



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
MOUSSI Messaouda, CHETTOUH Ahlem

Le : dimanche 27 septembre 2020

Elaboration et caractérisation des couches minces de zinc

Jury :

Dr.	Abdelouahad CHALA	Pr	Université Med Khider - Biskra	Président
Dr.	Saida MARMI	MCB	Université Med Khider - Biskra	Rapporteur
Pr.	Samira ZERMANE	MCB	Université Med Khider - Biskra	Examineur

DEDICACES

Je dédie modestement ce travail à :

A mes parents qui ont sacrifiés pour moi, pour tout leur soutien qu'ils m'ont toujours témoigné et leur dévouement pour que je réussis dans mes études et ma vie.

A mes sœurs : K., I., H., B., A.

A mes frères : Md Elbachir et Abed Elrrezak

Toute la famille, ainsi que tous mes oncles en particulier mon cher oncle Seliman , mes tantes, cousins et cousines, à mon fiancé et sa famille.

À mon collègue : Ahlem

Enfin, à tous ceux qui m'ont aidé à faire ce travail, tous mes enseignants, et mes collègues.

Messaouda

DEDICACES

Avec l'aide de Dieu le tout puissant.

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parent pour leurs soutient, leurs aides et leur amour.

Mon seul frère Abdesslem et mes sœurs Chaïma et Dounia.

Mon cher mari et sa famille pour leurs encouragements.

Mes grands parents et mes proches.

Ma collègue Messaouda et tous mes amis.

Tous mes enseignants du primaire jusqu'à ce jour.

ET à ceux et celles que j'aime.

Ahlem

Remerciement

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu puissant pour la volonté, la force, la santé et la patience qu'il nous a donné durant toutes ces années d'études.

Tous le respect et les mots de remercies à notre encadreur **Dr Saida MARMI**, pour son soutien, ses aides, ses conseils pendant notre travail de fin d'étude.

Nous remercions vivement les membres de jury le président Monsieur **Abdelouahad CHALA**, Professeur à l'Université de Biskra, et l'examineur Madame **Samira ZERMANE**, Maître de Conférences à l'Université de Biskra, qui ont biens accepté de juger notre travail.

Nous n'oublions pas beaucoup grâce aux membres du laboratoire de physique et de chimie, et laboratoire de couches minces de l'université Mohamed Khider-Biskra, et toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail pour leurs aides précieuses et leur disponibilité durant tout la période d'élaboration de ce travail.

Nos remerciements vont également à tous les responsables et les enseignants de notre département des Sciences de la Matière, qui ont contribué à notre formation.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1. Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces 5
 Figure I.2. Les trois modes de croissance des couches minces..... 7
 Figure I.3. Méthodes générales de déposition des couches minces 9

Chapitre II

Figure II.1. Dimensions et forme des pièces utilisées..... 21
 Figure II.2. schéma de papier abrasif 23
 Figure II.3. Schéma du dispositif expérimental 26
 Figure II.4. Dispositif expérimental de la technique de la masse perdue..... 28
 Figure II.5. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre rasant de rayons X 29
 Figure II.6. Illustration de β à partir de la courbe de DRX 29
 Figure II.7. Schémas Microscopie électronique à balayage..... 30
 Figure II.8. Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon solide 31

Chapitre III

Figure III.1. Epaisseur du revêtement en fonction de l'intensité du courant électrique, éprouvettes revêtues dans un bain chloruré..... 33
 Figure III.2. Epaisseur du revêtement en fonction de l'intensité du courant électrique, éprouvettes revêtues dans un bain sulfat 34
 Figure III.3. Epaisseur du revêtement en fonction de l'intensité du courant électrique, éprouvettes revêtues dans les bains sulfaté et chloruré. 34
 Figure III.4 Taux de corrosion en fonction de la densité de courant 37
 Figure III.5. la variation du $E(\%)$ en fonction de la densité de courant 38
 Figure III.6. Taux de corrosion en fonction de la densité de courant 39
 Figure III.7. Taux de corrosion en fonction de la densité de courant (bains de nickel sulfaté et chloruré) 40
 Figure III.8. Schéma des processus de corrosion des revêtements sacrificiels à base de zinc. 41
 Figure III.9. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Zn..... 42
 Figure III.10. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Zn. 44
 Figure III.11. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Zn..... 45
 Figure III. 12. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Zn. 48
 Figure III.13. Image obtenue par microscopie électronique à balayage des couches de Zn. ... 49

Liste des Figures

Figure III.14. Image obtenue par microscopie électronique à balayage des couches de Zn. ...	50
Figure III.15. Montre les spectres EDS obtenus des deux échantillons	52
Figure III 16. Montre les spectres EDS obtenus des quatre échantillons.....	53

Liste des Tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau. I.1. Factures de corrosion.....19

Chapitre II : Matériaux et Méthodes expérimentales

Tableau II.1. Composition chimique des Cuivres utilisés.....22
 Tableau II.2. Caractéristiques mécaniques.....22
 Tableau II.3. Matériel utilisé.....22
 Tableau II.4. Composition de bain d'électrodéposition.....24
 Tableau II.5. Composition de bain d'électrodéposition.....25

Chapitre III : Résultats et interprétations

Tableau III.1. Epaisseurs et masses des dépôts réalisés dans le bain chloruré.....33
 Tableau III.2. Epaisseurs et masses des dépôts réalisés dans le bain sulfaté.....33
 Tableau III.3. Taux de corrosion des dépôts électrolytiques examiné par la méthode de la masse perdue.....36
 Tableau III.4 Taux de corrosion des dépôts électrolytiques examiné par la méthode de la masse perdue.....39
 Tableau III.5. Liste de paramètres des pics des dépôts Zn.....42
 Tableau III.6. Taille des grains de (Zn).....44
 Tableau III.7. Liste de paramètres des pics du dépôt Zn.....45
 Tableau III.8. Taille des grains de (Zn).....48
 Tableau III.9. Composition chimique du gisement obtenu à différentes densités de courant.....52
 Tableau III.10. Composition chimique du gisement obtenu à différentes densités de courant.....54

Nomenclature générale

Symbole	Signification
T	Température (°C).
t	Temps (s).
e	Epaisseur (μm).
ρ	Masse volumique de dépôt (g / cm^3).
S	Surface soumise au test (cm^2).
m	Masse de dépôt (g).
m_f	La masse de l'échantillon après revêtement (g).
m_i	La masse de l'échantillon avant revêtement (g).
e_{th}	Valeur théorique de l'épaisseur du dépôt [μm].
D	Dimension linéaire moyenne.
β	Largeur à mi-hauteur.
K	Constante de Scherrer.
Θ	Demi-angle de déviation des rayons X [deg.].
hkl	Indices de Miller.
DRX	Diffractomètre des rayons X.
η	Rendement.
Δm	Différence de masse en (g).
J	La densité de courant (mA/cm^2).
PH	Potentiel d'hydrogène.
T_{corr}	taux de corrosion en ($\text{mg} / \text{cm}^2 \cdot \text{j}$).
F	La constante de Faraday ($F = 96500$ coulombs / mole).
n	L'ordre de diffraction
CE	Le contre électrode (ou électrode auxiliaire).
E (%)	le rendement du courant.
M	Masse molaire de la substance ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

j_{Zn}	La densité de courant de la réaction de zinc.
j	La densité de courant d'électrode totale.
j_{H_2}	La densité de courant de la réaction d'hydrogène.
MEB	Microscopie électronique à balayage.
EDS	Spectrométrie à dispersion d'énergie.
HC	Structure hexagonale.

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction Générale.....	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I.1. Introduction.....	3
I.2.Généralités sur les couches minces	3
I.2.1.Définition d'une couche mince	3
I.2.2.Intérêts des couches minces	4
I.2.3. Mécanisme de formation et croissance d'une couche mince.....	5
I.2.3.1. Etapes de formation d'une couche mince	5
I.2.3.2. Etapes de croissance d'une couche mince	5
I.2.4.Classification des modes de croissance	6
I.2.5. Applications des couches minces	7
I.3. Techniques de dépôt des couches minces	8
I.3.1.Dépôts physiques	9
I.3.2.Dépôts chimiques.....	9
I.3.2.1. En milieu de gaz réactif	9
I.3.2.2.En milieu liquide	9
I.4.Facteurs de processus d'électrodéposition.....	11
I.5.Paramètre contrôlés des dépôts.....	13
I.5.1.Contrôle de l'adhérence.....	13
I.5.2. Contrôle de la brillance	13
I.5.3. Contrôle de la rugosité	13
I.5.4. Contrôle de l'épaisseur.....	13
I.5.5. Contrôle de l'aspect	14
I.6. Zingage électrochimique.....	14
I.6.1.Bains acides aux sulfates	14
I.6.2. bains au fluoborate	15
I.6.3.Bains au sulfamate	15
I.6.4. Bains au chlorure.....	15
I.6.5. Bains au zincate	16
I.6.6 Bain d'oxyde de zinc	16
I.7.Corrosion	16
I.7.1.Introduction.....	16
I.7.2. Définition de la corrosion.....	17

I.7.3. Classification de la corrosion.....	17
I.7.3.1. La corrosion sèche (chimique).....	17
I.7.3.2. La corrosion humide (électrochimique)	17
I.7.4. Les Formes de corrosion	17
I.7.4.1. Corrosion uniforme (généralisée)	17
I.7.4.2. Corrosion localisée	18
I.7.5. Facteurs de la corrosion	18
I.7.6. Moyens de protection contre la corrosion	19
I.7.6.1. Protection électrochimique	19
I.7.6.2. Protection par revêtement	20
I.7.6.3. Protection par ajout d'inhibiteurs.....	20
CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES	21
II.1. Introduction	21
II.2. MATERIAUX	21
II.2.1. Substrat utilisé.....	21
II.2.2. Composition du substrat en (%).....	21
II.2.3. Caractéristiques mécaniques	22
II.2.4. Plaques de zinc	22
II.3. Matériel utilisé.....	22
II.4. Produits chimiques	22
II.5. Préparation de l'état de surface de l'éprouvette.....	23
II.5.1. Polissage	23
II.5.2. Dégraissage électrolytique	23
II.5.3. Décapage chimique	24
II.5.4. Rinçage	24
II.6. Electrodeposition.....	24
II.6.1. Composition des bains d'électrodeposition.....	24
II.7. Réalisation des dépôts	25
II.7.1. Cellule expérimentale.....	25
II.7.2. Conditions opératoires.....	26
II.8. Caractérisation de revêtements électrodéposés	26
II.8.1. Contrôle de revêtements	26
II.8.1.1. Mesure de l'adhérence de la couche	26
II.8.1.2. L'épaisseur.....	26

II.8.2. Test de corrosion	26
II.8.2.1. Méthode de la masse perdue.....	27
II.8.3. Méthode d'analyse.....	27
II.8.3.1. Diffraction des rayons X	27
II.8.3.2. Microscopie électronique à balayage	29
CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPREATIONS	31
III.1.Introduction	32
III.2. Adhérence.....	32
III.3.L'épaisseur.....	32
III.3.1) Influence de l'intensité de courant	33
III.3.2) Influence du bain électrolytique	34
III.4.Méthode de la masse perdue	35
III.4.1. Calcul du taux de corrosion	36
III.4.1.1) Bain chloruré	36
III.4.1.2) Bain sulfaté.....	38
III.4.2.Influence du courant électrique	40
III.5.Examen de surface	42
III.5.1.Diffraction des rayons X	42
III.5.1.1) Bain chloruré	42
III.5.1.2) Bain sulfaté.....	45
III.5.2.Morphologie des couches électrodéposition.....	49
III.5.2.1.Influence de l'intensité de courant	49
III.5.2.1.1. Bain chloruré	47
III.5.2.1.2. Bain sulfaté	48
III.5.3. Analyses par l'EDS	51
III.5.3.1) Bain chloruré.....	51
III.5.3.2) Bain sulfaté.....	52
Conclusion générale	54
Référence bibliographiques.....	56

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Les traitements de surfaces répondent à des besoins d'amélioration des propriétés mécaniques et anticorrosion des matériaux. Depuis quelques années, les couches minces font l'objet d'un intérêt croissant visant à répondre à ces deux exigences, puisque ceux-ci semblent présenter des comportements physiques et chimiques attirants [1]. Les éléments traces métalliques présents naturellement ou introduits par l'activité humaine occupent une place importante, et pour notre étude les métaux choisis sont le cuivre et le zinc [2].

Leur utilisation concerne des branches d'activités très diverses, à l'instar de l'industrie chimique, du bâtiment, de l'automobile, de l'aéronautique...

Depuis le milieu du siècle XIX, le zinc, électrodéposé aussi bien que déposé de bains très chauds (métaux fondus), a été utilisé longtemps comme revêtement de sacrifice, en spécial pour la protection des composants en cuivre [3].

Le zingage électrolytique est appliqué pour résister d'abord à la corrosion avant toute considération esthétique ou fonctionnelle.

Les premières brevets pour l'électrodéposition du zinc ont apparu en 1850 et décrivent l'utilisation d'un bain de zingage acide mat et des bains de zingage cyanuriques en vue d'obtenir des dépôts brillants.

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

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

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

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

Notre mémoire est composé de trois chapitres. Dans le premier chapitre, des généralités sur la corrosion et les moyens de protection sont exposées. Dans le chapitre qui suit, la procédure expérimentale de préparation des surfaces et d'électrodéposition est décrite ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées. Dans le dernier chapitre, les résultats obtenus sont exposés et discutés. Enfin, les conclusions tirées de ce travail sont présentées.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

Le but de ce chapitre consiste à rappeler les données bibliographiques nécessaires pour positionner le contexte de cette étude. Nous présentons des généralités sur les couches minces et quelques applications. Nous portons notre attention sur quelques méthodes, parmi les plus utilisées pour obtenir ce matériau sous forme de couches minces. Nous présentons enfin les processus de corrosion et les moyens de protection existants.

I.2. Généralités sur les couches minces

I.2.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince est une pellicule fine d'un matériau (métal, alliage, polymère, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures)...), qui sont déposés avec une très faible épaisseur exprimée en nanomètres sur un support appelé substrat où la distance entre les deux surfaces limites (quasi bidirectionnalité) [4], on parle de quelques couches atomiques. Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Par exemple, la réflexion optique ou l'adsorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique [5].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est qu'elle est toujours solidaire du substrat sur lequel elle est construite quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche qui y est déposée.

De ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince, il résulte qu'une couche mince est anisotrope par construction [4].

Les caractéristiques des films sont influencées généralement par les conditions de la préparation :

- la méthode de la déposition
- le type de substrat
- la température du substrat
- la température du recuit

- le temps de dépôt
- la concentration de la solution
- l'épaisseur du film déposé

I.2.2. Intérêts des couches minces

L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physico-chimiques acquises par le matériau selon cette direction. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie et connaissent un développement de plus en plus accéléré depuis ces deux dernières décennies. Plusieurs raisons peuvent être avancées pour décrire l'importance grandissante des couches minces :

- La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physico-chimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique...) : l'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de déduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises [6].
- plutôt générale, est la tendance actuelle à la miniaturisation des composants électroniques qui a conduit au développement de circuits basés sur des films représentant seulement une fraction de volume de ceux comportant des céramiques massives ou des matériaux monocristallins.
- les films sont beaucoup moins onéreux que les monocristaux et de plus, ils peuvent représenter des motifs différents et être déposés sur des substrats de géométries diverses.
- les nouvelles technologies, employées pour les systèmes de communication sans fil notamment, nécessitent des matériaux « intelligents » qui possèdent intrinsèquement la ou les propriétés recherchées. [7]
- De point de vue économique des matériaux, en rapportant les propriétés physiques et la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile, peu coûteuse).
- Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces sous forme métaux, alliages (binaires, ternaires, quaternaires), composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères [8].

I.2.3. Mécanisme de formation et croissance d'une couche mince

I.2.3.1. Etapes de formation d'une couche mince

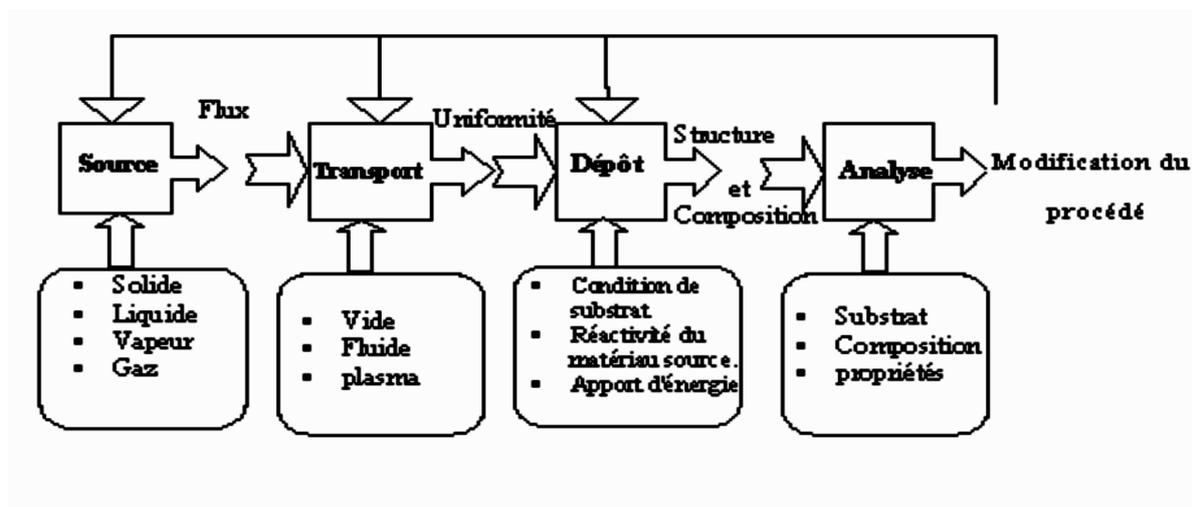


Figure I.1. Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [9].

