly 4-amino-3-méthyl-1,2,4-triazole-5-thione," *Anal. Bioanal. Chem. Res.*, vol. 7, no. 3, pp. 389–401, Jul. 2020.
- [76] M. B. Radovanović, Ž. Z. Tasić, M. B. P. Mihajlović, A. T. Simonović, and M. M. Antonijević, "Electrochemical and DFT studies of brass corrosion inhibition in 3% NaCl in the presence of environmentally friendly compounds," *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–16, Dec. 2019.
- [77] A. Dridi, L. Dhouibi, J.-Y. Hihn, P. Bercot, W. Sassi, and E. Rezrazi, "Comparison of Electrochemical Behavior in a 3 % NaCl of Cast or Elaborated Electrochemically CuZn α and β' ," *ECS Meet. Abstr.*, vol. MA2021-02, no. 8, p. 545, Oct. 2021.
- [78] A. Dridi *et al.*, "Analytical Study of CuZn 30 and CuZn 39 Brass Surfaces in 3% NaCl Solution Under Polarization," *Chem. Africa*, vol. 3, no. 3, pp. 735–747, 2020.
- [79] L. Burzyńska, "Comparison of the spontaneous and anodic processes during dissolution of brass," *Corros. Sci.*, vol. 43, no. 6, pp. 1053–1069, Jun. 2001.
- [80] H. W. Pickering and C. Wagner, "Electrolytic Dissolution of Binary Alloys Containing a Noble Metal," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, no. 7, p. 698, 1967.
- [81] H. Q. Fan, D. D. Shi, M. M. Ding, M. C. Li, Y. F. Cheng, and Q. Li, "Preparation of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane film on brass and its corrosion resistance in natural seawater," *Prog. Org. Coatings*, vol. 138, p. 105392, Jan. 2020.
- [82] C. Berne, E. Andrieu, J. Reby, J.-M. Sobrino, and C. Blanc, "The Electrochemical Behavior of α, β' -Brass in Basic NaNO₃ Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 12, pp. C648–C656, Aug. 2015.
- [83] I. K. Marshakov, "Corrosion resistance and dezincing of brasses," *Prot. Met.*, vol. 41, no. 3, pp. 205–210, May 2005.
- [84] N. Ben Seddik *et al.*, "Calcite, the main corrosion inhibitor contained in the raw clay (Rhassoul) of brass in 3% NaCl medium.," *Mediterr. J. Chem.*, vol. 9, no. 3, p. 236, 2019.
- [85] M. Benmessaoud *et al.*, "Inhibition effect of aminotriazole derivative on the

- corrosion of Cu-40Zn alloy in 3%NaCl solution in presence of Sulphide ions," *Der Pharma Chem.*, vol. 8, no. 4, pp. 122–132, 2016.
- [86] K. Amini and F. Gharavi, "Corrosion behavior of dissimilar copper/brass joints welded by friction stir lap welding in alkaline solution," *J. Cent. South Univ.*, vol. 26, no. 6, pp. 1573–1581, Jun. 2019.
- [87] M. M. Antonijevic, S. M. Milic, M. B. Radovanovic, M. B. Petrovic, and A. T. Stamenkovic, "Influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of brass in presence of benzotriazole," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 4, no. 12, pp. 1719–1734, 2009.
- [88] K. M. Ismail, "Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 28, pp. 7811–7819, Nov. 2007.
- [89] L. Tian, X. Zhong, W. Hu, B. Liu, and Y. Li, "Fabrication of cubic PtCu nanocages and their enhanced electrocatalytic activity towards hydrogen peroxide," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–5, 2014.
- [90] C. Hu, Y. Xi, H. Liu, and Z. L. Wang, "Composite-hydroxide-mediated approach as a general methodology for synthesizing nanostructures," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 7, pp. 858–868, 2009.
- [91] S. Yang, G. Li, D. Wang, Z. Qiao, and L. Qu, "Synthesis of nanoneedle-like copper oxide on N-doped reduced graphene oxide: A three-dimensional hybrid for nonenzymatic glucose sensor," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 238, pp. 588–595, Jan. 2017.
- [92] F. Zucchi, G. Trabanelli, M. Fonsati, and A. Giusti, "Influence of P, As and Sb on the susceptibility to SCC of α - β' brasses," *Mater. Corros. - Werkstoffe und Korrosion*, vol. 49, no. 12, pp. 864–869, Dec. 1998.
- [93] N. Hermant and È. Ò. Đ. Áñ, "Conception et réalisation de microdispositifs électrochimiques, pour l'analyse de l'activité bioénergétique de mitochondries isolées, dans le cadre de la mise au point de traitements innovants des leucémies

- aiguës myéloïdes,” Université de Toulouse, 2016.
- [94] G. W. Walter Nohse; Joseph Heyes, *L'Utilisation de la cellule de Hull pour les contrôles et la recherche dans les bains d'électrolyse*. 1969.
- [95] L. Baissac, “Compréhension des mécanismes d'élaboration de revêtements de zinc électrolytiques composites (nano et microparticules) pour la protection vis-à-vis de la corrosion de l'acier et les propriétés d'adhésion,” Université Bourgogne Franche-Comté, 2019.
- [96] A. Dridi, L. Dhouibi, J.-Y. Hihn, P. Bercot, E.-M. Rezrazi, and W. Sassi, “Influence of Pulse Parameters on a b CuZn Alloys Electrodeposited Coatings,” *ECS Meet. Abstr.*, vol. MA2019-02, no. 21, p. 1052, Sep. 2019.
- [97] A. Dridi, “Étude de l'interaction corrosion entartrage de l'acier au carbone dans des eaux synthétisées,” TUNIS, 2014.
- [98] O. Dračka, “Theory of current elimination in linear scan voltammetry,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 402, no. 1–2, pp. 19–28, Feb. 1996.
- [99] S. V. Romanenko, A. G. Stromberg, E. V. Selivanova, and E. S. Romanenko, “Resolution of the overlapping peaks in the case of linear sweep anodic stripping voltammetry via curve fitting,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 73, no. 1, pp. 7–13, Sep. 2004.
- [100] I. Kharmachi, “Elaboration électrochimique des revêtements composites Ni-Co sur l'acier au carbone et étude des propriétés physico-chimique et anticorrosives,” Besançon, 2016.
- [101] J.-J. Samueli, “La découverte des rayons X par Röntgen,” *Über eine neue Art von Strahlen*, vol. 1, no. 1, pp. 1–10, Feb. 1895.
- [102] S. A. Speakman, “Fundamentals of Rietveld Refinement I . XRD Pattern Calculation and Refinement Parameters,” in *Massachusetts Inst. Technol*, 2010, pp. 1–54.
- [103] E. Nagy, F. Kristály, and V. Mertinger, “Application of Rietveld refinement in orientated material structures,” in *IOP Conference Series: Materials Science and*