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

- Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer : elles peuvent provenir de sources différentes ; solide, liquide ou vapeur [9].
- Transport de ces espèces de la source vers le substrat : c'est la partie cruciale d'un dépôt, parce que la manière de transport détermine la qualité de la couche (film).
- Dépôt et croissance de la couche sur le substrat : l'état de la surface du substrat joue un rôle important dans le processus du dépôt et essentiellement dans l'orientation de la structure de la couche [10]

I.2.3.2. Etapes de croissance d'une couche mince

La croissance d'une couche mince s'effectue en plusieurs étapes :

- ❖ L'arrivée ou l'adsorption des atomes (ou molécules) sur la surface du substrat.
- ❖ La diffusion en surface des atomes.
- ❖ L'interaction entre les atomes déposés et/ou ceux du substrat pour la formation de liaisons stables [11].
- ❖ **Nucléation :**

Lorsque les particules atteignent la surface du substrat, elles perdent leur énergie et sont absorbées par la surface du substrat. Ces particules ne sont pas thermodynamiquement stables.

Elles se déplacent sur toute la surface du substrat. Dans ce cas, ces particules interagissent entre elles et forment des "clusters" ou "amas" appelés également nuclei. Ces clusters ne sont pas stables et ont tendance à absorber, où ils se déposent dans des conditions spécifiques et entrent en collision avec d'autres espèces qui sont absorbées et commencent à se développer. Lorsqu'ils atteignent une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette première étape est la nucléation [12].

❖ **Coalescence :**

Le nombre et la taille des collections continuent de croître grâce au processus de collecte des atomes qui viennent directement ou migrent de la surface aux grappes. Après avoir atteint une taille critique, ces grappes deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de germination est franchie. Ensuite, la taille et le nombre de ces clusters commencent à croître jusqu'à atteindre l'intensité maximale de germination [12]. Cette étape dépend de plusieurs facteurs de dépôt tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique et les substrats (la température, la topologie et la nature chimique du substrat) [13]. Un îlot peut se développer parallèlement à la surface du substrat grâce à la propagation en surface des espèces absorbées ou perpendiculaire. Grâce à l'influence directe des espèces sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est beaucoup plus élevée que la vitesse de croissance perpendiculaire [14].

❖ **Croissance :**

Dans la dernière étape, les îlots commencent à se regrouper pour former des agglomérats en réduisant la surface du substrat non recouverte [13], en d'autres termes, les îlots deviennent des îles, cette agglomération peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat qui augmentera à son tour la mobilité des espèces adsorbées et la croissance des îles continue jusqu'à ce que la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent [12].

I.2.4. Classification des modes de croissance

La croissance de couches minces sur un substrat est classée en trois catégories :

a) La croissance en îlots (mode Volmer-Weber) :

Dans ce mode de croissance, de petits amas se forment par nucléation directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (Figure I). Cette croissance aura lieu

lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

b) La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe) :

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction atome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface [8], l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre le substrat et le substrat. Les films forment donc une couche atomique par une couche atomique. S'appelle la croissance bidimensionnelle

c) La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov) :

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction atome-substrat diminue progressivement, la croissance doit devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots [7].

La figure suivante illustre ces différents modes de croissance :

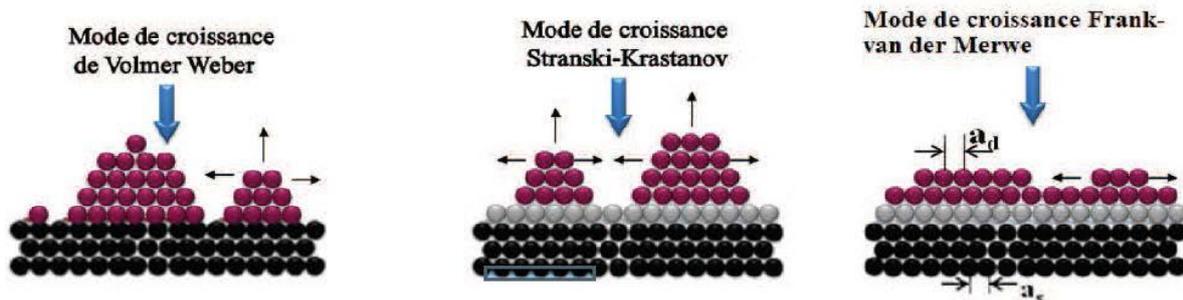


Figure I.2. Les trois modes de croissance des couches minces [9].

I.2.5. Applications des couches minces

- **Electronique :** conducteurs électriques, contacts électriques, transistors, circuits intégrés, électronique, métallisation de la surface (observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage (MEB)), isolants électriques, matériaux supraconducteurs, matériau piézoélectrique...etc.
- **Optique :** anti-réflexion pour lentilles, cellules photovoltaïque, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, photo détection, affichage des écrans plats, applications ophtalmiques, guides optiques.
- **Mécanique :** couches lubrifiantes antifrictions, couches dures pour outils de coupe, résistance à l'usure.

- **Chimie** : Barrière de diffusion, protection anticorrosion, capteur à gaz, revêtements catalytiques, dépôt sur pièces de montures et de réacteurs, dépôt sur matériels marins.
- **Magnétique** : Disque dur, stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité et capteurs.
- **Médicale** : Capteurs neurologiques, protection des pièces implantées dans le corps humain telles que les valves cardiaques.
- **Décoration** : Revêtements pour horloges, lunettes, bijoux, équipements de maison.
- **Science de Matériaux** : synthèse de nouvelles phases...
- **Biologie** : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles.
- **Micro et nanotechnologies** : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique.
- **Economique**: élaboration des composants électroniques avec peu d'étape technologique.

I.3. Techniques de dépôt des couches minces

Le dépôt de couches mince est un processus qui consiste en l'ajout d'une mince couche d'un matériau sur un autre sous-jacent qui est le substrat. La technologie des couches minces est basée sur trois fondements; fabrication, caractérisation et applications.

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt [15].

L'utilisation d'une méthode sans autre dépend de plusieurs facteurs : le type de matériau utilisé, le domaine d'application et coût de préparation. Certaines méthodes conviennent à certains matériaux, et d'autres inappropriée .elles sont faciles à utiliser et d'autres sont complexes [16].

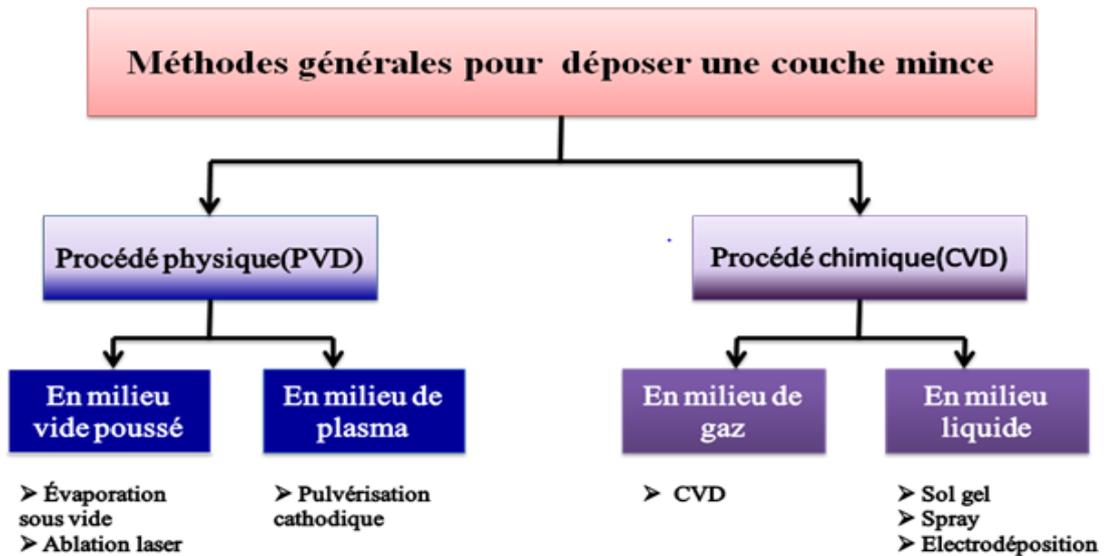


Figure I.3. Méthodes générales de déposition des couches minces [17].

I.3.1. Dépôts physiques

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [18].

I.3.2. Dépôts chimiques

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

I.3.2.1. En milieu de gaz réactif

- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).
- Techniques LPCVD, PECVD, MOCVD et LTCVD [6].

I.3.2.2. En milieu liquide

I.3.2.2.a) Dépôts par Spray pyrolyse : Dans cette technique de dépôt, des précurseurs liquides sont pulvérisés par processus d'atomisation et condensés par décomposition thermique sur des substrats maintenus à des températures élevées. Les micro gouttelettes

pulvérisées atteignant la surface du substrat à chaud subissent une décomposition pyrolytique et forment une seule cristallite ou un groupe de cristallites des matériaux projetés.

I.3.2.2.b) Dépôts par Sol gel : Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état (gel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes : Le spin-coating (centrifugation) et Le dip-coating (trempé) [15].

I.3.2.2.c) Electrodeposition: est une technique de dépôt en phase liquide des métaux, des semi-conducteurs et aussi des couches minces d'oxydes conducteurs [19]. L'électrodeposition consiste à déposer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées. L'électrodeposition est basée sur l'oxydoréduction qui est gouvernée par une source de courant [20]. Par rapport aux autres techniques, l'électrodeposition présente les avantages suivants: la possibilité de déposition des couches sur des substrats de grandes surfaces et de formes géométriques compliquées, la simplicité de ses équipements, le dépôt des couches à des températures considérablement inférieures vis-à-vis d'autres techniques et la non nécessité du vide, ces avantages font de l'électrodeposition, une technique non coûteuse [19]. L'électrodeposition peut d'une façon précise et homogène contrôler le processus de croissance. Le procédé d'électrodeposition dans les solutions aqueuses est fortement influencé par le potentiel/courant, la température, le pH, la concentration des sels des métaux, la nature du substrat, agitation et le temps.

Le mécanisme de l'électrodeposition des oxydes diffère de celui d'un métal simple. La réaction totale simplifiée de la formation de l'oxyde par l'électrodeposition cathodique peut être donnée comme suit:

$P (M) \text{ solution} + P (O) \text{ solution} + e^- \text{ substrat} \leftrightarrow (MO) \text{ substrat} + \text{produits solubles}$

Avec P (M) : précurseur de métal et P (O) : précurseur de l'oxygène. Ces derniers doivent être dissous dans une solution électrolytique [20].

Le mécanisme de l'électrodéposition d'un métal M sur une électrode peut être décrit par les trois processus élémentaires suivants: transfert de masse, transfert de charges et les réactions de surface.

Transfert de masse

Le transfert de masse, dite également transfert de matière, correspond au transfert des ions entre la solution et la surface de l'électrode. Le déplacement de ces espèces est effectué selon trois modes de transport, à savoir, la diffusion, la migration et la convection.

La diffusion : qui est le déplacement des espèces sous l'effet du gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution.

La migration : qui est le déplacement des ions sous l'effet du champ électrique provoqué par la différence de potentiel entre la cathode et l'anode.

La convection : qui est le déplacement des espèces sous l'effet d'un gradient de température ou une agitation mécanique.

Transfert de charges

Le transfert de charges correspond à l'association des électrons aux ions métalliques au voisinage de la surface de **l'électrode**.

Les réactions de surface

Ces réactions englobent les réactions de croissance de germe métallique ainsi que les phénomènes d'adsorption et de dés adsorption au niveau des électrodes. Les propriétés du matériau déposé sont influencées par plusieurs paramètres expérimentaux [21].

I.4.Facteurs de processus d'électrodéposition

Les facteurs influents sur les propriétés des couches élaborées par voie électrochimique sont :

- ❖ **Température** : Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi accélère le processus de micro cristallisation. A ce moment-là, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux.

Elle permet aussi la préparation des solutions plus concentrées en augmentant la solubilité des sels.

- ❖ **pH du bain:** Un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une
- ❖ substance tampons. Le choix du pH se fait avec précision et pour s'attendre à des dépôts avec des propriétés physiques et mécaniques optimales.
- ❖ **Agitation (conditions hydrodynamiques) :** Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue, il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, facilitant la diffusion des ions et s'oppose donc à l'épaississement de la couche de diffusion.
- ❖ **Densité de courant ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) :** Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début de la vitesse de formation des germes augmente sans aucune modification au niveau de la croissance. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions. Cependant, si la densité de courant devient trop grande, la croissance des cristaux est irrégulière. On obtient des dépôts poreux et spongieux, souvent peu adhérents à la cathode.
- ❖ **Nature du substrat et son état de surface :** Le traitement de surface à recouvrir est extrêmement important, il faut donc éviter toute interposition de substance étrangère comme graisse, dépôt d'impureté, salissure et des oxydes. Il est indispensable de choisir judicieusement les conditions opératoires, afin de favoriser au maximum le contact direct entre les atomes du réseau du substrat et ceux du métal à déposer. Les propriétés de la couche dépendent beaucoup de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie.
- ❖ **Concentration de l'électrolyte :** Une augmentation de concentration conduit à une meilleure micro cristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins.
- ❖ **Additifs organiques ou minéraux :** L'addition d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire qui ne prennent pas part au processus électrolytique mais permettant de diminuer la résistance de l'électrolyte, est souvent intéressante.
- ❖ **Tension d'électrolyse :** On appelle tension de décomposition de l'électrolyte la tension à laquelle en observant un courant appréciable. L'élévation de la tension, fait

augmenter la densité du courant, par conséquent la vitesse de la réaction électrochimique augmente et favorise des dépôts fins [22]

I.5. Paramètres contrôlés des dépôts

La mesure et le contrôle des propriétés des revêtements obtenus électrolytiquement ou par une réduction chimique prennent aujourd'hui une importance considérable. La situation économique actuelle exige l'obtention de plus en plus une qualité meilleure.

I.5.1. Contrôle de l'adhérence

Elle est définie comme la force appliquée pour séparer le dépôt de son support, elle est liée aux conditions initiales métalliques du support et les premiers germes métalliques déposés. En général l'adhérence est liée à la répartition du courant, et aussi dépend de l'épaisseur du dépôt, de la nature du support et la nature de la couche déposée.

I.5.2. Contrôle de la brillance

Un aspect brillant est souvent recherché lorsque le dépôt à des fins esthétiques. L'impression de brillance est liée au mode de réflexions de la lumière sur la surface qui paraît brillante. Si la réflexion est directionnelle, et même si elle est diffusée. Les additifs brillantiers sont aussi des inhibiteurs de cristallisation, ils agissent en uniformisant les vitesses de croissance des différentes faces cristallines.

I.5.3. Contrôle de la rugosité

Si l'on coupe normalement une surface par un plan, on obtient une courbe appelée profil de surface. C'est à partir de ce profil que l'on analyse les différents défauts de la surface. Parmi ces défauts qui caractérisent la rugosité de surface; ce sont des défauts constitués par stries ou sillons. Il existe plusieurs paramètres de rugosité pour décrire l'état d'une surface donnée :

Profondeur maximale de rugosité : R_a C'est la distance maximale entre creux et la saillie.

Ecart moyen arithmétique par rapport à la ligne moyenne R_a , soit O_x et O_y nouveaux système d'axe. R_a : égale à la moyenne arithmétique calculée sur la longueur d'évaluation, de la valeur absolue de l'ordonnée y entre chaque point de la courbe enregistrée et l'axe O_x .

I.5.4. Contrôle de l'épaisseur

La qualité fondamentale qui définit le revêtement et son épaisseur. Il est indispensable que le nombre définissant cette épaisseur ait la même signification pour le producteur et l'utilisateur, et que son obtention soit reproductible quelque soit la méthode d'essai utilisée.

I.5.5. Contrôle de l'aspect

Le contrôle de l'aspect est effectué par l'observation visuelle des plaquettes. Donc le Contrôle visuel est très important et même irremplaçable où il y a brillance, tâche, cloque et Piqure et aussi peut s'effectuer avec cellule de HULL qui peut déterminer les zones de brillance ainsi que la répartition du courant et du métal à la surface du panneau de contrôle, ainsi que les imperfections et défauts superficiels.

I.6. Zingage électrochimique

Le zinc forme de nombreux sels solubles, et dans des conditions déterminées, peut être "électro déposé" par des solutions acides (au sulfate, fluoroborate, chlorure, sulfamate, etc.) et par des solutions alcalines (au cyanure, pyrophosphate de zinc, éthanol amine, etc.). En fonction des exigences de production et du type de zingage, il est possible de réaliser des installations aux bains aromatiques pour des usinages variés [23].

I.6.1. Bains acides aux sulfates

Bain N°1

Sulfate de zinc	180 g/l (1 M)
Chlorure de zinc	14 g/l (0,1 M)
Acide borique	12 g/l (0,2 M)
Température	30°C
Ph	4
Densité de courant	0,5-7,5 A/dm ²
Vitesse de déposition de la charge de zinc	10-11 µ/heure

Bain N°2

Na ₂ SO ₄	4 g/l
H ₃ BO ₃	5 g/l
ZnSO ₄ .7H ₂ O	450 g/l
Al ₂ (SO ₄) ₃	30 g/l
Température	24°C
Ph	4
Densité de courant	2A/dm ²

I.6.2. bains au fluoborate**Bain N°1**

Sulfate de zinc	180 g/l (1 M)
Chlorure de zinc	14 g/l (0,1 M)
Acide borique	12 g/l (0,2 M)
Température	30°C
Ph	4
Densité de courant	0,5-7,5 A/dm ²
Vitesse de déposition de la charge de zinc	10-11 µ/heure

Bain N°2

Fluoborate de zinc	200 g/l
Chlorure d'ammonium	54 g/l
Fluoborate d'ammonium	35 g/l
Extrait de réglisse	1 g/l
Température	25-40°C
pH	3,5-4,0
Densité de courant	2-10 A/dm ²
Vitesse de déposition de la charge de zinc	9-10 µ/heure

I.6.3. Bains au sulfamate

Sulfamate de zinc	258 g/l
Zn	65 g/l
Sulfamate d'aluminium cristallisé	34 g/l
Température	25°C
pH	3,3
Densité de courant	8-14 A/dm ²
Tension	0,4-3,6 V
Vitesse de déposition de la charge de zinc	8-10 µ/heure

I.6.4. Bains au chlorure

Chlorure de zinc	135 g/l
Chlorure de sodium	230 g/l
Chlorure d'aluminium	22,5 g/l

Température	18-30°C
pH	3,0-4,0
Densité de courant	1,5-4,5 A/dm ²
Vitesse de déposition de la charge de zinc	7-9 µ/heure

I.6.5. Bains au zincate

Sulfate de zinc	230 g/l
Hydrate de sodium	175 g/l
Carbonate de sodium	87,5 g/l
Sulfate de sodium	37,5 g/l
Cyanure sodium	25 g/l
Sel de Rochelle	62,5 g/l
Température	25-40°C
Densité de courant	3-4 A/dm ²
Vitesse de déposition de la charge de zinc	6-7 µ/heure

I.6.6 Bain d'oxyde de zinc

NaOH	100 g/l
ZnO	10 g/l
Température	50°C
pH	13
Densité de courant	2A/dm ²

I.7. Corrosion

I.7.1. Introduction

La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état original d'oxyde, carbonate, plus stable par rapport au milieu considéré, et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés. Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable, étant donnée l'utilisation de plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne [24].

I.7.2. Définition de la corrosion

La corrosion est définie comme étant l'attaque des matériaux par des moyens non mécaniques, elle se définit aussi comme étant la dégradation du matériau ou de ses propriétés par interaction chimique avec son environnement. Une autre définition considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux à leurs états de minerais. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quant elle apparaît dans les environnements gazeux, elle est dite humide, lorsqu'elle ait lieu dans les électrolytes liquides [25].

I.7.3. Classification de la corrosion

Selon la nature de l'environnement et le comportement du métal, on peut définir le type de corrosion. En général, Il existe deux grandes familles de corrosion:

I.7.3.1. La corrosion sèche (chimique)

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action de gaz (O_2 , H_2S et CO_2). Lorsque le réactif est gazeux ou que cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : corrosion sèche ou corrosion à haute température.

I.7.3.2. La corrosion humide (électrochimique)

Si le réactif est liquide, il est en général accompagné d'une corrosion électrochimique qui est produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et la réduction des agents corrosifs existants dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [26].

I.7.4. Les Formes de corrosion

La corrosion des métaux prend de nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée.

I.7.4.1. Corrosion uniforme (généralisée)

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides [27]. C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène [28].

I.7.4.2. Corrosion localisée

C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique [26]. Ce type de corrosion se manifeste par une attaque localisée pouvant entraîner des dommages très importants (perforation de conduite), sans que le métal présente dans son ensemble une perte de poids significative [25].

- **corrosion galvanique** : C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes se consomme au bénéfice de l'autre qui reste intacte [24].
- **Corrosion par piqûre** : C'est une catégorie dangereuse et difficile à détecter. Elle s'initie généralement par piqûres superficielles, qui se propagent à l'intérieure de la masse où la dissolution devient très rapide, se que fragilise le matériau. Les revêtements cathodiques sont siège de ce type de corrosion [27].
- **Corrosion caverneuse** : Elle se rencontre dans des zones confinées de faible volume et où le milieu est stagnant, telles que les interstices entre deux plaques rivées, les zones sous dépôts ou les joints. Le mécanisme de l'attaque est avant tout lié à une modification locale de la composition du milieu [26].
- **Corrosion inter granulaire** : Est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique [27].
- **Corrosion érosion** : elle correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée [29].

I.7.5. Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux sont représentés sur le tableau suivant :

Tableau. I.1. Factures de corrosion [26].

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs Métallurgique	Facteurs définissant Les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
--------------------------------	---------------------------	--	--------------------------------

Concentration de réactif	Procédé d'élaboration		Etat de surface	Vieillessement
Teneur en oxygène	Impuretés		Forme des pièces	Tensions
pH de milieu	Traitements		Sollicitations mécaniques	mécaniques
Température	thermiques	et	Procédés	Température
Pression	mécaniques		d'assemblage	Modification des revêtements
	Additions protectrices			protecteurs

I.7.6.Moyens de protection contre la corrosion

Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourraient influencer le comportement du système métal/milieu. Ainsi, en plus des mesures de prévention permettant d'éviter de nombreux problèmes de corrosion (choix judicieux des matériaux et de la forme des pièces qu'on veut obtenir, etc.) [28]. En matière de protection contre la corrosion ; Il existe de très nombreux moyens de protection contre la corrosion [24].

I.7.6.1.Protection électrochimique

Elle fait de deux manières, protection cathodique ou protection anodique.

Protection cathodique

Le principe de la protection cathodique consiste en l'apport des électrons nécessaires à la structure métallique à protéger, pour supprimer ou réduire sa dissolution. Cet apport se fait par deux méthodes, soit par un courant imposé à partir d'une source extérieure de courant continu, soit par couplage galvanique (anode sacrificielle) avec un métal moins noble qui se corrode à la place de la structure à protéger. Dans les deux cas, le potentiel du métal à préserver est déplacé vers les valeurs négatives, ce qui permet de diminuer ou d'éviter les réactions anodiques de dissolution.

Protection anodique

Ce type de protection est réservé aux matériaux possédant un domaine de passivation anodique sur leurs courbes intensité-potentiel. Le principe consiste à maintenir le métal dans ce domaine anodique par application d'un potentiel correspondant. Dans ce cas, le courant de corrosion est fortement réduit. Il est généralement assuré par une source extérieure de courant [25].

I.7.6.2. Protection par revêtement

Protection par revêtement métallique

Une autre approche générale est de séparer le métal de son environnement corrosif en utilisant un revêtement. Tout métal immergé dans une solution électrolytique quelconque, prend un potentiel de dissolution (corrosion naturelle) que l'on peut mesurer expérimentalement. Pour une solution donnée, il est possible d'établir la série galvanique correspondante, c'est à dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel. Selon la place relative occupée par le métal protecteur par rapport au métal à protéger, nous distinguons deux types de revêtements [28] :

- **Revêtement anodique** : C'est le dépôt d'un métal plus réducteur (Le zinc, le cadmium et l'aluminium).
- **Revêtement cathodique** : C'est le dépôt d'un métal moins réducteur (chrome, nickel).

Protection par revêtement non métallique

C'est une protection physique. Elle dure aussi longtemps que dure de protecteur.

I.7.6.3. Protection par ajout d'inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [29].

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1. Introduction

Dans ce chapitre on va décrire le dispositif expérimental d'électrodéposition, la procédure expérimentale (préparation des surfaces, composition des bains utilisés, conditions opératoires, etc.) ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les différents revêtements réalisés.

II.2. MATERIAUX

II.2.1. Substrat utilisé

Les pièces utilisées comme substrat des revêtements sont du Cuivre industriel utilisé par l'ENICAB pour la fabrication des câbles électriques. Les pièces sont de forme cylindrique avec 2.7 mm de diamètre et 4cm de longueur (Figure II.1).



Figure I.1. Dimensions et forme des pièces utilisées.

II.2.2. Composition du substrat en (%)

La composition chimique en pourcentage massique est donnée dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Composition chimique des Cuivres utilisés

%Cu	%As	%Sb	%Bi	%Se	%Te	%Fe	%Ni	%Zn	%Sn	%Pb
96.95	0.4	0.4	0.1	0.2	0.1	0.8	0.7	0.1	0.05	0.2

II.2.3. Caractéristiques mécaniques

Les caractéristiques mécaniques de notre substrat sont résumées dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Caractéristiques mécaniques.

Allongement	Charge à la rupture	Résistivité électrique
45%	235 N/mm ²	0,3514 Ω/Km

II.2.4. Plaques de zinc

Comme anodes, nous avons utilisés deux plaques de zinc rectangulaires de part et d'autre de la cathode, de pureté 99.98% environ

II.3. Matériel utilisé

Tableau II.3. Matériel utilisé.

Matériel	Type - Model
Agitateur mécanique avec barreau aimanté	LMS-1003
Diffractomètre des rayons X	Rigaku Miniflex 600
Microscope électronique à balayage de type	TESCAN VEGA3
Générateur de courant continu	Model 1601
Polisseuse	MECAPOL P260
pH-mètre	903
Four	Nabertherm
Balance électronique	FA-2004B

II.4. Produits chimiques

Toutes les solutions utilisées ont été préparées dans l'eau distillée avec les produits commerciaux (poudre) suivants :

Sulfate de Zinc hydraté (ZnSO₄.7H₂O).

Chlorure de Zinc (ZnCl_2).

Chlorure de sodium (NaCl).

Acide borique (H_3BO_3).

Hydroxyde de sodium (NaOH).

Carbonate de sodium (Na_2CO_3).

Chlorure Ammonium (NH_4Cl).

Chlorure d'hydrogène (HCl) dilué (10%).

Acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

II.5. Préparation de l'état de surface de l'éprouvette

II.5.1. Polissage

Les éprouvettes sont polies à l'aide de papier abrasif de différentes granulométries 600, 800, 1000 et en fin 1200.



Figure II.2. schéma de papier abrasif.

II.5.2. Dégraissage électrolytique

Pour les opérations de dégraissage on a utilisé l'électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du carbonate de sodium (Na_2CO_3). L'opération

est réalisée pendant 2 minutes sous une densité de courant de l'ordre de 2 A/dm^2 et à une température d'environ 25C° .

II.5. 3. Décapage chimique

Cette opération a été réalisée dans l'acide chlorhydrique (10% en volume).

Les échantillons ont été totalement immergés dans la solution acide pendant 2 min.

II.5.4. Rinçage

Après la réalisation de décapage chimique sur des échantillons, on les a rincés immédiatement dans l'eau distillée, l'acétone puis dans la solution de notre bain.

II.6. Electrodeposition

L'élaboration des dépôts de zinc a été réalisée au niveau du Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications de l'Université de BISKRA.

II.6.1. Composition des bains d'électrodeposition

Le bain de zinc utilisé dans ce travail, a été préparé au niveau du Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications de l'Université de BISKRA.

Le tableau suivant récapitule la composition et les concentrations utilisées pour les différencier dépôts électrolytiques :

a -Bain de zinc de sulfate

Tableau II.4. Composition de bain d'électrodeposition.

Composition	Concentration (g / l)
ZnSO ₄ , 7H ₂ O	64.6
H ₃ BO ₃	24.8

b –Bain de zinc de chlorure

Tableau II.5. Composition de bain d'électrodeposition.

Composition	Concentration (g / l)
ZnCl ₂	12.9
NH ₄ Cl	89

1. La source principale d'ion Zn^{+2} est constituée par le sulfate de zinc et chlorure de zinc qui favorise la dissolution anodique par réduction de la polarisation anodique. Elle

accroît aussi la conductivité, le pouvoir de répartition et influence l'interface cathodique. Ces effets s'accroissent avec la teneur en sulfate et chlorure.

2. Acide Borique (H_3BO_3) faiblement ionisé : $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+$; $\text{p}K_a = 9,2$
 - Il agit comme tampon dans les électrolytes de zingage.
 - Il agit en régulant le pH dans le film cathodique.
 - Il évite la précipitation d'hydroxyde de zinc [$\text{Zn}(\text{OH})_2$]. Son effet est maximal autour de pH 11.8.
 - Il minimise le dégagement d'hydrogène dans le voisinage immédiat de la cathode et permet ainsi de fixer le pH de la solution.
3. Chlorure d'ammonium évite la précipitation d'hydroxyde de zinc. [27]

II.7. Réalisation des dépôts

II.7.1. Cellule expérimentale

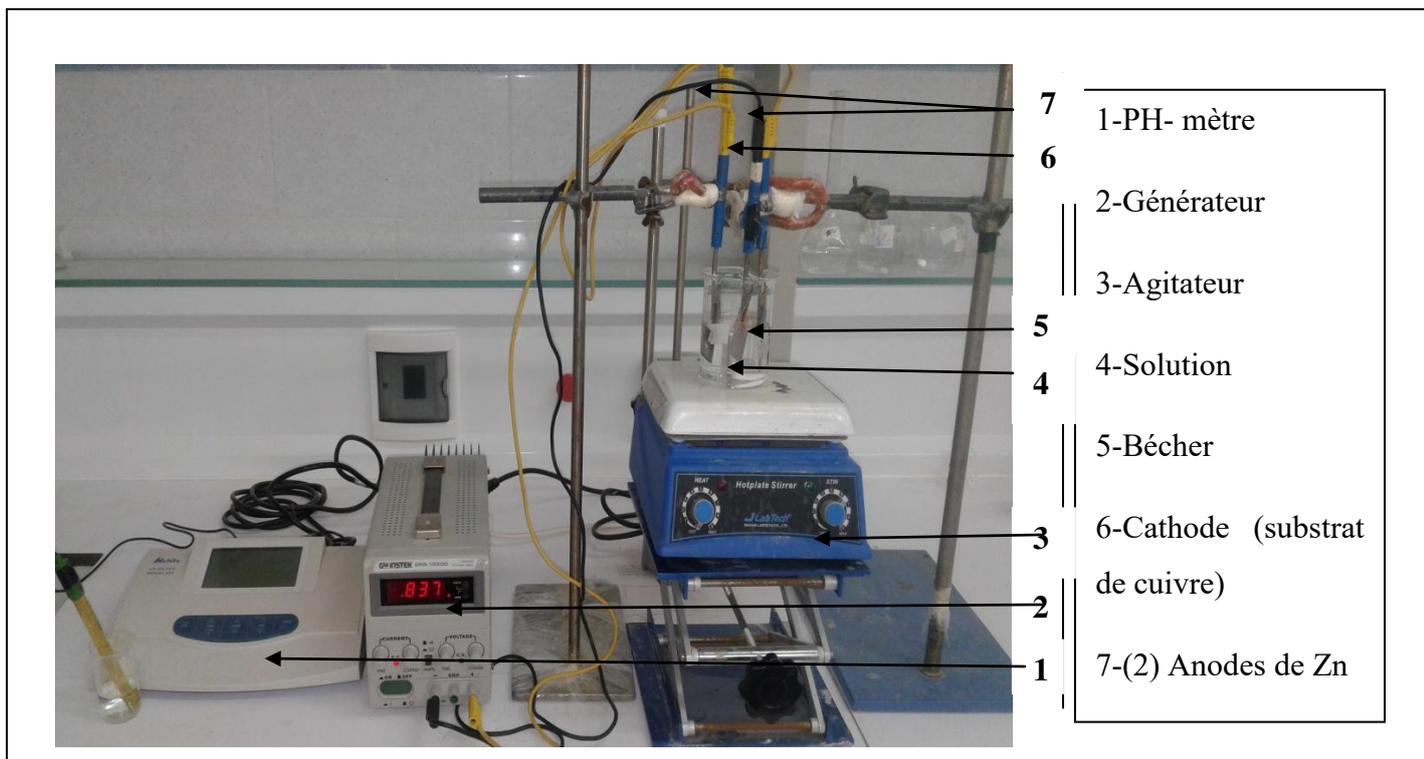


Figure II.3. Schéma du dispositif expérimental.

- Une source de courant (générateur de courant continu).

- Une cellule d'électrolyse, d'environ 300 ml de volume qui contient trois électrodes, deux d'entre elles constituent les anodes qui sont en zinc dans notre cas, et la troisième constitue la cathode qui est cuivre.

-Un ensemble d'appareils de mesure (pH mètre, thermomètre).

II.7.2. Conditions opératoires

Les bains obtenus sont soumis à l'agitation pendant 24 heures pour obtenir une bonne dispersion. Les différents paramètres de la densité de courant pendant d'électrodéposition sont : 20, 36, 40, 50, 60, 80, 144 mA/cm². Avec T=22 °C, PH=5.2 et t= 20 et 30 min

II.8. Caractérisation de revêtements électrodéposés

II.8.1. Contrôle de revêtements

II.8.1.1. Mesure de l'adhérence de la couche

La mesure de l'adhérence des couches électrodéposées a été effectuée par la méthode du choc thermique (chauffage des cuivres 300°C pendant 30 min, puis trempe à l'eau à température ambiante).

II.8.1.2. L'épaisseur

Les épaisseurs des dépôts électrodéposés comme l'ensemble des revêtements de surface peuvent être mesurés par la méthode pondérale suivante :

$$e = \frac{m}{\rho S} \dots\dots\dots (II.1)$$

Où

e (cm) : épaisseur du dépôt

ρ (g / cm³) : masse volumique de dépôt

S (cm²) : surface soumise au test.

m (g) : masse de dépôt.

$$m_{\text{dépôt}} = \Delta m = m_f - m_i \dots\dots\dots (II.2)$$

m_f (g) : la masse de l'échantillon après revêtement.

m_i (g) : la masse de l'échantillon avant revêtement.

II.8.2. Test de corrosion

Les tests de corrosion peuvent être classés selon trois groupes distincts : Méthode de la masse perdue, les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.8.2.1. Méthode de la masse perdue

Cette méthode de caractérisation consiste à plonger dans chaque bécher contenant le milieu agressif (3,5g/l NaCl) un échantillon de chaque bain pendant une durée de 10 jours, à la température ambiante, le pH du milieu est environ 6,5. La partie nue de chaque échantillon est enrobée d'une couche de vernis pour ne pas être attaquée par le milieu agressif (fig. II.4). Après cette période d'immersion, les échantillons sont retirés de la solution, rincés avec l'eau distillée et l'acétone puis séchés. Finalement, les échantillons sont pesés afin de déterminer la masse perdue et le taux de corrosion pour chaque revêtement.