- Engineering*, 2020, vol. 903, no. 1, p. 012028.
- [104] O. Engler and V. Randle, *Introduction to Texture Analysis: Macrotecture, Microtexture, and Orientation Mapping*. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- [105] T. Alexandre Bois-Brochu, "Effets de la texture cristallographique sur les propriétés mécaniques statiques de l'alliage aéronautique al-li 2099.," Université Laval, 2017.
- [106] R. J. Rioja, "Fabrication methods to manufacture isotropic Al-Li alloys and products for space and aerospace applications," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 257, no. 1, pp. 100–107, Nov. 1998.
- [107] C. Savall, A. Godon, J. Creus, and X. Feugas, "Influence of deposition parameters on microstructure and contamination of electrodeposited nickel coatings from additive-free sulphamate bath," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 21, pp. 4394–4402, Jun. 2012.
- [108] O. Thomas and C. Burgess, *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*. Rennes and Durham: Elsevier, 2017.
- [109] R. Koplík, *Advanced strategies in food analysis Ultraviolet*, Theoretica. Czech Republic: Willey Blackwell, 2015.
- [110] T. Ichinokawa, Y. Miyazaki, and Y. Koga, "SCANNING TUNNELING MICROSCOPE COMBINED WITH SCANNING ELECTRON MICROSCOPE.," *Ultramicroscopy*, vol. 23, no. 1, pp. 79–82, 1987.
- [111] J. Malherbe, P. Chapon, H. Martinez, S. Mazan, F. Niveau, and O. F. Donard, "La Spectroscopie de Décharge Luminescente (SDL) à détection optique comme technique de spéciation du solide : Potentiel et limitations.," *Spectra Anal. La Rev. Sci. Dactualite Sur Les Tech. Linst*, vol. 36, no. 258, p. 20, 2007.
- [112] G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T. R. Albrecht, and C. F. Quate, "Atomic resolution with atomic force microscope," *EPL*, vol. 3, no. 12, pp. 1281–1286, Jun. 1987.
- [113] B. Poyet, "Conception d' un microscope à force atomique métrologique To cite this

- version,” Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 2013.
- [114] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993.
- [115] Francis Dabosi, *Corrosion localisée*, Les éditions de phy..., vol. 1. les Ulis Cedex, France, 1994.
- [116] S. L. Campbell, J.-P. Chancelier, and R. Nikoukhah, *Modeling and Simulation in Scilab*. Springer, New York, NY, 2010.
- [117] P. G. Daniele *et al.*, “Mixed metal complexes in solution . Thermodynamic and spectrophotometric study of copper (II) -citrate heterobinuclear complexes with nickel (II), zinc (II) or cadmium (II) in aqueous solution,” *Transit. Met. Chem.*, vol. 91, no. 13, pp. 87–91, 1988.
- [118] Élisabeth CHASSAING, “Alliages électrodéposés,” *Tech. d’ingénieurs*, vol. 2, no. 1620, pp. 1–21, Sep. 2006.
- [119] F. I. Lizama-Tzec, L. Canché-Canul, and G. Oskam, “Electrodeposition of copper into trenches from a citrate plating bath,” *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 25, pp. 9391–9396, 2011.
- [120] Koplík R., *Advanced strategies in food analysis* Title, Theoretica. Czech Republic: Willey Blackwell, 2015.
- [121] S. Rode, C. Henninot, and M. Matlosz, “Complexation Chemistry in Nickel and Copper-Nickel Alloy Plating from Citrate Baths,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 4, p. C248, 2005.
- [122] A. C. Bertoli *et al.*, “Structural determination of Cu and Fe–Citrate complexes: theoretical investigation and analysis by ESI-MS,” *J. Inorg. Biochem.*, vol. 144, pp. 31–37, Mar. 2015.
- [123] J. Zheng *et al.*, “Reaction mechanisms of copper electrodeposition from 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) solution on glassy carbon,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 224, pp. 18–27, Oct. 2017.

- [124] C. Montella, "Further investigation of the equivalence of staircase and linear scan voltammograms. III-Averaged-current staircase voltammetry applied to electrochemical reactions involving adsorbed species," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 808, pp. 348–361, Jan. 2018.
- [125] J. Q. Ni, K. Q. Han, M. H. Yu, and C. Y. Zhang, "Effect of sodium citrate on electrochemical behaviour of copper in acid bath," *Mater. Sci. Forum*, vol. 913, no. Cv, pp. 445–450, 2018.
- [126] J. Ni, K. Han, M. Yu, and C. Zhang, "The influence of sodium citrate and potassium sodium tartrate compound additives on copper electrodeposition," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 12, no. 7, pp. 6874–6884, 2017.
- [127] T. Ishizaki, T. Ohtomo, Y. Sakamoto, and A. Fuwa, "Effect of pH on the Electrodeposition of ZnTe Film from a Citric Acid Solution," *Mater. Trans.*, vol. 45, no. 2, pp. 277–280, 2004.
- [128] B. beversko. and I.Puigdomenech, "Revised Pourbaix Diagrams for Copper at 25 to 300°C," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 10, Oct. 1997 *Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 1, p. 5, 1967.
- [129] A. Dridi, L. Dhouibi, J.-Y. Hihn, P. Bercot, E.-M. Rezrazi, and W. Sassi, "Electrochemical Behavior of Citrate Cu-Zn Electrolytes for Copper Alloys Electrodeposition," *ECS Meet. Abstr.*, vol. MA2019-02, no. 54, p. 2339, Sep. 2019.
- [130] B. Fedi, M. P. Gigandet, J.-Y. Hihn, and S. Mierzejewski, "Structure determination of electrodeposited zinc-nickel alloys: thermal stability and quantification using XRD and potentiodynamic dissolution," *Electrochim. Acta*, vol. 215, pp. 652–666, 2016.
- [131] M. R. H. De Almeida, E. P. Barbano, M. F. De Carvalho, P. C. Tulio, and I. A. Carlos, "Copper-zinc electrodeposition in alkaline-sorbitol medium: Electrochemical studies and structural, morphological and chemical composition characterization," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 333, pp. 13–22, 2015.
- [132] R. Ghasemi and Z. Valefi, "Electrodeposition of rhenium-base layer as a diffusion barrier between the NiCoCrAlY coating and a Ni-based superalloy," *J. Alloys*

- Compd.*, vol. 732, pp. 470–485, Jan. 2018.
- [133] A. Dridi, L. Dhouibi, J.-Y. Hihn, P. Bercot, E.-M. Rezrazi, and W. Sassi, “Influence of Pulsed Current on Electrodeposited CuZn Alloys Structures and Thermal Stability,” *ECS Meet. Abstr.*, vol. MA2021-02, no. 25, p. 798, Oct. 2021.
- [134] L. Yohai, M. Vázquez, and M. B. Valcarce, “Brass corrosion in tap water distribution systems inhibited by phosphate ions,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 3, pp. 1130–1136, Mar. 2011.
- [135] N. Cao *et al.*, “Preparation of mussel-inspired perfluorinated polydopamine film on brass substrates: Superhydrophobic and anti-corrosion application,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 125, pp. 109–118, Dec. 2018.
- [136] H. Q. Fan, D. H. Xia, M. C. Li, and Q. Li, “Self-assembled (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane film modified with La₂O₃ nanoparticles for brass corrosion protection in NaCl solution,” *J. Alloys Compd.*, vol. 702, pp. 60–67, 2017.
- [137] Y. Hoshi, M. Itagaki, K. Tabei, and I. Shitanda, “Anodic dissolution of brass and dezincing-resistant brass investigated using channel flow double electrode,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 19, no. 12, pp. 3551–3557, Apr. 2015.
- [138] H. Sugawara and H. Ebiko, “Dezincification of brass,” *Corros. Sci.*, vol. 7, no. 8, pp. 513–523, Jan. 1967.
- [139] M. B. Valcarce, S. R. de Sánchez, and M. Vázquez, “Brass dezincification in a tap water bacterial suspension,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 18, pp. 3736–3742, May 2006.
- [140] L. Yohai, W. H. Schreiner, M. Vázquez, and M. B. Valcarce, “Surface characterization of copper, zinc and brass in contact with tap water inhibited with phosphate ions,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 23, pp. 10089–10095, Sep. 2011.
- [141] S. L. Chi-Ucán *et al.*, “Inhibition effect of glycerol on the corrosion of copper in NaCl solutions at different pH values,” *J. Chem.*, vol. 2014, no. Figure 1, pp. 1–11, 2014.