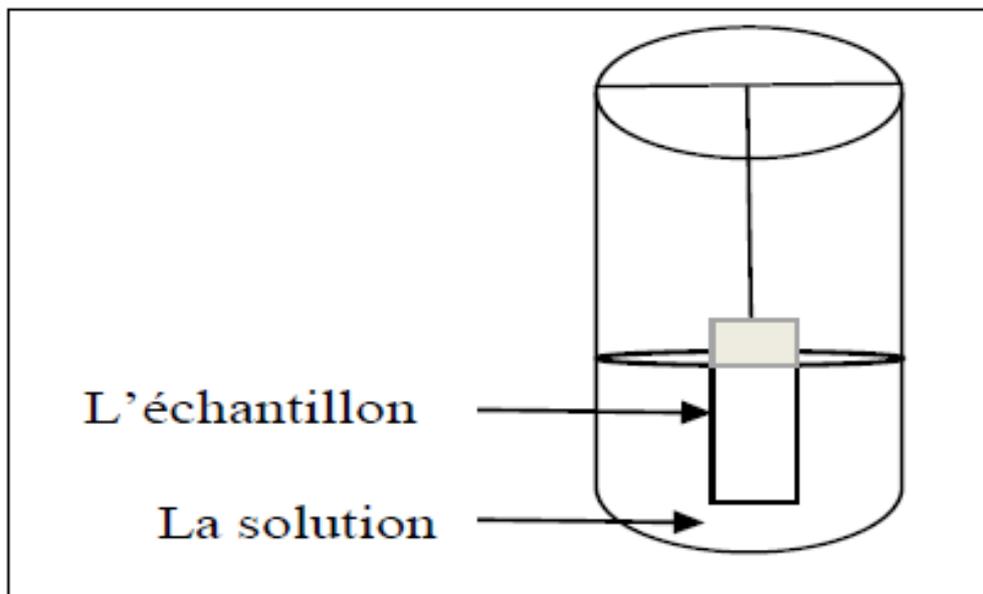


Figure II.4. Dispositif expérimental de la technique de la masse perdue.

II.8.3. Méthode d'analyse

II.8.3.1. Diffraction des rayons X

L'étude de la caractérisation structurale des dépôts Zn sur substrat Cuivre exige l'emploi de la technique de la diffraction des rayons X a pour objectif de déterminer, la cristallinité de la structure et l'orientation cristallographique. Les données collectées sont présentées sous forme de spectre, dit spectre de diffraction des rayons X.

On rappelle, que l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente dans toutes les directions. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible dans le cas de la diffusion par un électron ou un atome. En revanche, la diffusion par la matière, c'est-à-dire un ensemble d'atomes, induit une interférence des ondes cohérentes diffusées par

chaque atome. Cette onde dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. Afin que la diffraction des photons X soit une entité mesurable, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier.

Effectivement, il faut que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur sous forme de spectres de diffraction.

Ces derniers, sont comparés avec ceux de références catalogués dans les bases de données (fichier J.C.P.D.S : Joint Commette for Powder Diffraction Standards) ou dans 1 littérature, pour confirmer ou infirmer la formation d'une phase cristalline. [30]

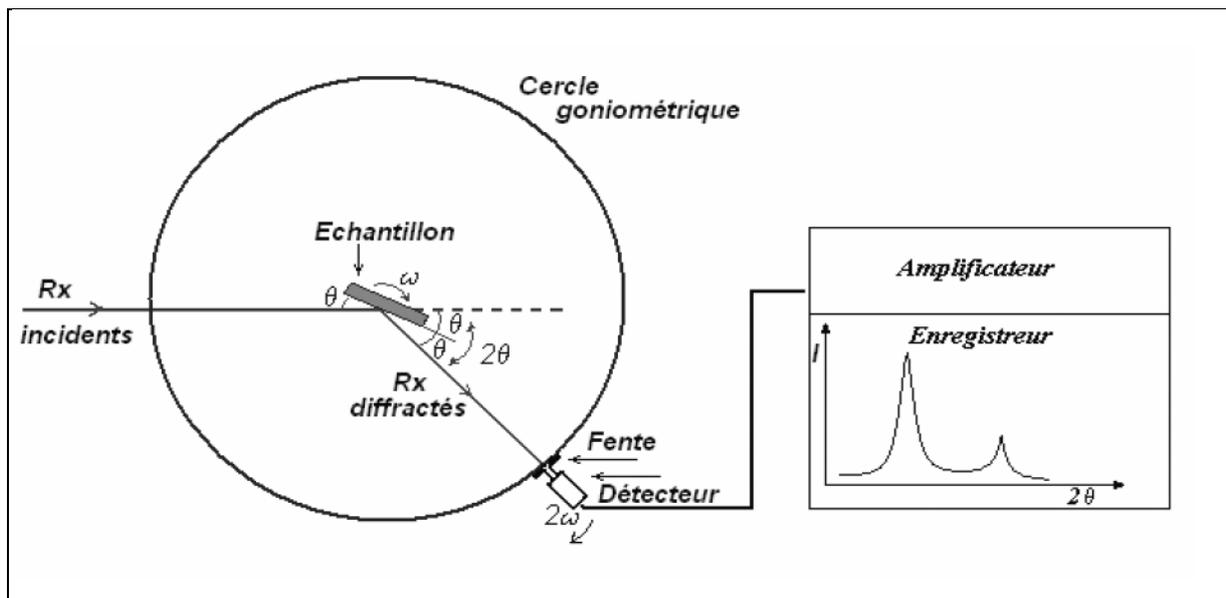


Figure II.5 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre rasant de rayons X [4].

La taille des cristallites des différents échantillons, a été déterminée par la relation de Scherrer. L'équation de Scherrer a été établie initialement pour des cristaux de même dimension, de forme et de symétrie cubiques. Cette relation permet d'estimer la dimension moyenne des cristallites mesurées perpendiculairement aux plans qui diffractent.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (II.3)$$

β : Largeur à mi-hauteur

D : Dimension linéaire moyenne

k: Constante de Scherrer $k = 0,9$ [31]

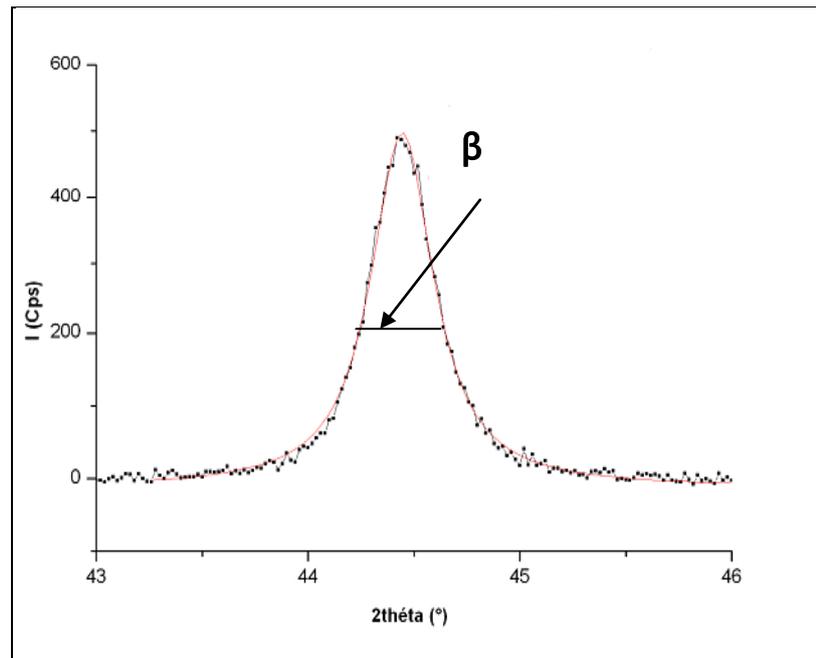


Figure II .6. Illustration de β à partir de la courbe de DRX [32].

II.8.3.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour réaliser des micrographies de la surface des échantillons, afin de caractériser les différents dépôts et la corrosion des surfaces. Les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye comme une sonde point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés: Les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusés, électrons transmis, rayons X émis sont captés de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon [27].

L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface du solide provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible, inférieure à 50 eV, sont détectés par un détecteur couplé à une console vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau incident (Figure II.7)



Figure II.7. Schémas Microscopie électronique à balayage.

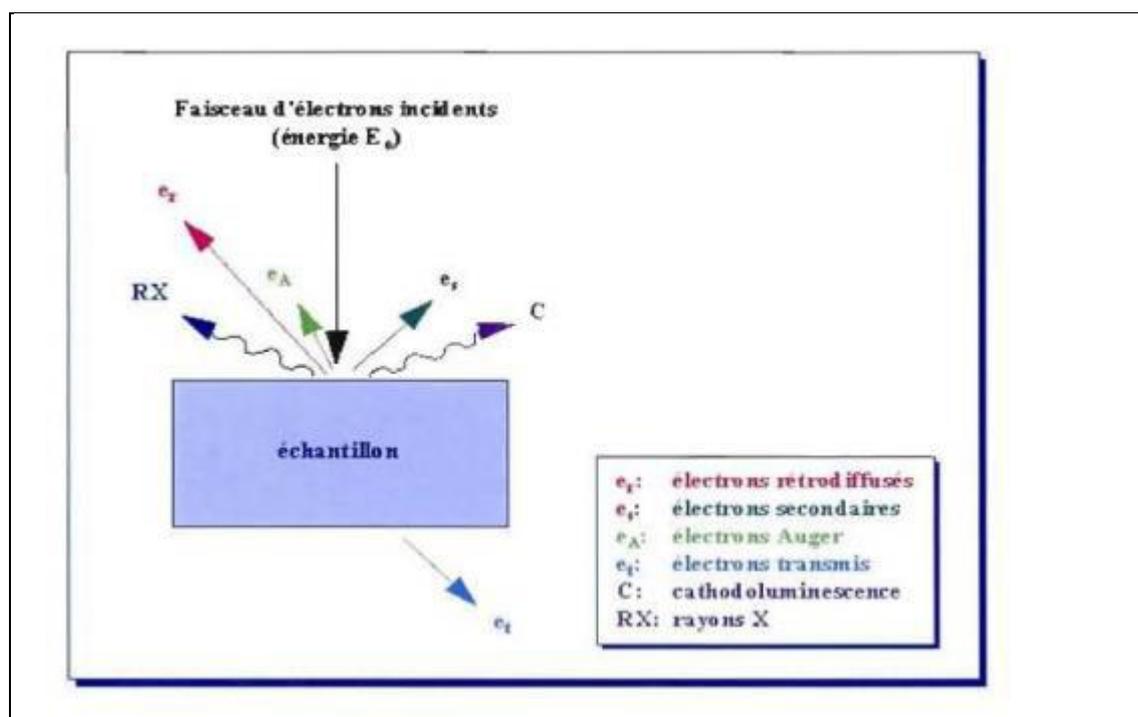


Figure II.8. Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon solide [33].

**CHAPITRE III : RESULTATS ET
INTERPREATIONS**

III.1.Introduction

Dans ce chapitre on va présenter les résultats obtenus en menant notre étude expérimentale. Cette étude a pour but de caractériser les revêtements réalisés par électrodéposition en utilisant plusieurs techniques (diffraction des rayons X, morphologie des couches électro déposées dans le but examen de surface, méthode de la masse perdue pour étudier corrosion, etc.) et ce en fonction des différentes conditions expérimentales (nature du bain électrolytique et intensité de courant). L'objectif étant de déterminer les conditions qui permettent d'avoir les revêtements qui résistent le mieux à la corrosion.

III.2. Adhérence

Le test du choc thermique réalisé pour les différentes couches électrodéposition nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence. Cette meilleure performance d'adhésion est indispensable pour tout genre de dépôt car, un dépôt n'est bon et durable que si l'adhérence au substrat est meilleure.

III.3.L'épaisseur

Après la détermination de la masse de dépôt, l'épaisseur est obtenue d'après la formule

$$e = \frac{m \text{ dépôt}}{\rho} \dots\dots\dots (III.1)$$

Donnant l'épaisseur du revêtement est donnée dans le cas idéal (rendement du bain égale à 100 %), en réalité le rendement est inférieur à 100% ; donc l'épaisseur des dépôts est exprimée par la formule [27] :

$$e = \eta e_{th} \dots\dots\dots (III.2)$$

Où :

$\eta = 0.99$ rendement d'un bain de Zn.

La réalisation de dépôts Zn sur le substrat de cuivre se fait à des densités de courant variant de 20 à 144 A/cm², le temps de dépôt est 20 min dans la Température de room.

Dans les tableaux ci-dessous, on expose les résultats des calculs des épaisseurs menés en utilisant l'équation (III-1). Quant à la masse de dépôt (Δm), elle a été calculée en utilisant les masses (m_1) et (m_2) obtenues en pesant nos éprouvettes avant et après les revêtements.

Tableau III.1. Epaisseurs et masses des dépôts réalisés dans le bain chloruré.

Densité de courant J (mA/cm ²)	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	Epaisseur (μm)
36	0,5561	0,5604	0,0043	0,6502	9.2624
40	0,498	0,5024	0,0044	0,6255	9.8521
50	0,4947	0,5004	0,0057	0,6255	12.7629
80	0,4305	0,43657	0,00607	0,6255	13.5914
144	0,6055	0,6064	0,0009	0,6255	2.0152

Tableau III.2. Epaisseurs et masses des dépôts réalisés dans le bain sulfaté.

Densité de courant J (mA/cm ²)	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	Epaisseur (μm)
20	0,796	0,8056	0,0096	0.8233	16.3311
40	0,4088	0,4242	0,0154	0.6255	34.4822
60	0,8455	0,875	0,0295	0.8233	50.1840
80	0,48861	0,51336	0,02475	0.6255	61.5754

III.3.1) Influence de l'intensité de courant

Les variations des épaisseurs en fonction de l'intensité du courant électrique pour chacune des conditions expérimentales (bains chloruré ou sulfaté) sont reportées dans les figures qui suivent.

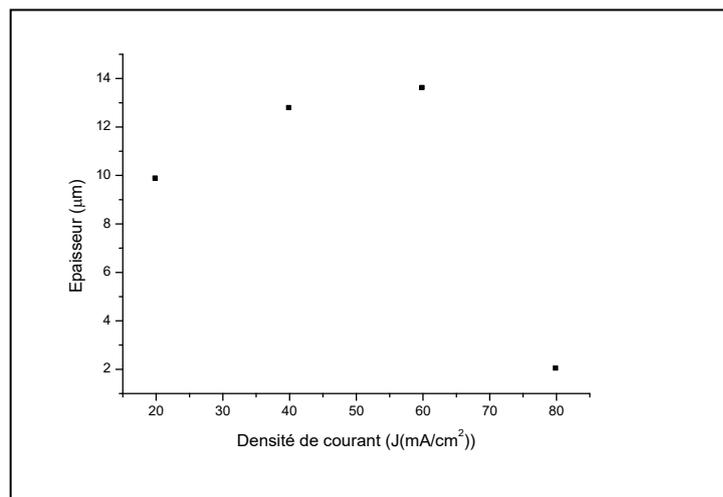


Figure III.1. Epaisseur du revêtement en fonction de l'intensité du courant électrique, éprouvettes revêtues dans un bain chloruré.

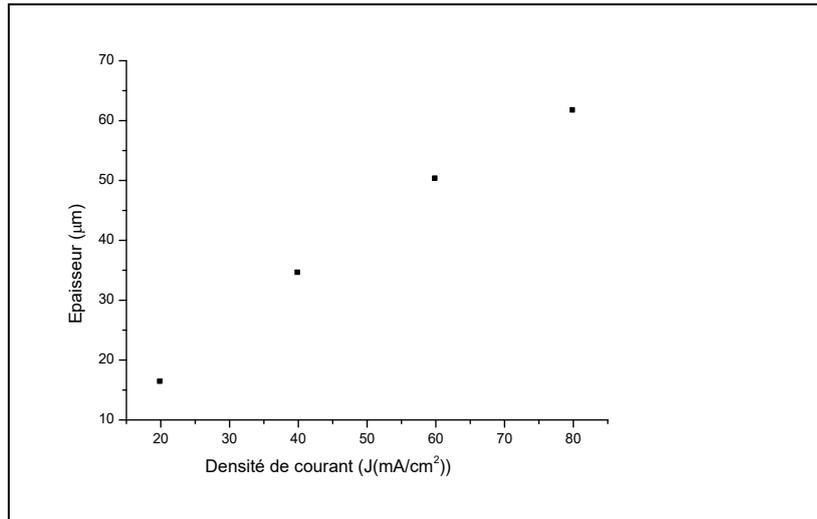


Figure III.2. Épaisseur du revêtement en fonction de l'intensité du courant électrique, éprouvettes revêtues dans un bain sulfaté.