- [142] S. Song and Z. Chen, "Initial corrosion of pure zinc under NaCl electrolyte droplet using a Zn-Pt-Pt three-electrode system," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, no. 5, pp. 6851–6863, 2013.
- [143] R. Ravichandran and N. Rajendran, "Influence of benzotriazole derivatives on the dezincification of 65-35 brass in sodium chloride," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 239, no. 2, pp. 182–192, Jan. 2005.
- [144] K. A. Natarajan, "Principles of Corrosion Processes," Springer, Cham, 2020, pp. 27–82.
- [145] S. Selvaraj, S. Ponmariappan, M. Natesan, and N. Palaniswamy, "Dezincification of Brass and its Control Overview," *Corros. Rev.*, vol. 21, no. 1, pp. 41–74, 2003.
- [146] H. Chen, Z. Qin, M. He, Y. Liu, and Z. Wu, "Application of Electrochemical Atomic Force Microscopy (EC-AFM) in the Corrosion Study of Metallic Materials," *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 3, p. 668, Feb. 2020.
- [147] W. J. Stepniowski *et al.*, "Nanorods grown by copper anodizing in sodium carbonate," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 857, p. 113628, Jan. 2020.
- [148] C. Rajani, V. Anuradha, and Y. Sunandamma, "Copper Oxide/Hydroxide Nanomaterial Synthesized from Simple Copper Salt," *Int. J. Nanosci.*, Feb. 2020.
- [149] N. K. Allam and C. A. Grimes, "Electrochemical fabrication of complex copper oxide nanoarchitectures via copper anodization in aqueous and non-aqueous electrolytes," *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 12, pp. 1949–1955, Jun. 2011.
- [150] W. J. Stepniowski and W. Z. Misiolak, "Nanostructured anodic films grown on copper: a review of fabrication techniques and applications," in *Nanostructured Anodic Metal Oxides*, Elsevier, 2020, pp. 415–452.
- [151] Y. Zeng, Z. Qin, Q. Hua, Y. L. Min, and Q. Xu, "Sheet-like superhydrophobic surfaces fabricated on copper as a barrier to corrosion in a simulated marine system," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 362, pp. 62–71, Mar. 2019.
- [152] M. E. Aguirre, R. Zhou, A. J. Eugene, M. I. Guzman, and M. A. Grela, "Cu₂O/TiO₂

- heterostructures for CO₂ reduction through a direct Z-scheme: Protecting Cu₂O from photocorrosion," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 217, pp. 485–493, 2017.
- [153] T. S. Rodrigues, A. G. M. da Silva, L. C. de Oliveira, A. M. da Silva, R. R. Teixeira, and P. H. C. Camargo, "Cu₂O spheres as an efficient source of catalytic Cu(I) species for performing azide-alkyne click reactions," *Tetrahedron Lett.*, vol. 58, no. 6, pp. 590–595, Feb. 2017.
- [154] A.-K. J. Al-Bermany, B. Y. Kadem, and L. F. Naser, "Enhancement Mechanical Properties of Barium Chloride by Adding Copper Chloride using Ultrasonic Technique," *Adv. Phys. Theor. Appl.*, vol. 20, no. December 2016, pp. 2225–638, 2013.
- [155] Z. Zhou, X. Liu, Y. Hu, Z. Liao, S. Cheng, and M. Xu, "An efficient sorbent based on CuCl₂ loaded CeO₂-ZrO₂ for elemental mercury removal from chlorine-free flue gas," *Fuel*, vol. 216, pp. 356–363, Mar. 2018.
- [156] D. He, G. Wang, G. Liu, J. Bai, H. Suo, and C. Zhao, "Facile route to achieve mesoporous Cu(OH)₂ nanorods on copper foam for high-performance supercapacitor electrode," *J. Alloys Compd.*, vol. 699, pp. 706–712, Mar. 2017.
- [157] Y. H. Won and L. A. Stanciu, "Cu₂O and Au/Cu₂O particles: Surface properties and applications in glucose sensing," *Sensors (Switzerland)*, vol. 12, no. 10, pp. 13019–13033, Oct. 2012.
- [158] Y. Sui *et al.*, "Synthesis of Cu₂O nanoframes and nanocages by selective oxidative etching at room temperature," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 25, pp. 4282–4285, 2010.

Annexe 1 : Scripts Scilab des calculs de concentration d'équilibre des chélates de cuivre/citrate en fonction du pH