III.3.2) Influence du bain électrolytique

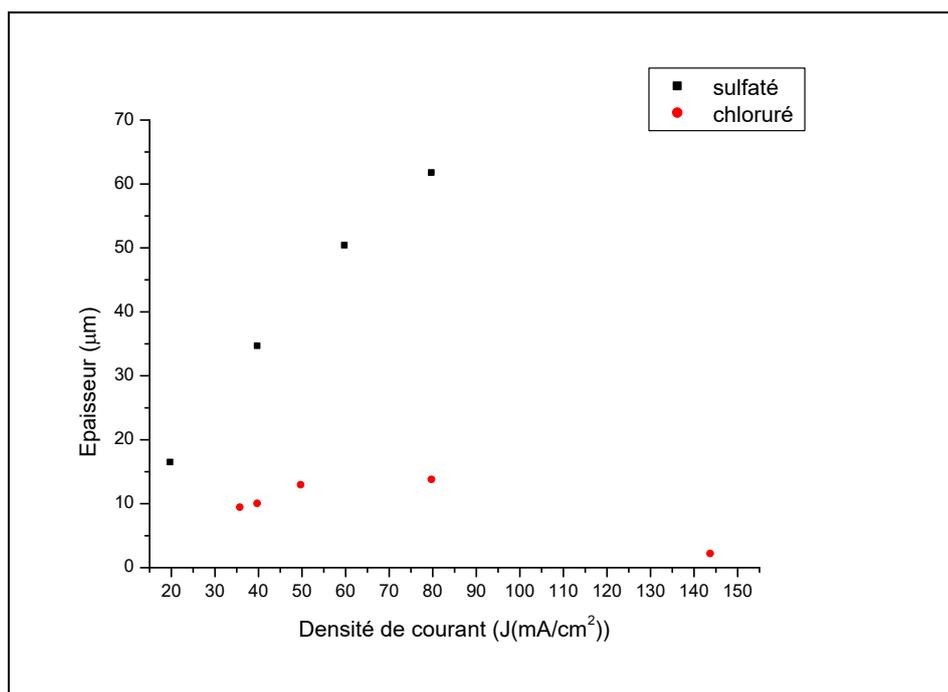


Figure III.3. Épaisseur du revêtement en fonction de l'intensité du courant électrique, éprouvettes revêtues dans les bains sulfaté et chloruré.

Les courbes exposées ci-dessus ont été tracées parce que dans la caractérisation du revêtement, le choix de l'intensité de courant et du type d'électrolyte ont une grande influence sur l'épaisseur du revêtement. En effet, les variations de l'intensité de courant et du type d'électrolyte tout en fixant la

température, le temps de dépôt et le pH, induisent des variations de l'épaisseur du revêtement. Donc, les graphes qu'on a tracés permettent de choisir l'intensité et le bain les plus appropriés pour obtenir le meilleur revêtement du point de vue épaisseur.

Des courbes exposées ci-dessus, on peut tirer les conclusions suivantes:

- la figure (III.1), on remarque une augmentation de l'épaisseur du revêtement de zinc sur le substrat en cuivre avec une augmentation de la densité de courant. Ce qui est très logique et conforme avec la littérature. Il y a une diminution d'épaisseur, jusqu'à la densité de courant $J = 80 \text{ mA} / \text{cm}^2$. Ceci indique que la cinétique de sédimentation à $J = 50 \text{ mA} / \text{cm}^2$ est plus rapide que $J = 80 \text{ mA} / \text{cm}^2$.

D'après les tests d'adhérence, on a trouvé que le meilleur dépôt est celui obtenu pour une densité de courant $J = 50 \text{ mA/cm}^2$.

- La figure (III.2), On remarque une augmentation de l'épaisseur en fonction de la densité. Ce qui est très logique et conforme avec la littérature. Des revêtements visuellement acceptables ont été obtenus dans la plage de densité de courant de 40 et 60 mA / cm^2 , plus la densité de courant est élevée, plus le taux de sédiments et l'accumulation de dépôts sont rapides.
- Les épaisseurs des revêtements formés dans le bain sulfaté sont plus importantes que celles obtenues dans le bain chloruré
- Dans les courants cellulaires plus élevés, les cellules cathédrales sont couvertes pour les cellules de la coque et les arbres brûlés tels que les sédiments dans une zone à haute densité. Cela est dû à l'excrétion élevée d'hydrogène, ce qui conduit à une concentration accrue d'ions hydroxydes et des hydroxydes métalliques ou sels minéraux basiques qui en résultent. L'inclusion de ces hydroxydes métalliques a donné une couche d'éponge noire à la surface de la cathode. En raison de la décharge rapide d'ions pour former des atomes métalliques, le noyau peut se développer dans la majeure partie de la solution qui a une teneur élevée en minéraux. Dans ces conditions, une formation de nodules ou un dépôt d'arbre s'est produit [34].

III.4.Méthode de la masse perdue

Dans cette partie on va exposer les résultats des tests de la masse perdue, à savoir les taux de corrosion qui en sont tirés et ce en fonction des conditions expérimentales (intensité de courant, nature du bain).

III.4.1. Calcul du taux de corrosion

Les mesures de perte de masse donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion du cuivre immergé dans la solution électrolytique en présence d'agents agressifs qui sont dans ce cas, les ions chlorures.

La vitesse de corrosion est déterminée après 10 jours d'immersion à température constante.

Elle est calculée par la formule suivante :

$$T_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \dots\dots\dots (III.3-a)$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \dots\dots\dots (III.3-b)$$

Où :

T_{corr} : taux de corrosion en (mg / cm².j).

Δm : différence de masse en (g).

S : surface soumise au test en (cm²).

t : temps de l'expérience en (s)

Dans cette partie on va exposer les résultats des tests de la **masse perdue** et ce en fonction des conditions expérimentales (intensité de courant, nature du bain).

III.4.1.1) Bain chloruré

Les résultats obtenus, en fonction de l'intensité de courant, pour les revêtements réalisés ce pour les deux types de bains (chloruré et sulfaté) sont exposés dans les tableaux ci-dessous.

Tableau III.3. Taux de corrosion des dépôts électrolytiques examiné par la méthode de la masse perdue.

Densité de courant J (mA/cm ²)	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	t (j)	Taux de corrosion (g/cm ² . j)	E(%)
36	0,5315	0,5301	0,0014	0,8233	10	0,000170047	121,791934
40	0,6023	0,5999	0,0024	0,6255	10	0,000383693	124,185567
50	0,453	0,4526	0,0004	0,6255	10	6,39488E-05	74,7524752
80	0,6263	0,623	0,0033	0,6255	10	0,000527578	64,5670103
144	0,7347	0,7333	0,0014	0,6255	10	0,000223821	42,1031519

Les courbes ci-dessous représentent le taux de corrosion des différents dépôts en fonction de la densité de courant du Zn.

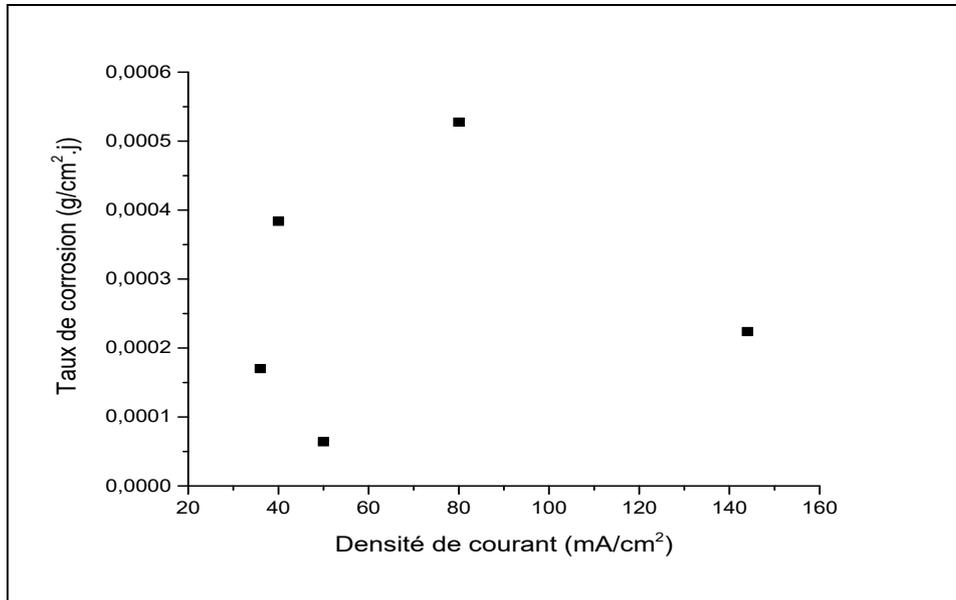


Figure III.4. Taux de corrosion en fonction de la densité de courant.

Dans la figure III.4, on peut constater que le taux de corrosion minimal, qui correspond au revêtement le plus résistant au milieu agressif, qui est constitué de la solution de NaCl, est obtenu pour une densité de courant électrique d'électrodéposition de 50 mA/cm² et la valeur de ce taux est de 6,39488.10⁻⁵ g/cm².j alors que les courants les plus défavorables sont ceux de 40 mA /cm² et 80 mA /cm² qui induisent des taux de corrosion assez élevés.

On observe (tableau III.3) que l'efficacité du courant (CE) diminue avec l'augmentation de la densité de courant qui pourrait être attribuée à l'augmentation rapide du dégagement d'hydrogène. La E(%) est obtenu en utilisant l'équation [35] :

$$E = \frac{\Delta m}{m_{th}} \times 100 \dots\dots\dots (III.4).$$

Est calculé au moyen de la loi de Faraday:

$$m_{th} = \frac{j t M}{n F} \dots\dots\dots (III.5).$$

Où j (mA.cm⁻²): la densité de courant appliquée et M (g. mol⁻¹): la masse molaire de la substance.

Puisque dans les processus d'électrodéposition, l'hydrogène est le deuxième élément produit à la cathode, de nombreux travaux ont étudié l'influence du dégagement d'hydrogène sur la réaction de

dépôt de zinc et en fonction de la composition de l'électrolyte et des conditions de placage; l'efficacité du courant peut varier sur une large plage. Pour l'évaluation de l'impact de la réaction de dégagement d'hydrogène sur l'efficacité du courant, DUNDLKER et al. ont approximé le rendement du courant (E(%)) par le rapport de la densité de courant de réaction du zinc à la densité de courant d'électrode totale par l'équation suivante:

$$E = \eta_j = \frac{j_{Zn}}{j} \dots\dots\dots(III.6).$$

Où j est la densité de courant de la réaction de zinc et j est la densité de courant d'électrode totale.

Considérant:

$$E = j_{Zn} + j_{H2} \dots\dots\dots(III.7).$$

Où j est la densité de courant de la réaction d'hydrogène.

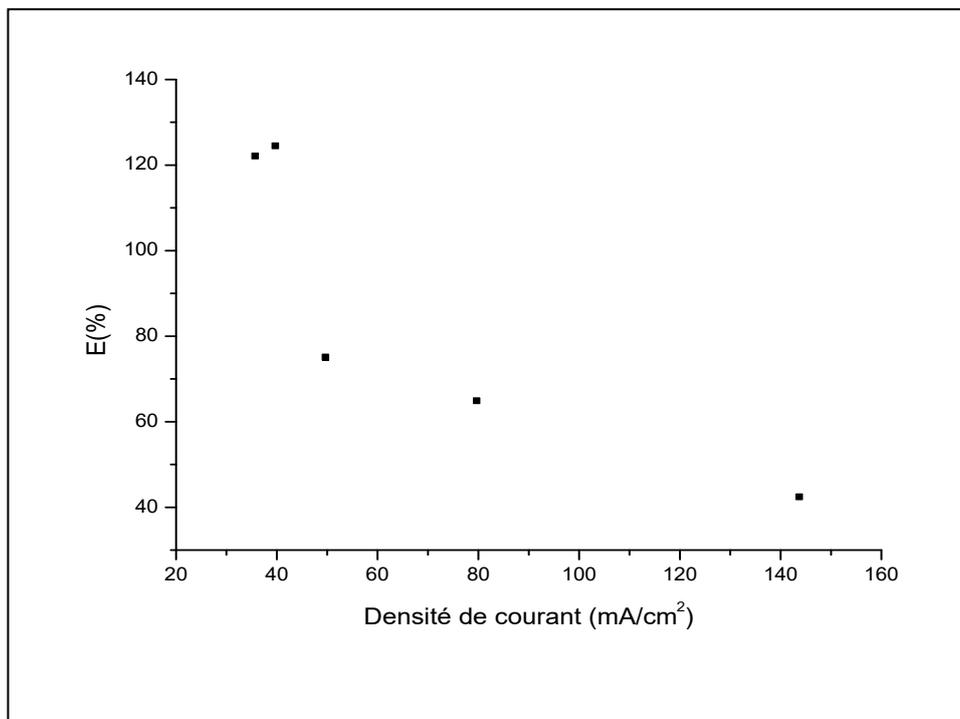


Figure. III.5 .la variation du E(%) en fonction de la densité de courant.

Figure. III.5 montre la variation du E(%) en fonction de la densité de courant. La baisse du E(%) avec l'augmentation de la densité de courant est attribuée à la réaction de dégagement d'hydrogène. Cependant, avec des densités de courant plus élevées, le déplacement des ions hydrogène par le zinc conduit à une augmentation du rendement du courant. La montée des bulles d'hydrogène peut provoquer une convection supplémentaire dans une couche de diffusion, conduisant à un transport de masse amélioré des ions zincate vers une surface d'électrode, ce qui compense partiellement la baisse de l'efficacité du courant du dépôt de zinc à des flux de courant plus élevés.

III.4.1.2) Bain sulfaté

Les taux de corrosion exprimés en (g/cm².j) en fonction des densités de courant

(mA/cm²), sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau III.4 Taux de corrosion des dépôts électrolytiques examiné par la méthode de la masse perdue.

Densité de courant J (mA/cm ²)	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	t (j)	Taux de corrosion (g/cm ² . j)
20	0,8485	0.8459	0,0026	0,8233	10	0,0003158
40	0,8688	0.8667	0,0021	0,8233	10	0,00025507
60	0,8944	0.8940	0,0004	0,8233	10	4,8585E-05
80	0,8427	0.8414	0,0013	0,8233	10	0,0001579

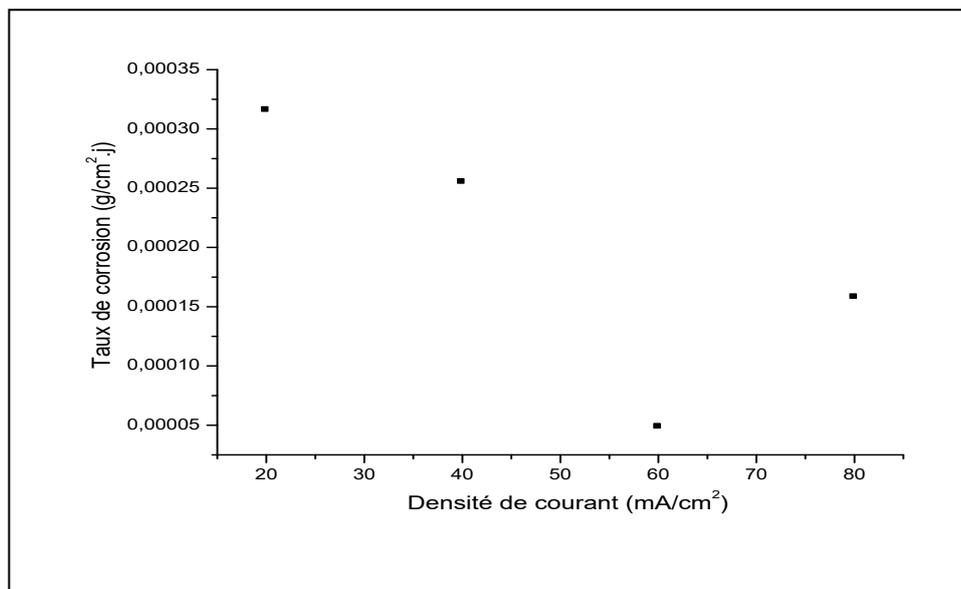


Figure III.6. Taux de corrosion en fonction de la densité de courant.

Dans la figure III.6 nous constatons, une décroissance progressive du taux de corrosion en fonction de la densité de courant ajoutée et ce jusqu'à un optimum correspondant à une la densité de courant de 60 mA/cm². Au-delà de cette valeur, on observe une augmentation brusque du taux de corrosion.

Dans la figure III.6, on peut constater que le taux de corrosion minimal, qui correspond au revêtement le plus résistant au milieu agressif, qui est constitué de la solution de NaCl, est obtenu pour une densité de courant électrique d'électrodéposition de 60 mA/cm² et la valeur

de ce taux est de $4,8585 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{j}$. Au-delà de cette valeur, on observe une augmentation brusque du taux de corrosion.

En outre, il est aussi utile de signaler que le taux de corrosion des dépôts immergés dans une solution de Na Cl simulée à l'eau de mer, tend vers des valeurs inférieures cela est dû par le fait que la quantité du courant imposée influe directement sur la quantité déposée, bien évidemment sur l'épaisseur du dépôt.

III.4.2. Influence du courant électrique

Les valeurs du taux de corrosion sont tracées en fonction de l'intensité du courant électrique dans les graphes qui suivent.

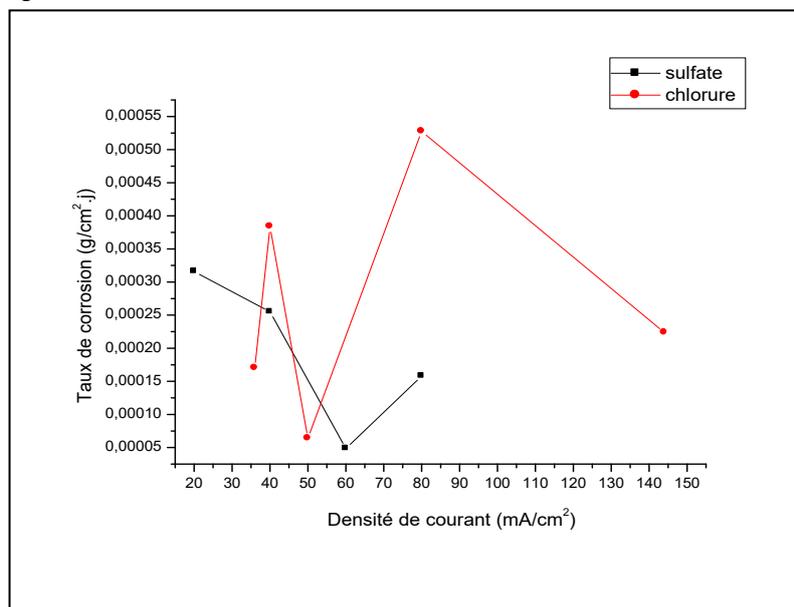


Figure III.7. Taux de corrosion en fonction de la densité de courant (bains de nickel sulfaté et chloruré)

Pour ce qui est du bain le plus approprié, deux comportements en fonction de l'intensité du courant électrique ont été observés, un premier pour lequel le bain sulfaté est le plus approprié et l'inverse pour de l'intensité du courant électrique les plus faible, quant aux valeurs minimales du taux de corrosion, la plus petite a été obtenue ($=4,8585 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{j}$) dans le bain sulfaté.

Ceci nous amène à nous interroger sur la formation des produits de corrosion des revêtements à base de zinc, que l'on peut expliquer à partir du schéma de la figure III.8.

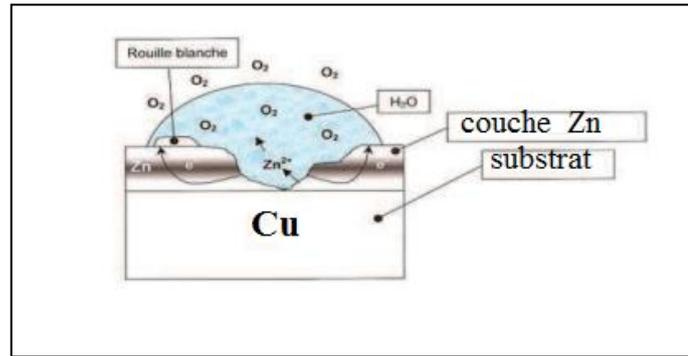
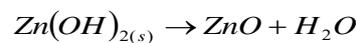
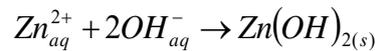


Figure III.8. Schéma des processus de corrosion des revêtements sacrificiels à base de zinc.

De par son caractère sacrificiel, le zinc a tendance à s'oxyder à la place de l'acier lorsqu'il est utilisé en tant que revêtement. La formation des produits de corrosion du zinc dans un environnement atmosphérique est un processus complexe qui peut connaître beaucoup d'évolution [36].

Lors des premières étapes de dissolution du zinc, une première réaction apparaît donnant naissance aux premiers produits de corrosion :



ZnO, appelé zincite, a un effet protecteur limité en milieu salin [37]. La notion de protection du film de zincite formé est liée à son adhérence et à sa compacité. Ce produit de corrosion se forme de façon uniforme à la surface de l'échantillon [38]. En présence de Cl^{-} et CO_2 , la zincite va ensuite se transformer en plusieurs composés. Le CO_2 va se transformer au cours de l'équilibre calcocarbonique en carbonate qui va participer à la transformation de ZnO en hydroxycarbonate de zinc $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ plus communément appelé hydrozincite (HZ) [39].



Concernant la transformation du ZnO en présence de Cl^{-} , un produit de corrosion appelé simonkoléite (ZHC) de formule $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ va apparaître.



Lorsque le rôle sacrificiel de zinc s'estompe, le fer va se corroder en formant des produits de corrosion correspondant à la « rouille rouge » (oxyde de cuivre et oxyde de cuivre hydraté).

III.5.Examen de surface

III.5.1.Diffraction des rayons X

III.5.1.1) Bain chloruré

L'analyse par diffraction des rayons X des différents dépôts a conduit aux résultats suivants:

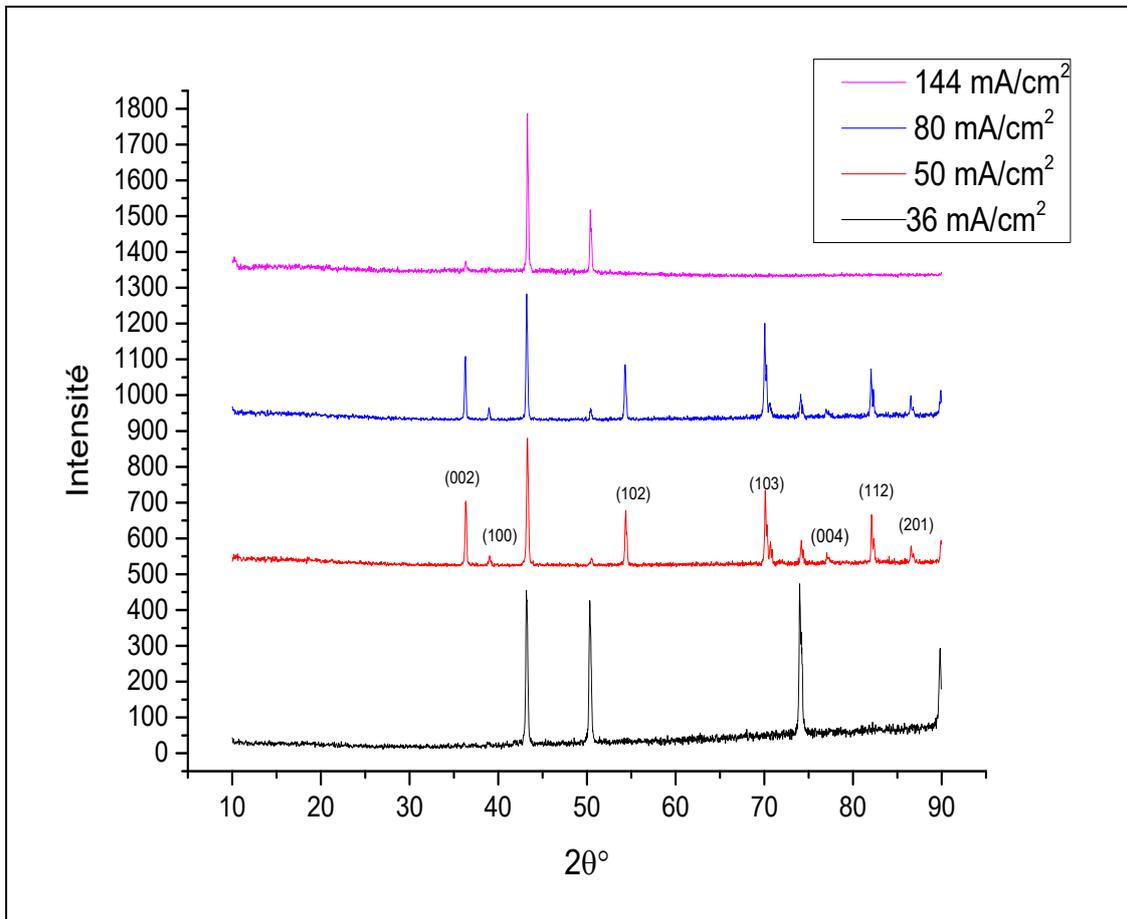


Figure III.9.Spectres de diffraction des rayons X des couches de Zn.

Tableau III.5. Liste de paramètres des pics des dépôts Zn.

J (mA/cm ²)	Position(2θ°)	intensité	distance(Å)	Int. Rel. %
36	43,2106	169,13	2,09374	92,61
	50,3563	161,18	1,81212	88,26
	51,9604	6,37	1,75989	3,49
	74,0842	182,62	1,27977	100
50	36,3349	61,75	2,47258	46,43
	39,0413	14,72	2,30718	11,07

	41,605	7,55	2,17075	5,68
	43,2965	133,01	2,08979	100
	44,897	4,51	2,01894	3,39
	50,5181	9,28	1,80669	6,98
	54,394	56,62	1,68676	42,57
	69,9496	63,73	1,34493	47,92
	74,2288	23,16	1,27764	17,41
	77,172	12,02	1,23609	9,04
	82,196	46,84	1,1728	35,22
	86,62	20,35	1,1239	15,3
	88,6149	4,62	1,10369	3,47
	36,2892	54,67	2,47559	47,12
	38,9479	13,36	2,3125	11,51
	41,6306	7,03	2,16948	6,06
	43,2282	116,04	2,09293	100
	44,7948	5,43	2,02331	4,68
	50,4517	11,68	1,80891	10,07
	54,3305	57,01	1,68858	49,13
	70,12	98,52	1,34208	84,91
	74,1241	22,65	1,27918	19,52
	77,08	10,88	1,23734	9,38
	82,1211	49,23	1,17368	42,43
80	86,56	20,04	1,12453	17,27
	36,353	11,72	2,47138	8,11
	43,3075	144,44	2,08928	100
144	50,435	61,54	1,80947	42,61

La caractérisation par DRX de film de Zn déposé de $J=36$ à 144 mA/cm^2 sur substrat de cuivre à 20 min (Figure III.9).

La figure montre une analyse XRD d'un substrat de Cu, Zn déposé (électrode fraîche) à une densité de courant de 36 mA / cm^2 , le Cu des pics de plaque ont été détectés à $2\theta = 43,2155^\circ$, $50,3620^\circ$, $74,0783^\circ$ et ces les pics ont confirmé que le substrat était du cuivre.

Les analyses par DRX montrent que les pics caractéristiques du Zinc sont bien représentés avec des intensités importantes et des orientations préférables pour les plans (101) à $2\theta = 43,2965^\circ$ relatif à une structure HC et aussi des orientations faibles pour les plans (002), (100), (102), (103), (004), (112), (201) à respectivement $36,3465^\circ$, $39,0345^\circ$, $54,3939^\circ$, $70,1847^\circ$, $77,1735^\circ$, $82,1872^\circ$, $86,6212^\circ$, on remarque la disparition des pics caractéristique du cuivre à $2\theta = 43,2106^\circ$, $50,3620^\circ$ et $74,0842^\circ$ respectivement relatifs aux plans (110), (200), (211) à des densités de courants relativement haute(101), ce qui montre un bon recouvrement du substrat par le dépôt du zinc (figure III.8(b et c)).

En ce qui concerne la taille des grains de Zn pour les dépôts obtenus, calculée de la largeur du pic de diffraction (101), on observe qu'elle est influence par la densité de courants. Avec l'augmentation de la densité de courants dans le bain de Zn on observe une diminution de la taille des grains de Zn (11,915076 nm Pour 50 mA/cm² ; 8,9195589nm pour 80 mA/cm²) (figure III.10).

Tableau III.6.Taille des grains de (Zn).

densité de courant (mA/cm ²)	Position(2 θ)°	FWHM	D (nm)
36	74,0842	0,797	12,598034
50	43,2965	0,7085	11,915076
80	43,3075	0,9446	8,9195589
144	43,2282	0,9446	9,0525595

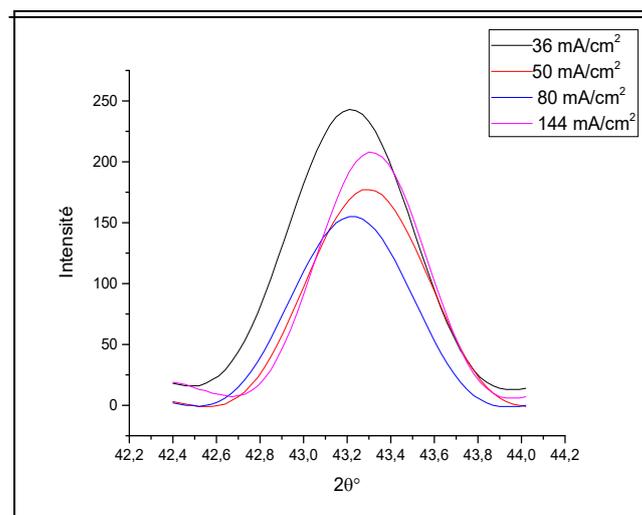


Figure III.10. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Zn.

III.5.1.2) Bain sulfaté

La technique de la diffraction des rayons X (DRX) est non destructive et elle permet de caractériser surtout la qualité cristalline, la taille des grains.

Les diffractogrammes de ces échantillons sont donnés figure III.11.

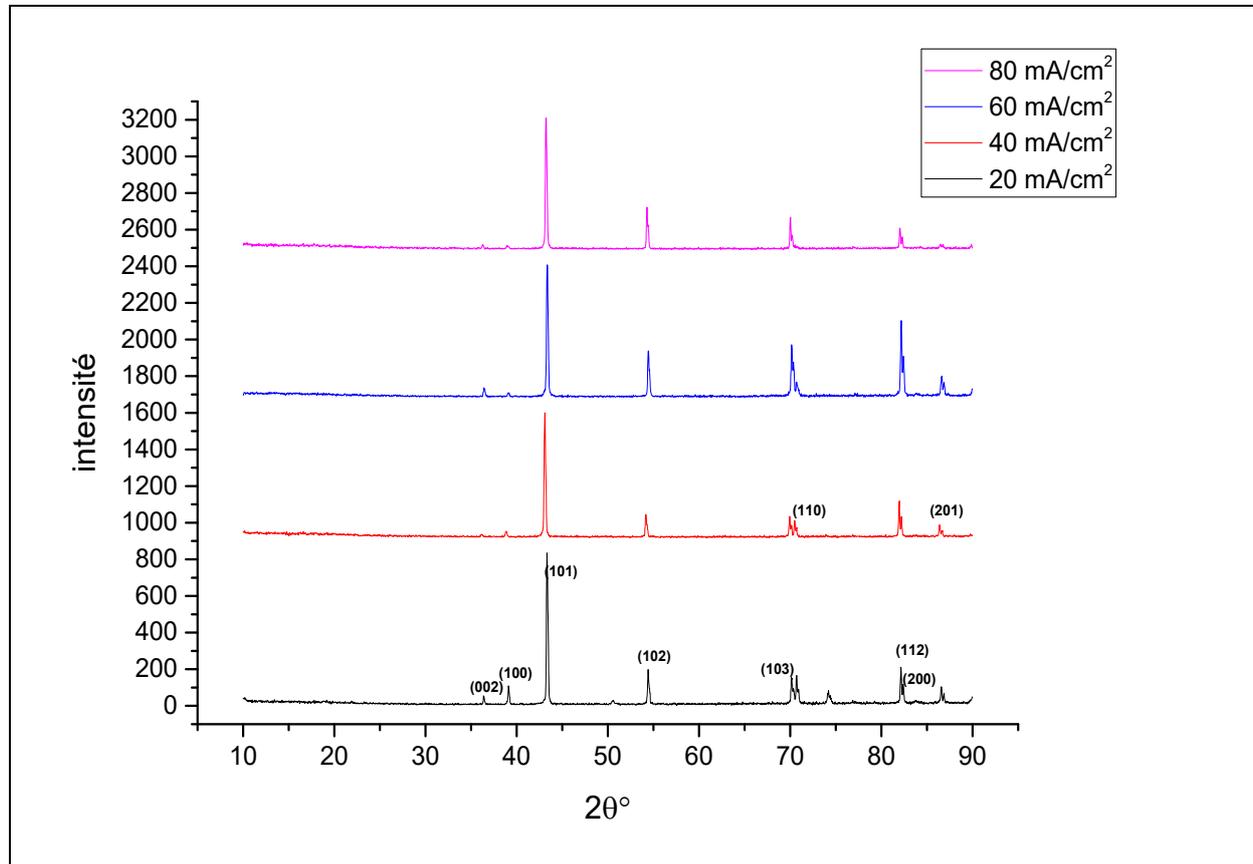


Figure III.11. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Zn.

Les résultats d'analyse déduits du spectre DRX obtenus sont regroupés dans le tableau III.7

Tableau III.7. Liste de paramètres des pics du dépôt Zn.

densité de courant (mA/cm ²)	Position(2θ°)	intensité	distance (Å)	Int. Rel. %
20	36,4072	14,78	2,46783	4,37
	39,1291	36,07	2,30221	10,67
	42,2333	9,65	2,1399	2,86
	43,3538	338,07	2,08716	100
	44,5375	11,36	2,03439	3,36
	50,5936	11,97	1,80418	3,54

	54,4568	76,34	1,68497	22,58
	70,1272	65,16	1,34085	19,28
	70,45	83,17	1,3366	24,6
	74,2354	36,88	1,27754	10,91
	82,21	86,62	1,17263	25,62
	83,8573	8,61	1,15374	2,55
	86,62	40,2	1,1239	11,89
	38,8	11,67	2,32097	6,04
	41,3304	6,05	2,18454	3,13
	43,0984	193,14	2,09893	100
	44,8669	8,16	2,02022	4,23
	54,22	39,45	1,69176	20,43
	70,2247	50,89	1,34034	26,35
	82,0316	58,72	1,17473	30,4
	83,6987	5,69	1,15553	2,95
40	86,4692	23,34	1,12548	12,08
	36,4552	17,15	2,46469	6,87
	39,1008	10,93	2,30381	4,38
	41,8675	6,58	2,15774	2,64
	43,3626	249,73	2,08675	100
	44,8682	6,39	2,02017	2,56
	54,46	92,04	1,68487	36,86
	56,1721	5,34	1,63751	2,14
	70,2903	128,84	1,33925	51,59
	80,7327	4,63	1,19032	1,85
	82,2512	164,68	1,17215	65,94
	83,8753	9,67	1,15354	3,87
60	86,68	48,83	1,12328	19,55
	36,2504	8,82	2,47814	4,09
	39,0122	11,81	2,30884	5,47
	41,559	9,48	2,17305	4,4
80	43,2426	215,68	2,09227	100

	44,9803	7,3	2,01539	3,38
	54,3431	68,72	1,68822	31,86
	70,09	51,48	1,34258	23,87
	82,1269	35,7	1,17361	16,55
	86,5761	11,1	1,12436	5,15

La figure III.11, Il présente un graphique d'une couche de Zn de 30 minutes déposée sur un substrat de cuivre à température ambiante, Modèles de diffraction de films de Zn déposés avec une densité de courant différente du substrat, allant de 20 mA / cm² à 80 mA / cm².