Ce premier scripte a été utilisé afin de permettre l'estimation de la concentration d'équilibre des chélates de cuivre/citrate en fonction du pH, ainsi que les traçages des courbes ainsi trouvées.

```
// Constantes
Ka1 = 10**-2.92
Ka2 = 10**-4.34
Ka3 = 10**-5.69
B1 = 10**4.92
B2 = 10**9.55
B3 = 10**14.43
B4 = 10**10.85
B5 = 10**5.87

// Les différentes molécules
Molecules = tlist(["listtype","p","q","r","B","concentrations","name"], [], [], [], [], [])
Molecules.p(1) = 2; Molecules.q(1) = 1; Molecules.r(1) = -1; Molecules.B(1) = B1; //
Cu2CitH-1
Molecules.p(2) = 1; Molecules.q(2) = 1; Molecules.r(2) = 1; Molecules.B(2) = B2; //
CuCitH
Molecules.p(3) = 2; Molecules.q(3) = 2; Molecules.r(3) = 0; Molecules.B(3) = B3; //
Cu2Cit2
Molecules.p(4) = 2; Molecules.q(4) = 2; Molecules.r(4) = -1; Molecules.B(4) = B4; //
Cu2Cit2H-1
Molecules.p(5) = 2; Molecules.q(5) = 2; Molecules.r(5) = -2; Molecules.B(5) = B5; //
Cu2CitH-2

// Concentrations totales
KCu = 0.02
KPH = 5.5
KCit = 0.:0.000001:0.001

pH = KPH

// Calcul de [cit^3-] libre
function cit=cit_libre(ccit, pH)
    cit = ccit / (1 + (10**(-pH)) / Ka3 + (10**(-2*pH)) / (Ka3*Ka2))
endfunction

// Calcul de [cu^2+] libre
function cu=cu_libre(ccit, pH)
    cit = cit_libre(ccit, pH)
    cu = KCu / (1 + B1 * cit * (10**pH) + B2 * cit * (10**(-pH)) + B3 * (cit**2) + B4 *
(cit**2) * 10**pH + B5*(cit**2)*(10**(2*pH)))
endfunction

// Calcul d'une concentration pour la molécule numéro "mol"
```

```
function c=concentration(mol, ccit, pH)
// c = Molecules.B(mol) * (cu_libre(pH)**Molecules.p(mol)) *
(cit_libre(pH)**Molecules.q(mol)) * (10**(-Molecules.r(mol) * pH))
  c = Molecules.B(mol) * (cu_libre(ccit, pH)) * (cit_libre(ccit, pH)**Molecules.q(mol)) *
(10**(-Molecules.r(mol) * pH))
endfunction

// Calcul d'une chaine de caractère pour une espèce
function s=especeStr(espèce, count, latex)
  if (count == 0) then
    s = ""
  elseif (count == 1)
    s = espèce
  elseif latex
    s = espèce + "_{" + string(count) + "}"
  else
    s = espèce + string(count)
  end
endfunction

// Calcul d'une chaine de caractère pour un exposent
function e=exposentStr(mol, latex)
  count = 2 * Molecules.p(mol) - 3 * Molecules.q(mol) + Molecules.r(mol)
  if count == 0 then
    e = ""
  elseif latex
    if (count < 0) then
      e = "^{" + string(abs(count)) + "-}"
    elseif (count > 0)
      e = "^{" + string(count) + "}"
    end
  else
    if (count < 0) then
      e = "(" + string(abs(count)) + "-)"
    elseif (count > 0)
      e = "(" + string(count) + ")"
    end
  end
endfunction

function s=moleculeStr(mol, latex)
  if latex then
    s = sprintf("${%s%s%s}%s$\n", especeStr("Cu", Molecules.p(m), latex),
especeStr("Cit", Molecules.q(m), latex), especeStr("H", Molecules.r(m), latex),
exposentStr(m, latex))
  else
    s = sprintf("%s%s%s%s\n", especeStr("Cu", Molecules.p(m), latex),
especeStr("Cit", Molecules.q(m), latex), especeStr("H", Molecules.r(m), latex),
exposentStr(m, latex))
  end
endfunction
```

```
mprintf('Nombre de molécules: %d:\n', length(Molecules.p))
for m=1:length(Molecules.p)
    mprintf(" - molécules(%d): p=%d, q=%d, r=%d <=> %s\n", m, Molecules.p(m),
Molecules.q(m), Molecules.r(m), moleculeStr(m, %F))
end

// calcul des concentrations

Molecules.concentrations = resize matrix(Molecules.concentrations,
length(Molecules.p(1)), length(KCit))

// Fichier de sortie pour "spreadsheet" t = now()
[Y,M,D,H,MI,S]=datevec(now())
csv_fd = mopen("./CitBathParCit_" + string(KPH) + "_" + string(KCu) + ".csv", "w")
// entête
mfprintf(csv_fd, ""Cit"";)
for m=1:length(Molecules.p)
    mfprintf(csv_fd, ""%s"";', moleculeStr(m, %F))
    Molecules.name(m) = moleculeStr(m, %T)
end
mfprintf(csv_fd, ""cu-libre"";""cu-restant"";""cit-libre"";""cit-restant""\r\n')

// calcul et affichage
nEchantillons = 0
for ccit=KCit
    nEchantillons = nEchantillons + 1
    // calcul des concentrations de chaque molécules
    total = 0.
    mfprintf(csv_fd, "%f;", ccit)
    for m=1:length(Molecules.p)
        c = concentration(m, ccit, KPH)
        Molecules.concentrations(m, nEchantillons) = c
        total = total + c
        mfprintf(csv_fd, "%f;", c)
    end
    mfprintf(csv_fd, "%f;%f;%f;%f\r\n", cu libre(pH), KCu - total - cu libre(pH),
cit libre(pH), KCit - total - cit libre(pH))
end

// Fermeture du fichier de sortie
mclose(csv_fd)

cu_ = []; cu_ = resize matrix(cu_, 1, length(KCit))
cit_ = []; cit_ = resize matrix(cit_, 1, length(KCit))
i = 1
for ccit=KCit
    cu_(i) = cu libre(ccit, pH)
    cit_(i) = cit libre(ccit, pH)
```

```
// mprintf("%f,%f,%f\n", pH, cu_libre(pH), cit_libre(pH))
i = i + 1
end
scf();// clf(2);
for m=1:length(Molecules.p)
// if m <> 1 then
plot2d(KCit, Molecules.concentrations(m, :), m)
// end
end
plot2d(KCit, cu_, -1)
//plot2d(PH, cit_, -2)
xlabel("Cit");
ylabel("c(M)");
title("${pH} = "+string(KPH)+" , {Cu_2}^{+} = "+string(KCu)+"$")
legend(Molecules.name);
xs2png(gcf(), "./CitBathParCit_" + string(KPH) + "_" + string(KCu) + ".png")
```

Annexe 2 : Scripts Scilab des calculs de concentration d'équilibre des chélates de cuivre/citrate en fonction de la concentration initiale de citrate ajoutée à la solution

Ce deuxième scripte a été utilisé afin de permettre l'estimation de la concentration d'équilibre des chélates de cuivre/citrate en fonction de la concentration initiale de citrate ajoutée à la solution, ainsi que les traçages des courbe ainsi trouvées.

```
/ Echantillonnage du pH
PH=0.:0.1:10.0
// Constantes
Ka1 = 10** -2.92
Ka2 = 10** -4.34
Ka3 = 10** -5.69
B1 = 10**4.92
B2 = 10**9.55
B3 = 10**14.43
B4 = 10**10.85
B5 = 10**5.87
// Les différentes molécules
Molecules = tlist(["listtype","p","q","r","B","concentrations","name"], [], [], [], [], [])
Molecules.p(1) = 2; Molecules.q(1) = 1; Molecules.r(1) = -1; Molecules.B(1) = B1; //
Cu2CitH-1
Molecules.p(2) = 1; Molecules.q(2) = 1; Molecules.r(2) = 1; Molecules.B(2) = B2; //
CuCitH
Molecules.p(3) = 2; Molecules.q(3) = 2; Molecules.r(3) = 0; Molecules.B(3) = B3; //
Cu2Cit2
Molecules.p(4) = 2; Molecules.q(4) = 2; Molecules.r(4) = -1; Molecules.B(4) = B4; //
Cu2Cit2H-1
Molecules.p(5) = 2; Molecules.q(5) = 2; Molecules.r(5) = -2; Molecules.B(5) = B5; //
Cu2CitH-2
// Concentrations totales
KCit = 1
KCu = 0.02

// Calcul de [cit^3-] libre
function cit=cit_libre(pH)
    cit = KCit / (1 + (10**(-pH)) / Ka3 + (10**(-2*pH)) / (Ka3*Ka2))
endfunction

// Calcul de [cu^2+] libre
function cu=cu_libre(pH)
    cit = cit_libre(pH)
    cu = KCu / (1 + B1 * cit * (10**pH) + B2 * cit * (10**(-pH)) + B3 * (cit**2) + B4 *
(cit**2) * 10**pH + B5*(cit**2)*(10**(2*pH)))
endfunction
```

```
// Calcul d'une concentration pour la molécule numéro "mol"
function c=concentration(mol, pH)
// c = Molecules.B(mol) * (cu_libre(pH)**Molecules.p(mol)) *
(cit_libre(pH)**Molecules.q(mol)) * (10**(-Molecules.r(mol) * pH))
    c = Molecules.B(mol) * (cu_libre(pH)) * (cit_libre(pH)**Molecules.q(mol)) * (10**(-
Molecules.r(mol) * pH))
endfunction

// Calcul d'une chaîne de caractère pour une espèce
function s=especeStr(espece, count, latex)
    if (count == 0) then
        s = ""
    elseif (count == 1)
        s = espece
    elseif latex
        s = espece + "_{" + string(count) + "}"
    else
        s = espece + string(count)
    end
endfunction

// Calcul d'une chaîne de caractère pour un exposant
function e=exposentStr(mol, latex)
    count = 2 * Molecules.p(mol) - 3 * Molecules.q(mol) + Molecules.r(mol)
    if count == 0 then
        e = ""
    elseif latex
        if (count < 0) then
            e = "^{" + string(abs(count)) + "-}"
        elseif (count > 0)
            e = "^{" + string(count) + "}"
        end
    else
        if (count < 0) then
            e = "(" + string(abs(count)) + "-)"
        elseif (count > 0)
            e = "(" + string(count) + ")"
        end
    end
endfunction

function s=moleculeStr(mol, latex)
    if latex then
        s = sprintf("${%s%s%s}%s\n", especeStr("Cu", Molecules.p(m), latex),
especeStr("Cit", Molecules.q(m), latex), especeStr("H", Molecules.r(m), latex),
exposentStr(m, latex))
    else
        s = sprintf("%s%s%s%s\n", especeStr("Cu", Molecules.p(m), latex),
especeStr("Cit", Molecules.q(m), latex), especeStr("H", Molecules.r(m), latex),
exposentStr(m, latex))
    end
end
```