La densité de courant du substrat (J) joue un rôle important en déterminant la structure du Zn filme, et on observe :

Les résultats de l'analyse structurale montrent que la couche de Zn déposée a généralement une structure hexagonale.

Les pics de diffraction sont enregistrés pour l'angle de diffraction (2θ) égal à 43,35 ° à J = 20 mA / cm², 43,09 ° à J = 40 mA / cm², 43,36 ° à J = 60 mA / cm² et 43,24 ° à J = 80 mA / cm². Ces pics correspondent au niveau de diffraction (101).

La valeur "2θ" observée correspond bien aux valeurs standard de Dépôt de zinc (Joint committee on Powder Diffraction System/ASTM File No. 1* 40831Zn) [40].

L'analyse des spectres de rayons X a confirmé la formation de dépôts de zinc sur le cuivre, et il est à noter que la direction des cristaux dans les dépôts dépend fortement de la composition du bain de zinc.

Nous constatons l'existence des pics situés au 2θ = 36,40°, 39,12°, 54,45°, 70,12°, 82,12°, 83,85° et 86,62° et ils correspondent respectivement aux réflexions de (002), (100), (102), (103), (112), (200) et (201) à différentes densités de courant 20 mA/cm², 40 mA/cm², 60 mA/cm², 80 mA/cm², ces pics intenses et fins sont caractéristiques d'une structure cristalline [30].

La continuité d'augmentation de la densité de courant jusqu'à 80 mA/cm² diminue le pic (101) intensités maximales plus loin, augmente l'intensité des pics (002), (100), (102) et (103), (112), (200), (201).

Des pics de diffraction des rayons X pour les couches minces de zinc, il y a une augmentation notable de l'intensité des pics de zinc avec une augmentation de la densité de courant, cela est dû à l'augmentation de la quantité de matière déposée.

Ces diffractions ont montré que la structure des sédiments était sensible à la densité de bain actuelle utilisée pour le dépôt de Zn. À partir des modèles XRD, la cristallisation du Zn a été améliorée en augmentant la densité du flux de sédimentation et, par conséquent, la densité des autres pics a également augmenté [41].

On peut remarquer que les deuxièmes pics dans les diffractogrammes correspondant au bain sulfaté sont plus accentués que dans le bain chloruré. On peut également noter que les largeurs des pics varient indiquant un changement dans la taille des grains en fonction des bains électrolytiques.

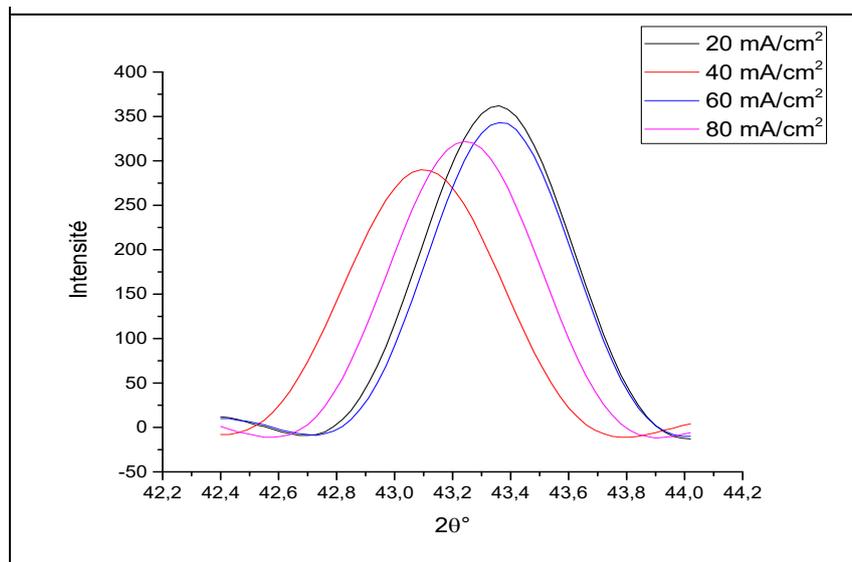


Figure III.12. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Zn.

Tableau III.8. Taille des grains de Zn.

densité de courant (mA/cm ²)	Position (2θ°)	FWHM	D (nm)
20	43,3556	0,738	11,324292
40	43,0993	0,8266	10,63825
60	43,3638	0,8266	10,097157
80	43,2415	0,8266	10,317901

III.5.2. Morphologie des couches électrodeposition

Le but de l'utilisation de la microscopie est l'examen de la qualité des revêtements réalisés, à savoir l'existence de pores dans les revêtements avec zinc.

On peut également examiner l'influence des conditions expérimentales (bains électrolytiques, intensité de courant) sur ces propriétés qui sont primordiales dans la résistance des revêtements à la corrosion.

III.5.2.1. Influence de l'intensité de courant

III.5.2.1.1) Bain chloruré

L'examen de la morphologie des dépôts électro déposés, obtenus à partir du bain de chlorure de zinc pour la température ambiante, a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage. L'observation des différents échantillons a donné les résultats présentés ci-dessous :

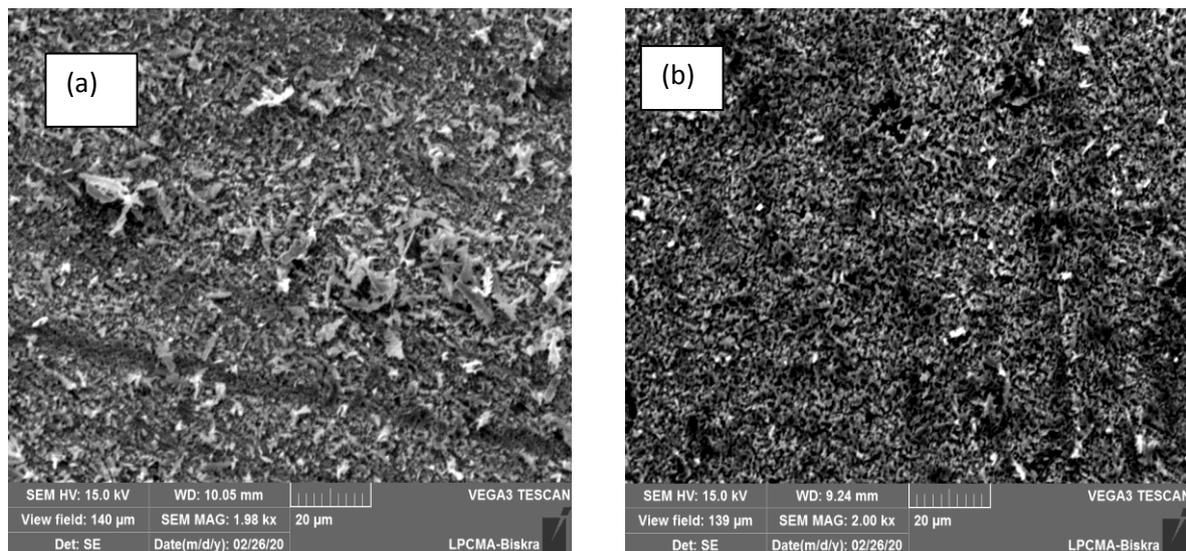


Figure III.13. Image obtenue par microscopie électronique à balayage des couches de Zn (a) $J=36 \text{ mA/cm}^2$, (b) $J=40 \text{ mA/cm}^2$.

Il est important d'observer la morphologie de nos dépôts et d'examiner les modifications engendrées par la variation de la densité de courant sur le dépôt. Pour observer cette modification morphologique, la technique de microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée la figure (III.13).

Aucune particule de Zn évidente ne peut être vue dans la morphologie du film de Zn, figure III.13.a, lorsque la galvanoplastie de Zn a été réalisée à température ambiante. Cela correspond à une adsorption spécifique d'anions Cl sur la surface de l'électrode empêchant la croissance des particules de Zn. On observe sur ces images qu'il y a une modification morphologique lorsque la densité de courant augmente.

III.5.2.1.2) Bain sulfaté

L'examen de la morphologie des dépôts électro déposés, obtenus à partir du bain de sulfate de zinc pour une température ambiante, une durée de 30 minutes, a été réalisé à l'aide d'une microscopie électronique à balayage (MEB). L'observation des différents échantillons a donné les résultats présentés ci-dessous :

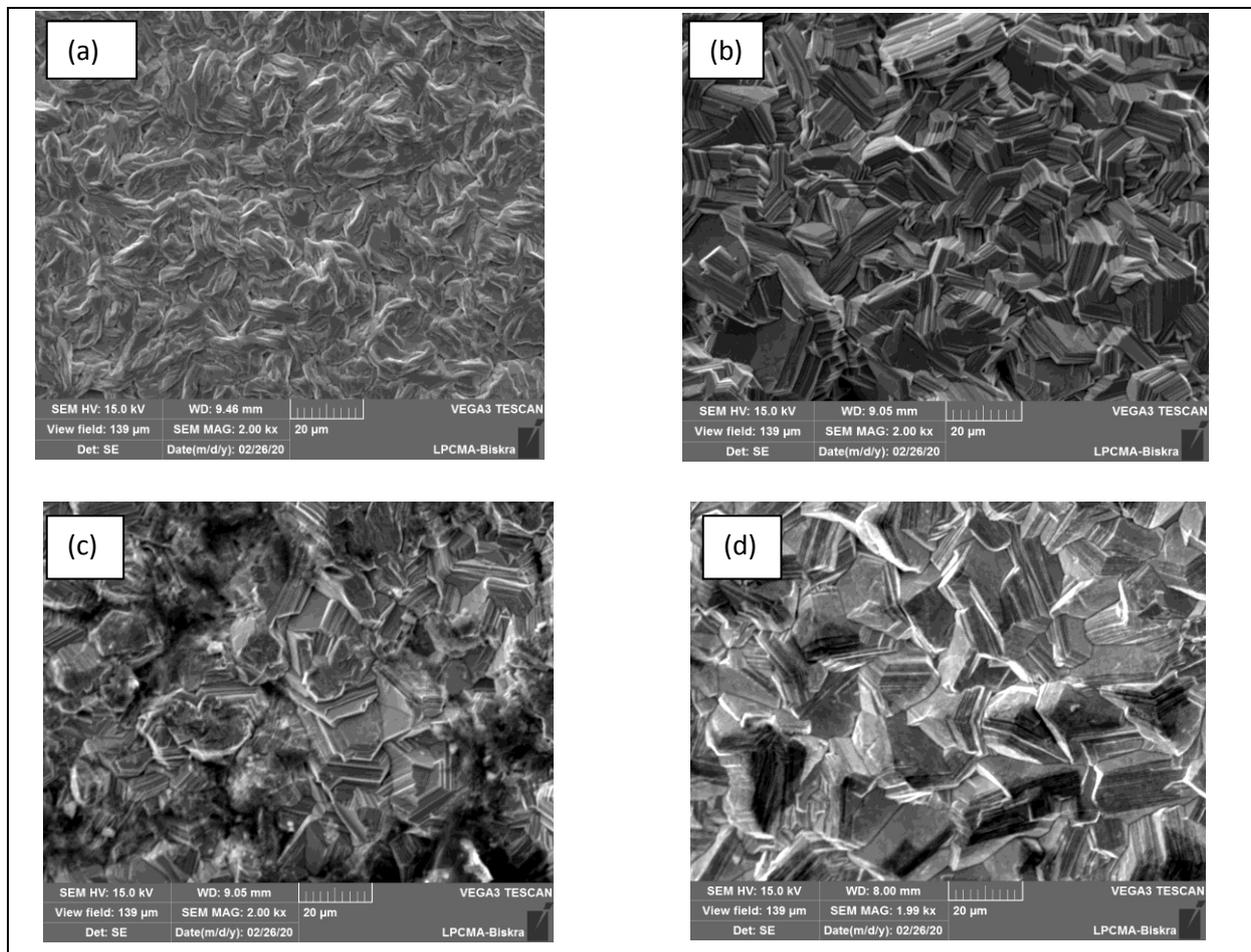


Figure III.14. Image obtenue par microscopie électronique à balayage des couches de Zn (a) $J=20\text{mA/cm}^2$, (b) $J=40\text{mA/cm}^2$, (c) $J=60\text{mA/cm}^2$, (d) $J=80\text{mA/cm}^2$.

Les morphologies de surface des dépôts de zinc de sulfate sont très différentes de celles obtenues pour les dépôts de zinc de chloruré. La Figure III.14.a, montre Zn plaqué à la densité de courant appliquée de 20 mA / cm²: le dépôt est constitué de cristaux bien définis de forme

hexagonale. Cependant, une morphologie distincte peut être observée pour tous les échantillons. A partir de ces micrographies, il est clair que les grains sont réguliers et symétriques avec une série de cristaux en forme de plaques empilés mutuellement. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres [42,43]. Néanmoins, la différence entre ces quatre micrographies est évidente.

Des électrodépositions ont été produites avec une variation de densité de courant comprise entre 20 et 80 mA/cm² à un pH de 5,2. Les changements de densité de courant semblent avoir un certain effet sur la morphologie et l'orientation préférée des électrodépositions. Comme on peut le voir sur la figure III.14.a, les dépôts obtenus à partir d'une solution de densité de courant 20 mA/cm² étaient généralement constitués de plaquettes de zinc avec les orientations aléatoires habituelles associées aux électrodépositions de zinc. Cependant, à une valeur de densité de courant plus élevée d'environ 5, les caractéristiques morphologiques ont légèrement changé par rapport à celles observées à la densité de courant 20 mA/cm². La figure III.14.b montre que l'orientation aléatoire initialement observée sur la figure III.14.a semble s'être transformée en davantage d'une combinaison de séquence d'empilement latéral de cristaux de zinc et de plaquettes de zinc alignées presque perpendiculairement à la cathode.

De plus, à environ 60 mA/cm², l'apparition de taches blanches a été observée sous forme de particules sur les bords du cristal de zinc (voir figure III.14.c). Au fur et à mesure que la densité de courant augmentait à 80 mA/cm², les taches blanches devenaient visibles à la surface du dépôt, comme le montre la figure III.14.d.

III.5.3. Analyses par l'EDS

III.5.3.1) Bain chloruré

La microanalyse élémentaire par EDS des éléments métalliques constituant les dépôts élaborés a été effectuée à l'aide d'un spectromètre couplé au microscope électronique à balayage.

La microanalyse est une technique d'analyse qui permet l'obtention du pourcentage élémentaire et atomique de la composition d'un dépôt [27].

La figure III.15. Montre les spectres EDS obtenus des deux échantillons.

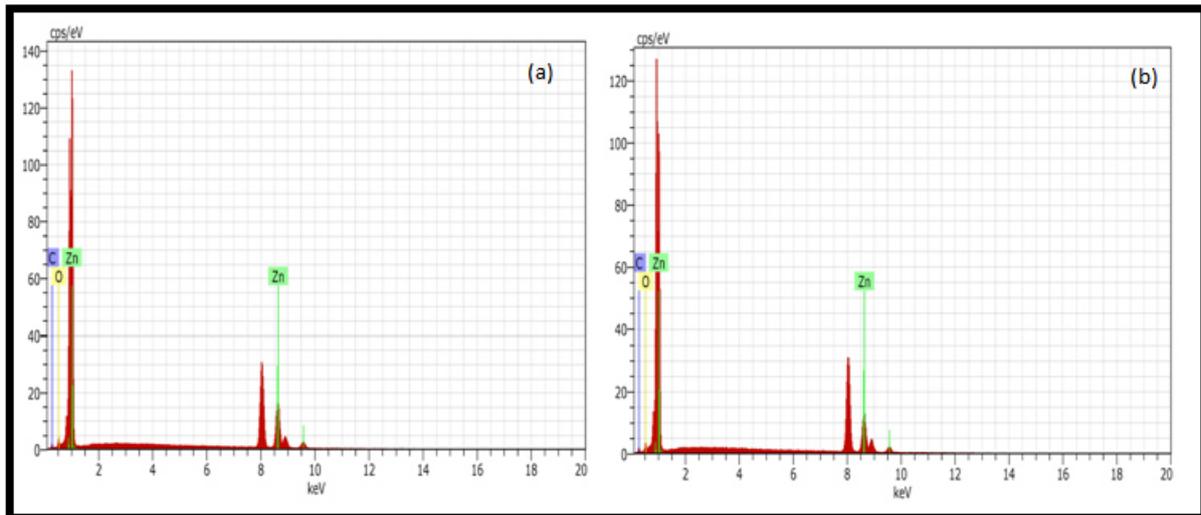


Figure III.15. Montre les spectres EDS obtenus des échantillons (a) $J=36\text{mA/cm}^2$, (b) $J=40\text{mA/cm}^2$.

Les résultats de la composition chimique des revêtements obtenus sont présentés dans le tableau. III.9.

Tableau III.9. Composition chimique du gisement obtenu à différentes densités de courant.

Densité de courant (mA/cm ²)	Élément	% Masse	% Atomique
80	Zn	85,89	55,24
	C	8,81	30,83
	O	5,3	13,93
144	Zn	82,73	49,05
	C	11,31	36,49
	O	5,97	14,46

L'analyse EDS montre la composition élémentaire du dépôt de Zn sur un substrat en cuivre. Le spectre pour un dépôt à faible densité de courant montre un pic proéminent de Zn et des pics remarquables d'O et C (Fig. III.15). L'élément carbone provient principalement du substrat en Cuivre, tandis que l'oxygène doit provenir de certains oxydes sur la surface supérieure et peut provenir de l'oxygène de l'air absorbée.

III.5.3.2) Bain sulfaté

La microanalyse est une technique d'analyse qui permet l'obtention du pourcentage élémentaire et atomique de la composition d'un dépôt.