endfunction

```
mprintf('Nombre de molécules: %d:\n', length(Molecules.p))
for m=1:length(Molecules.p)
    mprintf(" - mocules(%d): p=%d, q=%d, r=%d <=> %s\n", m, Molecules.p(m),
Molecules.q(m), Molecules.r(m), moleculeStr(m, %F))
end
```

```
// calcul des concentrations
```

```
Molecules.concentrations = resize_matrix(Molecules.concentrations,
length(Molecules.p(1)), length(PH))
```

```
// Fichier de sortie pour "spreadsheet" t = now()
```

```
[Y,M,D,H,MI,S]=datevec(now())
```

```
csv_fd = mopen("./CitBath_" + string(KCit) + "_" + string(KCu) + ".csv", "w")
```

```
// entête
```

```
mfprintf(csv_fd, ""pH"";')
```

```
for m=1:length(Molecules.p)
```

```
    mfprintf(csv_fd, ""%s"";', moleculeStr(m, %F))
```

```
    Molecules.name(m) = moleculeStr(m, %T)
```

```
end
```

```
mfprintf(csv_fd, ""cu-libre"";""cu-restant"";""cit-libre"";""cit-restant""\r\n')
```

```
// calcul et affichage
```

```
nEchantillons = 0
```

```
for pH=PH
```

```
    nEchantillons = nEchantillons + 1
```

```
    // calcul des concentrations de chaque molécules
```

```
    total = 0.
```

```
    mfprintf(csv_fd, "%f;", pH)
```

```
    for m=1:length(Molecules.p)
```

```
        c = concentration(m, pH)
```

```
        Molecules.concentrations(m, nEchantillons) = c
```

```
        total = total + c
```

```
        mfprintf(csv_fd, "%f;", c)
```

```
    end
```

```
    mfprintf(csv_fd, "%f;%f;%f;%f\r\n", cu libre(pH), KCu - total - cu libre(pH),  
cit libre(pH), KCit - total - cit libre(pH))
```

```
end
```

```
// Fermeture du fichier de sortie
```

```
mclose(csv_fd)
```

```
cu_ = []; cu_ = resize_matrix(cu_, 1, length(PH))
```

```
cit_ = []; cit_ = resize_matrix(cit_, 1, length(PH))
```

```
i = 1
```

```
for pH=PH
```

```
    cu_(i) = cu libre(pH)
```

```
cit_(i) = cit_libre(pH)
mprintf("%f,%f,%f\n", pH, cu_libre(pH), cit_libre(pH))
i = i + 1
end
scf();// clf(2);
for m=1:length(Molecules.p)
// if m <> 1 then
plot2d(PH, Molecules.concentrations(m, :), m)
// end
end
plot2d(PH, cu_, -1)
//plot2d(PH, cit_, -2)
xlabel("pH");
ylabel("c(M)");
title("${Cit} = "+string(KCit)+", {Cu_2}^{+} = "+string(KCu)+"$")
legend(Molecules.name);
xs2png(gcf(), "./CitBath_" + string(KCit) + "_" + string(KCu) + ".png")
```

Liste des figures

Fig. I-1 : Observations au microscope électronique à balayage des laitons : (a) de premier titre (jusqu'au 35% de zinc), (b) de deuxième titre (entre 35 % et 45 % de zinc), (c) de troisième titre (au-delà de 45 % de zinc) [9].	7
Fig. I-2 : Diagramme de phase du cuivre-zinc (Température en fonction de la composition) [12].	8
Fig. I-3 : Système cubique à faces centrées de la phase α du laiton.	10
Fig. I-4 : Évolution du paramètre de maille de la phase α en fonction de la teneur en zinc mesurée par DRX [19][15].	10
Fig. I-5 : Structure cubique centrée de la phase β' du laiton.	11
Fig. I-6 : Évolution du paramètre de maille de la phase β' en fonction de la teneur en zinc mesurée par DRX [19][15].	11
Fig. I-7 : Présentation schématique de l'énergie libre des phases : (A) hors équilibre et (B) métastable en fonction de stabilité [25].	13
Fig. I-8 : Séparation des phases métalliques [26].	13
Fig. I-9 : (a) Solution solide d'insertion, (b) Solution solide de substitution (c) Structure amorphe (d) Structure métastable (e) Composé intermétallique [27].	15
Fig. I-10 : Contrôle de la réaction par transfert de charge et / ou transfert de masse [5].	17
Fig. I-11 : Une présentation simplifiée des courbes voltaampérométriques des substrats de platine immergés dans deux solutions aqueuses contenant respectivement 0,02 M $ZnSO_4$ et 0,02 M $CuSO_4$.	20
Fig. I-12 : Diagramme de Pourbaix pour le système Cu-Zn- H_2O (25 °C, 1 atm)[12].	25
Fig. I-13 : Images MEB des quelques produits du corrosion de morphologie : polygonales (a) et (g); cubique (b); aiguillé (c), (d), (e), (f) [89] [90] [91].	27
Fig. II-1 : Schéma d'une cellule de Hull [95].	34
Fig. II-2 : Diagramme représentant les densités de courant correspondant à des intensités totales de cellule de Hull comprises entre 0 et 10 A [94].	35
Fig. II-3 : Allures types des courbes potentiométriques $E_{lib} = f(t)$ [97].	37
Fig. II-4 : Déconvolution d'une courbe de dissolution anodique d'un dépôt $CuZn_{33}$ monophasé : (a) simple, (b) complexe.	38
Fig. II-5 : Signal du courant pulsé simple utilisé [100].	39
Fig. II-6 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d [101].	41
Fig. II-7 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible [108].	44
Fig. II-8 : Les différents changements énergétiques des transitions électroniques en UV-VIS [109].	44
Fig. II-9 : Schéma simplifié de principe d'un Microscope Électronique à Balayage [29].	46
Fig. II-10 : Analyse de l'épaisseur et du pourcentage de cuivre d'un échantillon CuZn déposé sur une cellule de Hull par la spectroscopie de Fluorescence X (chapitre III) .	48
Fig. II-11 : Schéma simplifié de principe de la spectrométrie à décharge lumineuse [111].	49
Fig. II-12 : Profil SDL d'un échantillon $CuZn_{70}$ déposé sur acier DCO1 dans une cellule de Hull (chapitre III).	50
Fig. II-13 : Schéma simplifié de principe de la microscopie à force atomique [113].	51
Fig. II-14 : Schéma simplifié de la morphologie de la corrosion uniforme.	53
Fig. II-15 : Schéma simplifié de la morphologie de la corrosion localisée.	53
Fig. III-1 : Spectres d'absorption des solutions contenant différents rapports cuivre/citrate.	63
Fig. III-2 : Spectres d'absorption des solutions contenant différents rapports zinc/citrate.	64
Fig. III-3 : Spectres d'absorption des solutions S_1 et S_2 : effet de l'inversion de l'ordre d'addition de zinc et de cuivre à une solution de citrate équimolaire.	65
Fig. III-4 : Courbes de voltamétrie linéaire des substrats de platine immergés dans : (a) bain (1) : Cu/Cit = 1:1, 0.2 M $ZnSO_4$, pH=3.6 ; (c) bain (2) : Cu/Cit = 1:50, 0.2 M $ZnSO_4$, pH=6.7.	67
Fig. III-5 : Courbes de voltamétrie linéaire des substrats de platine immergés dans le bain (2) avec différentes concentrations de Zinc : (b) 0.1 M $ZnSO_4$; (c) 0.2 M $ZnSO_4$; (d) 0.4 M $ZnSO_4$, 2 $mV.s^{-1}$.	68

Fig. III-6 : Distribution des espèces cuivre/citrate en fonction de pH de la solution dans une solution contenant 0.02 M CuSO ₄ , 0.1 Na ₃ C ₆ O ₇ H ₅ .-----	71
Fig. III-7 : Courbes de distribution des espèces cuivre/citrate en fonction du rapport de Cu/Cit à différent pH : (A) pH=4.5, (B) pH=5, (C) pH=5,5. -----	72
Fig. III-8 : (A) Courbes de voltamétrie linéaire des électrodes de platine immergées dans des solutions aqueuses avec différents rapports de Cu/Cit, pH libre, 2 mV.s ⁻¹ . (B) Distribution des espèces cuivre/citrate en fonction du pH de la solution. -----	73
Fig. III-9 : (A) Variation du courant de pic anodique de la région (II)(- 1480 to - 1520 mV/ESM (centré sur la densité du courant de réduction de chélate Cu ₂ Cit ₂ H - 24 -)) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (V ^{1/2}). Les vitesses de balayage utilisées sont égales à : 1, 2.5, 5, 7, 10 mV.s ⁻¹ ; (B) Diagramme de Pourbaix de cuivre à 25 °C. -----	75
Fig. III-10 : (A) Courbes de voltamétrie linéaire des substrats en platine immergés dans une solution de 0.02 M ZnSO ₄ à différentes vitesses de balayage : 1, 2, 5, 7, 10 mV.s ⁻¹ , (B) Variation du courant des pics anodiques en fonction de (V ^{1/2}) pour le zinc, - 1738 mV/ESM, pH=4.5. -----	77
Fig. III-11 : Distribution des espèces zinc/citrate en fonction du pH de la solution à 25 °C [127]. -----	78
Fig. III-12 : Courbes voltamétriques des substrats de platine (2 mV.s ⁻¹), dans des solutions à pH=5 contenant : (a) un rapport = 1:5 Cu/Cit, (b) rapport = 1:5 Zn/Cit ratio, (c) rapport = 1:5 Cu/Cit, 0.2 M ZnSO ₄ .-----	79
Fig. III-13 : Courbes chronocoulométriques des substrats de platine immergés dans : (a) 0.02 M ZnSO ₄ , pH libre; (b-e) solutions à des ratios variés en Cu/Cit, pH libre; et (f) rapport Cu/Cit = 1:5, pH modifié, densité de charge appliquée est 853 mC.cm ⁻² pour le Zn et 1096 mC.cm ⁻² pour le Cu, à - 1500 mV/ESM.-----	81
Fig. III-14 : Courbes d'oxydation potentiodynamiques des dépôts de la Fig. III-13 : (A) de cuivre, (B) zinc, 0.5 mV.s ⁻¹ .-----	82
Fig. III-15 : (A) Rendement d'électrodéposition des différents dépôts de cuivre de la (Fig. III-13 : (b-f)); (a) déconvolution de la réponse potentiodynamique de dépôt de cuivre 1:10 (courbe c de la Fig. III-13). -----	83
Fig. III-16 : (A) Profils SFX (Fluorescence des rayons x) de pourcentage du Zn dans le dépôt élaboré dans le bain 1 contenant un rapport Cu/Cit=50, 0.2 M ZnSO ₄ pH=6.7, 1 h; (B) Profils SFX de pourcentage du Zn dans le dépôt élaboré dans le bain 2 contenant un rapport Cu/Cit=5, 0.2 M ZnSO ₄ , et un pH modifié=5, 1 h; (C) une présentation simplifiée des lignes de courant cathodiques dans une cathode de cellule de Hull. -----	86
Fig. III-17 : Pourcentage d'oxygène par EDS dans des dépôts élaborés dans le bain (1) contenant un rapport Cu/Cit = 1:50, 0.2 M ZnSO ₄ pH=6.7, 1 h et dans le bain (2) contenant : un rapport Cu/Cit = 1:5, 0.2 M ZnSO ₄ , et un pH modifié = 5, 1 h.-----	87
Fig. IV-1 : Spectres EDS des dépôts d'alliage CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01. -----	92
Fig. IV-2 : Images MEB des dépôts d'alliage CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01. -----	93
Fig. IV-3 : Diffractogrammes des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01. -----	94
Fig. IV-4 : Diffractogrammes des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01 après un traitement thermique de deux heures à : 200 °C (a), 300 °C (b) et 400 °C (c).-----	96
Fig. IV-5 : Analyses des proportions des phases α et β' des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01 à différentes teneurs en zinc : 33%, 35%, 37%, 39%, 42%, 45%, à 25 °C . -	98
Fig. IV-6 : Courbes d'oxydation potentiodynamique des revêtements CuZn ₄₂ électrodéposés sur platine dans un bain de 0.01 M de H ₂ SO ₄ , à différentes vitesses de balayage : 0.1, 0.2, 0.5, et 0.7 mV.s ⁻¹ . -----	100
Fig. IV-7 : Courbes de redissolution anodique des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur du platine, dans un bain de 0.01 M de H ₂ SO ₄ , à 0.5 mV.s ⁻¹ . -----	101
Fig. IV-8 : Schéma représentatif des oxydations partielles effectuées sur des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur du platine à différentes teneurs en zinc : 33%, 35%, 37%, 39%, 42%, 45%, 25 °C, dans un bain de 0.01 M de H ₂ SO ₄ , à 0.5 mV.s ⁻¹ . -----	102

Fig. IV-9 : Diffractogrammes d'un revêtement CuZn42 électrodéposé dans le bain optimal sur du platine après un traitement thermique à 400 °C de deux heures : (a) sans oxydation partielle, (b) après oxydations partielle du pic positionné entre - 0.750 V/ ESM à - 0.475 V/ ESM. -----	103
Fig. IV-10 : Exemple de déconvolution de la courbe de dissolution anodique potentiodynamique du revêtement CuZn ₃₇ dans le bain de 0.01 M de H ₂ SO ₄ , 0.5 mV.s ⁻¹ . -----	104
Fig. IV-11 : Proportions des phases α et β' des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal à différentes teneurs en zinc : 33%, 35%, 37%, 39%, 42%, 45%, 25 °C, quantifiées par voie électrochimique (déconvolution des courbes de dissolution des revêtements) : (b) et (d), et par affinement des diffractogrammes DRX : (a) et (c).-----	105
Fig. IV-12 : Proportions des phases α et β' des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01 à différentes teneurs en zinc : 35%, 37%, 39%, 42%, et 45%, sans et avec traitement thermique à des températures égales à : 200 °C, 300 °C, et 400 °C. -----	106
Fig. IV-13 : Tailles des cristallites α et β' des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01 à différentes teneurs en zinc : 33%, 35%, 37%, 39%, 42%, et 45%, sans et avec les traitements thermiques à des températures égales à : 200 °C, 300 °C, et 400 °C. -----	107
Fig. IV-14 : Effet de la fréquence sur la composition des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01, $J_m = 0,12 \text{ A.dm}^{-2}$ ($RC=50$, $J_c=0,24 \text{ A.dm}^{-2}$).-----	110
Fig. IV-15 : Effet du rapport cyclique sur la teneur en zinc et la vitesse de déposition en régime pulsé V_{cp} (en fonction de V_{cc}) des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01, $J_m = 0,12 \text{ A.dm}^{-2}$ ($f=500 \text{ Hz}$, $J_c=0,24 \text{ A.dm}^{-2}$), (b) schéma simplifié des ions métalliques électrodéposés prioritairement en fonction de T_{on} et T_{off} dans le bain optimisé.-----	111
Fig. IV-16 : Une comparaison des valeurs de J_m à imposer pour élaborer des revêtements de CuZn à des teneurs en zinc égales à : 33%, 35%, 37%,39%, 42% et 45%, (A) en régime continu et pulsé à un $RC= 0.33$, (B) en régime continu et pulsé à un $RC=0.5$. -----	112
Fig. IV-17 : Diffractogrammes des revêtements CuZn électrodéposés sous courant pulsé dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01 sans et après un traitement thermique de deux heures à 400 °C. -----	114
Fig. IV-18 : Proportions des phases α et β' des revêtements CuZn électrodéposés sous courant pulsé, dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01 à différentes teneurs en zinc : 33%, 35%, 37%, 39%, 42%, et 45%, sans et avec des traitements thermiques à des températures égales à : 200 °C, et 400 °C. -----	115
Fig. IV-19 : A et B ; Taille de cristallites α et β' des revêtements CuZn électrodéposés sous courant pulsé dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01 à différentes teneurs en zinc : 33%, 35%, 37%, 39%, 42%, et 45%, sans et avec les traitements thermiques à des températures égales à : 200 °C et 400 °C ; (a) et (b) : Tailles des cristallites α et β' des revêtements CuZn électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DC01 à différentes teneurs en zinc : 33%, 35%, 37%, 39%, 42%, et 45%, sans et avec les traitements thermiques à des températures égales à : 200 °C, 300 °C, et 400 °C.-----	117
Fig. V-1 : Suivi au cours de temps du potentiel libre des alliages de fonderie : CuZn α et CuZn αβ', dans un milieu 3% NaCl. -----	123
Fig. V-2 : Courbes de polarisation enregistrées dans un milieu à 3% NaCl des alliages de fonderie : CuZn α et CuZn αβ', 0.5 mV.s ⁻¹ . -----	124
Fig. V-3 : Profils EDS des surfaces CuZn α anodisées.-----	133
Fig. V-4 : Profils EDS des surfaces CuZn αβ' anodisés.-----	134
Fig. V-5 : Paramètres de rugosité des alliages de fonderie CuZn α et CuZn αβ' : S_o (Hauteur moyenne arithmétique de la surface), S_z (Hauteur maximale de la surface) des échantillons : 1; (L_0 , L'_0), 2; (L_1 , L'_1), 3; (L_2 (AP2Z1), L'_2 (BT2Z1)), 4; (L_2 (AP2Z2), L'_2 (BT2Z2)), 5; (L_3 , L'_3). -----	136
Fig. V-6 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de CuZn α avant et après plusieurs oxydations anodiques. -----	141
Fig. V-7 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de CuZn αβ' de fonderie avant et après plusieurs oxydations anodiques.-----	142

<i>Fig. V-8 : Images MEB des produits de corrosion repérés dans la couche de corrosion des alliages de fonderie anodisés : CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$ et identifiés par des mesures EDS locales. -----</i>	<i>144</i>
<i>Fig. V-9 : Suivi temporel du potentiel libre des laitons électrodéposés sur platine (CuZn α /Pt et CuZn $\alpha\beta'$ /Pt) et de fonderie (CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$), dans la solution 3% NaCl. -----</i>	<i>146</i>
<i>Fig. V-10 : (A); Courbes de polarisation enregistrées en milieu 3% NaCl des alliages électrodéposés sur platine : CuZn α /Pt et CuZn $\alpha\beta'$ /Pt, 0.5 mV.s⁻¹, (a) ; Fig. V-2 : Courbes de polarisation enregistrées dans un milieu à 3% NaCl des alliages de fonderie : CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$, 0.5 mV.s⁻¹. -----</i>	<i>147</i>
<i>Fig. V-11 : Courbes de polarisation enregistrées en milieu 3% NaCl de deux alliages de laiton α : (a) laiton de fonderie sablé, (b) laiton électrodéposé sur platine, 0.5 mV.s⁻¹. -----</i>	<i>148</i>
<i>Fig. V-12 : (A) Courbes de polarisation enregistrées en milieu 3% NaCl des revêtements de CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$ électrodéposés sur platine, 0.5 mV.s⁻¹, (a) : Courbes de polarisation enregistrées dans un milieu à 3% NaCl des alliages de fonderie : CuZn α et CuZn $\alpha\beta'$, 0.5 mV.s⁻¹. -----</i>	<i>149</i>
<i>Fig. V-13 : Évolution des paramètres de rugosité S_a et S_z des échantillons (P'_0, P'_1, P'_2) de l'alliage CuZn α /Pt et (P_0, P_1, P_2) et de l'alliage CuZn $\alpha\beta'$ /Pt : S_a (hauteur moyenne arithmétique de la surface), S_z (hauteur maximale de la surface). -----</i>	<i>155</i>
<i>Fig. V-14 : Profils EDS des surfaces CuZn α /Pt et CuZn $\alpha\beta'$ /Pt, avant et après les différentes oxydations anodiques. -----</i>	<i>161</i>
<i>Fig. V-15 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons de CuZn α /Pt et CuZn $\alpha\beta'$ /Pt avant et après plusieurs oxydations anodiques. -----</i>	<i>162</i>

Liste des tableaux

<i>Tab I-1 : Quantification des phases de laiton de fonderie [10].</i>	9
<i>Tab II-1 : Conditions d'électrodéposition en régime continu des revêtements CuZn.</i>	32
<i>Tab II-2 : Conditions d'électrodéposition en régime pulsé des revêtements CuZn.</i>	40
<i>Tab II-3 : Conditions de mesure des diffractogrammes DRX.</i>	41
<i>Tab II-4 : Quelques chromophores et les transitions correspondantes [99].</i>	45
<i>Tab II-5 : Les paramètres de rugosité mesurés par AFM et conditions de mesure.</i>	51
<i>Tab II-6 : Pourcentage massique des laitons de fonderie : Cu₇₀Zn₃₀ et Cu₆₁Zn₃₉.</i>	55
<i>Tab II-7 : Pourcentage massique de l'acier DCO1.</i>	56
<i>Tab III-1 : Aspects visuels des substrats de DCO1 sous une intensité du courant équivalente à - 1 mA.cm⁻² pendant 1 h, immergés dans trois bains contenant : (1) un rapport Cu/Cit= 1:1, 0.2 M ZnSO₄, pH=3.6; (2) un rapport Cu/Cit=1:50, 0.2 M ZnSO₄ pH=6.7; (3) un rapport Cu/Cit= 1:1, 0.2 M ZnSO₄, pH=6.7.</i>	76
<i>Tab IV-1 : Coefficients relatifs de texture (RTc_(h,k,l)) de la phase α des dépôts CuZn₃₉ et CuZn₄₂ électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DCO1.</i>	108
<i>Tab IV-2 : Coefficients relatifs de texture (RTc_(h,k,l)) de la phase β' des dépôts CuZn₃₉ et CuZn₄₂ électrodéposés dans le bain optimal sur de l'acier ordinaire DCO1.</i>	108
<i>Tab IV-3 : Coefficients relatifs de texture (RTc_(h,k,l)) de la phase α des dépôts CuZn₃₉ et CuZn₄₂, électrodéposés sous courant pulsé.</i>	118
<i>Tab IV-4 : Coefficients relatifs de texture (RTc_(h,k,l)) de la phase β' des dépôts CuZn₃₉ et CuZn₄₂, électrodéposés sous courant pulsé.</i>	118
<i>Tab V-1 : Aspects visuels des échantillons de laiton α de fonderie avant et après des oxydations anodiques partielles.</i>	127
<i>Tab V-2 : Aspects visuels des échantillons de laiton α β' de fonderie avant et après des oxydations anodiques partielles.</i>	128
<i>Tab V-3 : L'évolution de la morphologie et de la conductivité des surfaces CuZn α de fonderie anodisés.</i>	130
<i>Tab V-4 : L'évolution de la morphologie et de la conductivité des surfaces CuZn αβ' de fonderie anodisées.</i>	131
<i>Tab V-5 : Investigation de l'évolution microstructurale des échantillons CuZn α de fonderie par MEB.</i>	138
<i>Tab V-6 : Investigation de l'évolution microstructurale des échantillons de fonderie CuZn αβ' par MEB.</i>	139
<i>Tab V-7 : Aspects visuels des échantillons de laiton α électrodéposés sur platine après des oxydations anodiques partielles.</i>	150
<i>Tab V-8 : Aspects visuels des échantillons de laiton α β' électrodéposés sur platine après des oxydations anodiques partielles.</i>	151
<i>Tab V-9 : Évolution de la morphologie et de la conductivité des surfaces CuZn α électrodéposés sur platine et anodisés.</i>	153
<i>Tab V-10 : Évolution de la morphologie et de la conductivité des surfaces CuZn αβ' électrodéposés sur platine et anodisés.</i>	154
<i>Tab V-11 : Investigation de l'évolution microstructurale des échantillons CuZn α/Pt (P'₀ et P'₁) par MEB.</i>	157
<i>Tab V-12 : Investigation de l'évolution microstructurale de l'échantillons CuZn α/Pt (P'₂) par MEB.</i>	158
<i>Tab V-13 : Investigation de l'évolution microstructurale des échantillons CuZn αβ'/Pt (P₀ et P₁) par MEB.</i>	159
<i>Tab V-14 : Investigation de l'évolution microstructurale des échantillons CuZn αβ'/Pt (P₂) par MEB.</i>	160

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
e	Épaisseur du dépôt	m
E	Potentiel d'électrode mesuré	V
E°	Potentiel standard	V
E_{lib} ou OCP	Le potentiel libre	V
F	Constante de Faraday	96 485,34 C.mol ⁻¹
f	Fréquence	Hz
I	Courant imposé	A
j	Densité de courant	A.cm ⁻²
J_c	Densité du courant cathodique	A.cm ⁻²
J_m	Densité du courant moyenne	A.cm ⁻²
M	Masse molaire de l'élément considéré	10 ⁻³ kg/mol
Q	Quantité d'électricité délivrée au cours du temps	C
S	Surface	m ²
S_k	Densité du courant local de point cathodique choisis	A.cm ⁻²
T	Température	°C
t	Temps	s
T_{off}	Temps de relaxation	s
T_{on}	Temps de l'impulsion	s
V	Vitesse de balayage	mV.s ⁻¹
x	Distance	cm
λ_{max}	Longueur d'onde d'absorbance	nm
ρ	Masse volumique de l'élément considéré	kg.m ⁻³

Liste des abréviations

Symbole	Signification
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5(\text{H}_2\text{O})_2$	Citrate de sodium déshydraté
AFM	Microscope à force atomique
Cu	Cuivre
$\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$	Sulfate de cuivre
DRX	Diffraction par rayons x
ECS	Électrode au calomel saturé
EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie
ESS	Électrode au sulfate saturé
SFX	Spectroscopie à fluorescence des rayons x
H_2SO_4	Acide sulfurique
Hg/Hg ₂ SO ₄	Les couples redox qui fait intervenir un électrode au sulfate saturé
I _{hkl}	Intensité du pic du plan cristallin
KMnO ₄	Permanganate de potassium
M	Métal
MEB	Microscope électronique à balayage
NaCl	Chlorure de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
ne-	Nombre d'électrons Échangés
RC	Rapport cyclique
R _{hkl}	Relative texture coefficient
spectrophotomètre UV-Visible	Spectroscopie ultraviolet-visible
Zn	Zinc
$\text{ZnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$	Sulfate de zinc heptahydraté
ΣI_{hkl}	Hkl

Titre : Élaboration de revêtements métalliques Cu-Zn : formulation d'électrolytes, caractérisation structurale, et comportement à la corrosion du laiton.

Mots clés : Formulation, Électrodéposition, Electrochimie, Corrosion, Laiton, Caractérisation de surface, Quantification des phases.

Résumé : Les laitons sont les alliages de cuivre les plus produits car ils offrent une large gamme de propriétés qui dépendent essentiellement de leurs fractions massiques en zinc. Bien que les travaux relatifs à l'électrodéposition des revêtements du laiton soient très nombreux, ces alliages sont habituellement produits par la méthode de fusion qui se caractérise par une forte consommation d'énergie. L'électrodéposition avec des bains non-cyanurés présente un procédé alternatif mais l'industrialisation de ces procédés n'existe pas encore. Ainsi, la littérature est très pauvre concernant l'étude des propriétés physico-chimique et de la corrosion des électrodépôts du laiton. Cette étude a permis d'accroître les connaissances des conditions de formulation d'un bain non-cyanuré de codéposition CuZn fonctionnel selon le titre de l'élément d'alliage souhaité. Les résultats obtenus ont permis, d'une part, l'élaboration d'un panel de dépôts d'alliage CuZn avec une teneur de zinc qui varie entre 33% et 45% sous régime continu et pulsé, et d'une autre part, la caractérisation cristalline de ce panel (quantification des phases, orientation préférentielle, taille des cristallites...) par voie spectroscopique (l'affinement de Rietveld des diffractogrammes DRX) et également par déconvolution des courbes d'oxydation potentiodynamique couplées à des analyses complémentaires par DRX. La stabilité thermique des différentes phases a été également évaluée et quantifiée. Enfin l'investigation du comportement électrochimique et analytique des alliages CuZn α et $\alpha\beta'$, issus de la fonderie et de l'électrodéposition, dans une solution de 3% NaCl, a été accomplie au niveau du mécanisme de corrosion et de l'évolution des surfaces attaquées.

Title: Cu-Zn metallic coatings elaboration: electrolytes formulation, structural characterization, and brass corrosion behavior.

Keywords: Formulation, Electroplating, Electrochemistry, Corrosion, Brass, Surface Characterization, Phases quantification.

Abstract: Brass is a copper and zinc alloy that plays an important role in a large range of industrial applications. According to the zinc ratio, this alloy exhibits several valuable properties such as hardness, excellent deformability, adhesion of rubber to steel, good mechanical and corrosion resistance, as well as serving several decorative purposes. On a commercial scale, brass coating is ordinary produced by successive depositions of zinc and copper, followed by a thermal diffusion step, despite its high energy consumption. Thus, the literature is rare when it concerns the physicochemical properties and the corrosion of electrodeposits of brass. The present work consists of an extensive study of the formulation conditions of a functional non-cyanide CuZn bath with a control of alloy composition. Electrochemical and spectroscopic studies have been conducted to understand the main parameters that controls CuZn codeposition. Then, two panels of CuZn alloy deposits with a zinc content varies between 33% and 45% were elaborated under continuous and pulsed current. Afterwards, the crystalline structure of the two panels were characterized (quantification of phases, preferential orientation, size of crystals...) by spectroscopy (Rietveld refinement of XRD diffractograms) and by oxidation curves deconvolution coupled with XRD. Different phases thermal stability was also evaluated and quantified. Finally, the investigation of the electrochemical and analytical behavior of CuZn α and CuZn $\alpha\beta'$ alloys, produced by the foundry and electrodeposition, in 3 % NaCl solution has been accomplished. The focus was made on the corrosion mechanism and the evolution of the attacked surfaces.