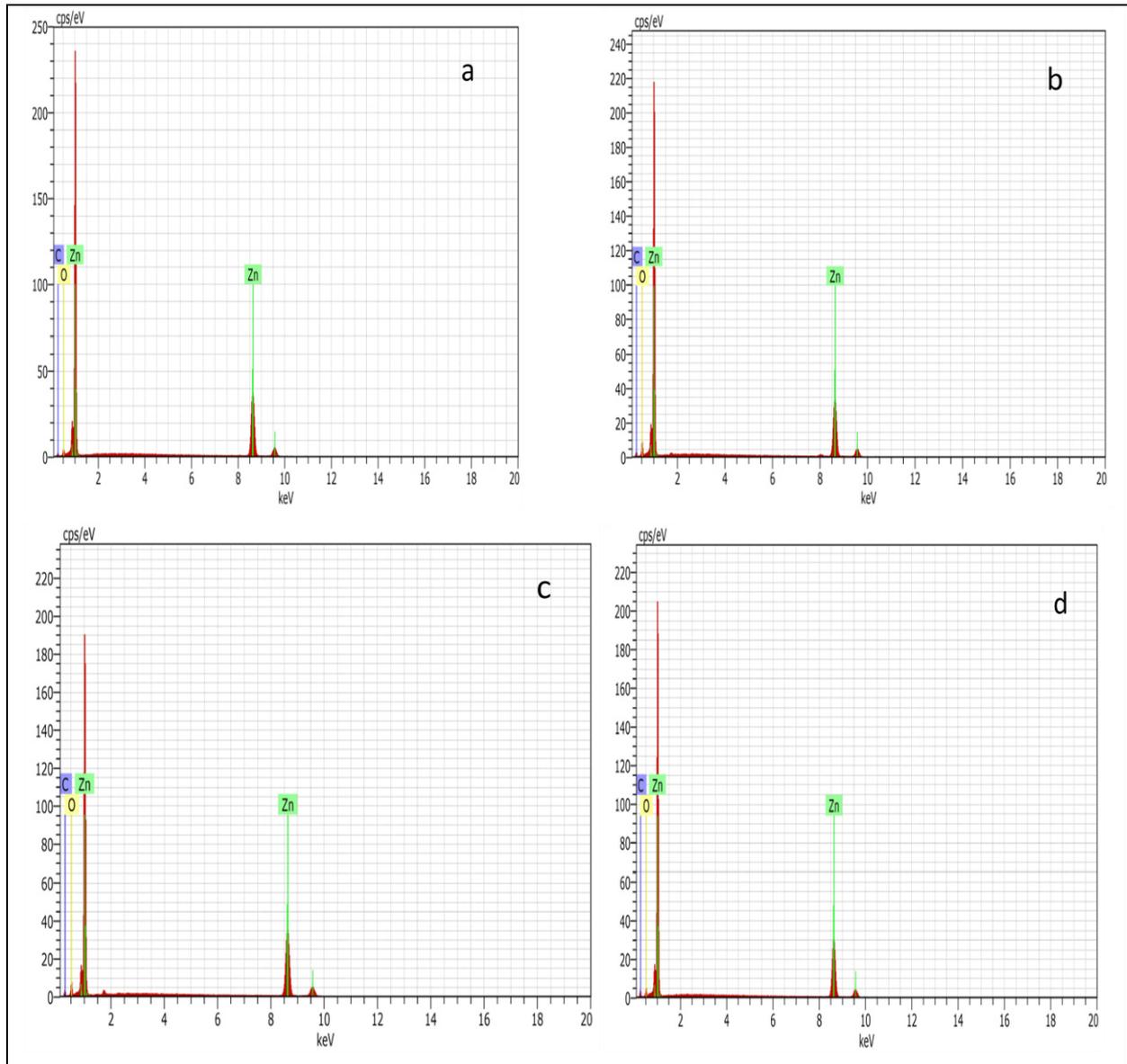


Figure III 16.Montre les spectres EDS obtenus des quatre échantillons.

(a) $J=20\text{mA/cm}^2$, (b) $J=40\text{mA/cm}^2$, (c) $J= 60\text{mA/cm}^2$, (d) $J=80\text{mA/cm}^2$

Les résultats de la composition chimique des revêtements obtenus sont présentés dans le tableau III.10 Ils présentent la valeur moyenne calculée à l'aide de quatre mesures.

Tableau III.10. Composition chimique du gisement obtenu à différentes densités de courant.

Densité de courant (mA/cm^2)	Élément	% Masse	% Atomique
20	Zn	92.57	71.57
	C	4.72	19.87
	O	2.71	8.56

40	Zn	86.95	58.13
	C	6.87	25.00
	O	6.18	16.88
60	Zn	88.08	60.23
	C	6.97	25.94
	O	4.95	13.83
80	Zn	86.42	55.63
	C	9.89	34.66
	O	3.69	9.71

L'analyse EDS montre la composition initiale des dépôts de Zn sur un substrat en cuivre. Le spectre de sédimentation avec une faible densité de courant montre un pic proéminent de Zn et des pics marqués d'O et C (figure III.16). Le composant carbone provient principalement du substrat en Cuivre, tandis que l'oxygène doit être produit par certains oxydes sur la surface supérieure [35].

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Ce travail de thèse porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de zinc préparées par l'électrodéposition. Notre objectif est de mener une étude compréhensive sur l'effet des paramètres de déposition (température du substrat et la nature des précurseurs (chlorure de zinc et le sulfure de zinc) pour Zn et la densité de courant, sur les propriétés électrochimique des couches minces de zinc.

L'électrodéposition des matériaux exige des bains permettant d'obtenir les caractéristiques voulues. Le choix du bain a été dicté par le fait qu'il répond aux exigences suivantes : un bon rendement et un coût relativement faible.

Le but de notre travail était d'obtenir un matériau de haute performance et multifonctionnel, plus exactement, l'obtention d'un film de surface composite métal – nanoparticules formé par voie électrochimique ayant une bonne résistance à la corrosion comparé à la couche métallique classique

L'emploi de nanomatériaux à l'échelle industrielle nécessite un procédé d'élaboration économiquement intéressant. De ce fait, nous avons retenu une voie électrochimique pour l'élaboration des couches minces de zinc.

En effet, l'électrodéposition possède plusieurs avantages (simplicité de mise en œuvre, gamme de densité de courant, le temps, la température, ph, la concentration et la vitesse), en particulier, elle ne nécessite pas une logistique onéreuse et présente donc des facilités pour le transfert industriel

Dans une première solution, Les particules de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ avec les particules solides H_3BO_3 utilisées sont de faible granulométrie, la solution est soumise à l'agitation pendant 48 à 72 heures pour assurer une bonne dispersion des particules solides. L'optimisation des conditions d'élaboration nous a conduits à élaborer les différents dépôts à une température de room ($22\text{ }^{\circ}C$), une durée de 30 min, un pH acide.

Dans une deuxième solution, Les particules de $ZnCl_2$ avec les particules solides NH_4Cl utilisées sont de faible granulométrie, la solution est soumise à l'agitation pendant 48 à 72 heures pour assurer une bonne dispersion des particules solides. L'optimisation des conditions d'élaboration nous a conduits à élaborer les différents dépôts à une température de room ($22\text{ }^{\circ}C$), une durée de 20 min, un pH acide.

Les tests de corrosion réalisés pour les différents dépôts électrodéposés dans le milieu (3.5M Na Cl), à la température ambiante pendant une durée de 10 jours, par la technique de la masse perdue ont montré que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la densité de courant dans le bain électrolytique et par conséquent de l'incorporation de ces dernières dans la matrice métallique, car ces particules solides agissent en effet comme barrière de diffusion entre le milieu corrosif et le substrat.

La meilleure efficacité trouvée est de 98,7013 % pour densité de courant de 40 mA/cm². Au de là de cette densité de courant, nous avons remarqué une diminution de l'efficacité pour ZnSo₄·7H₂O avec H₃BO₃ (solution).

La meilleure efficacité trouvée est de 82,9268 % pour densité de courant de 50 mA/cm². Au de là de cette densité de courant, nous avons remarqué une diminution de l'efficacité pour ZnCl₂ avec NH₄Cl (solution).

La diffraction des rayons X a montré que la structure est bien cristalline et elle est HC pour le dépôt Zn. Le dépôt de zinc pur a montré de l'orientation préférentielle de pic (101) à J=40 mA/cm². On a pu aussi remarquer que pour ce pic est apparu à les densités de courant suivantes: 20 mA/cm², 60 mA/cm², 80 mA/cm² mais moins intensité qu'en 40 mA/cm². Cette diminution est probablement due à une structure compacte par rapport aux autres dépôts.

La microstructure des dépôts du zinc, examinée par microscopie, possède une structure homogène et compacte.

Référence bibliographiques

- [1] **S. ATHMANI**, Mémoire de magister, Univ.Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, 2013.
- [2] **P. HLAVACKOVA**, Thèse de doctorat, Univ.UMR CNRS 2392 de l'Ecole des Mines d'Albi – Carmaux, 2005.
- [3] **T.J.TUAWERI, G.D.WILCOX**, Surfaces & Coating Technology, 2006.
- [4] **L. HERISSI**, Thèse de doctorat, Univ.Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, 2016.
- [5] **S. REFICE**, Mèmoire de master, Univ. Mohamed Boudiaf - M'sila, 2018.
- [6] **S.HARIECH**, Mémoire de master, Univ.Mantouri Constantine, 2009.
- [7] **N.ZAIDI**, Mémoire de magister, Univ. A.MIRA-Bejaia, 2015.
- [8] **A.KIRDOUS, A.BOUCHEKHCHKH**, Mémoire de master, Univ. A.MIRA-Bejaia, 2012.
- [9] **H.TEBANI**, Mémoire de master, Univ.8 mai 1945, Guelma, 2019.
- [10] **M.LAMRI ZEGGAR**, Thèse de doctorat, Univ. Frères Mentouri, Constantine1, 2016.
- [11] **N.BOUHSSIRA**, Thèse de doctorat, Univ.Constantine1, 2013.
- [12] **CH.KHEMIES**, Mémoire de master, Univ.Md Boudiaf, M'sila, 2019.
- [13] **N.BOUHSSIRA**, Mémooire de magister, Univ.Mentouri Constantine, 2005.
- [14] **S.ABED**, Mémoire de magister, Univ.Mentouri Constantine.
- [15] **A.KIRDOUS, A.BOUCHEKHCHOUKH**, Mémoire de master, Univ. A. MIRA – Bejaïa, 2012.
- [16] **A. BEDIA**, Thèse de doctorat, Univ. Abou Bakr Belkaid – Tlemcen, 2015.
- [17] **A.GUEDRI**, Mémoire de master, Univ.Larbi Tébéssi-Tebéssa, 2016.
- [18] **A.MOUSTAGHFIR**, Thèse de doctorat, Univ. Blaise Pascal, 2004.
- [19] **A.YOUNSI**, Mémoire de magister, Univ. Ziane achour-Djelfa, 2015.
- [20] **S.BELGACEM**, Mémoire de magister, Univ. Mohamed Boudiaf, Oran, 2012.

- [21] **I.ABACHA**, Thèse de doctorat, Univ. FERHAT ABBAS - SETIF1, 2020.
- [22] **S.TEBANI**, Mémoire de master, Mouloud mammeri de Tizi-ouzou, 2019.
- [23] **M. NEBBAR**, Mémoire de magister, Univ.Mohamed Khider, Biskra, 2010.
- [24] **F.DEBCHI, D.MECHRI**, Mémoire de master, Univ. Mohamed Khider Biskra, 2012.
- [25] **N.BOUAMAMA, S. MADENE**, Mémoire de master, Univ. Abderrahmane MIRA – Bejaia, 2015.
- [26] **K.CHARIF**, Mémoire de master, Univ. Mohamed Khider, Biskra, 2019.
- [27] **S.MARMI**, thèse de doctorat, Univ-Mohamed Khider-Biskra, (2017).
- [28] **Y.ATIA**, Mémoire de master, Univ. Mohamed Khider, Biskra, 2016.
- [29] **B.MEZHOUD**, Mémoire de magister, Univ. *Mentouri-constantine*, 2011.
- [30] **S. BOULMH**, Mémoire de magister, Univ.Frères Mentouri Constantine, (2015).
- [3] **S. LAIDOUDI**, Thèse de doctorat, Univ. Ferhat Abbas Setif-1, 2016.
- [32] **A. MAZOUZ**, Mémoire de master, Univ. Larbi Tébessi Tébessa, 2017.
- [33] **S. DERBAL**, Mémoire de magister, Univ. Ferhat ABBAS, Setif1, 2014.
- [34] **A. Jaini Flora, R. Sangeetha, J. Felicita Florence**, International Journal of Scientific & Engineering Research, 7(8), 2016, 2229-5518.
- [35] **A. El FAZAZI, M. OUAKKI and M. CHERKAOUI**, Journal of Chemistry 2019, 8(1), 30-41.
- [36] **I. Odnevall, C. Leygraf**, ASTM special technical publication (1995) 1239: 215-215.
- [37] **G. Schikorr**, Korrosionsverhalten von Zink und Zinküberzügen an der Atmosphäre Vorgetragen auf der Diskussionstagung. Atmosphärische Korrosion der Metalle (1964) 15:537-543.
- [38] **D. de la Fuente, J.G. Castaño, M. Morcillo**, Corrosion Science (2007) 49(3):1420-1436.
- [39] **T. Graedel**, Journal of The Electrochemical Society (1989) 136(4):193C-203C.
- [40] **H. B. Muralidhara^{1,*}, J. Balasubramanyam¹, Y. Arthoba Naik², K. Yogesh Kumar¹, H.Hanumanthappa¹, M.S. Veena¹**, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 3(6), 2011, 433-449.
- [41] **Michele David de Jesus Almeida^a, Carlos Alberto Della Rovere^b, Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima^a, Daniel Veras Ribeiro^a, Carlos Alberto Caldas de Souza^a**, Materials Research, 22(4) : e20180480, 2019.

[42] **S.M.Z.F.Y.Ge, S.B.Wang, K.Xu** , Gadeng Xuexiao Huaxue Xuebao, Gaodeng Xuexiao Xuebao 16(1995) 87.

[43] **Yan H., DownesJ. , BodenP.J., HarrisS.J.J**, Electrochem Soc, 1996, 143, 1577.doi :10.1149/1.1836682.

Résumé :

Dans ce travail on a mené une étude expérimentale du revêtement de Zinc. Ces revêtements ont été réalisés par électrodéposition sur des pièces cylindriques en Cuivre. L'influence des différentes conditions expérimentales a été considérée en faisant varier de la densité de courant ainsi que le type du bain électrolytique (sulfaté ou chlorure). Les différentes couches électrodéposées ont été caractérisées par différentes techniques d'analyse à savoir: la qualité d'adhérence, la tenue à la corrosion dans l'eau de mer, la diffraction des rayons X, la morphologie par microscopie électronique à balayage suivie d'une microanalyse (EDS). Les revêtements préparés ont une très bonne adhérence, résistent mieux à la corrosion, une bonne dureté, une morphologie homogène, dans la température de room. Finalement en arrive à conclure que le sulfate de Zinc a donné de meilleurs résultats que le chlorure. L'adhérence était bonne et l'épaisseur de la mince couche d'oxyde de zinc était appropriée à une densité de courant $J = 40 \text{ mA} / \text{cm}^2$ dans la solution de sulfate de zinc et à $J=50 \text{ mA/cm}^2$ dans la solution de chlorure de zinc.

Mots clés : Electrodeposition, Corrosion, la diffraction des rayons X, Morphologie.

ملخص :

قمنا في هذا العمل بإجراء دراسة تجريبية خاصة بالتغليف الزنك. تم ترسيب هذا التغليف باستعمال الطريقة الكهروكيميائية على قطع اسطوانية من النحاس. أخذت بعين الاعتبار في هذه الدراسة عدة متغيرات مثل كثافة التيار و نوع الحمام المستعمل (سولفات الزنك و كلوريد). من أجل دراسة خصائص هذه الأغشية، قمنا بالاختبارات التالية : نوعية الالتصاق، التأكل في ماء البحر، الدراسة البنوية باستعمال الأشعة السينية، الدراسة المرفولوجية باستعمال المجهر الضوئي و المجهر الماسح الإلكتروني متنوعة بتحليل (EDS).

بينت هذه الاختبارات أن هذه الأغشية تلتصق جيدا بالمساند، لها مقاومة كبيرة ضد التأكل، حيث تبين من خلال اختبار انعراج الأشعة السينية أن الطبقة الرقيقة من الزنك ذات بنية سداسية من نوع الورتزيت، مع اتجاه مفضل عمودي على المستوى (101) ومورفولوجي متجانسة تم الحصول عليها في درجة حرارة الغرفة. وأخيرا، النتائج التجريبية لحمام كبريتات الزنك أفضل من حمام كلوريد الزنك، أحسن كثافة تيار في محلول الأول 40 mA/cm^2 أما الآخر 50 mA/cm^2 .

الكلمات المفتاحية: ترسيب كهروكيميائي، التأكل، إنعراج الأشعة السينية، المرفولوجيا.

Abstract:

In this work an experimental study of the zinc coating was carried out. These coatings were produced by electrodeposition on cylindrical copper parts. The influence of the different experimental conditions was considered by varying the current density as well as the type of electrolytic bath (sulfate or chloride). The different electrodeposited layers were characterized by different analysis techniques, namely: the quality of adhesion, corrosion resistance in seawater, X-ray diffraction, morphology by scanning electron microscopy followed by microanalysis (EDS). The prepared coatings have very good adhesion, better corrosion resistance, good hardness, it was found by X-ray diffraction test that the zinc oxide thin film has a hexagonal type of wurtzite, with orientation preferred perpendiculaire to the level (101) and homogeneous morphological obtained at room temperature. Eventually comes to the conclusion that Zinc sulfate gave better results than chloride. The adhesion was good and the thickness of the thin layer of zinc was appropriate at a current density $J = 40 \text{ mA} / \text{cm}^2$ in the zinc sulfate solution and $J = 50 \text{ mA} / \text{cm}^2$ in the solution of zinc chloride.

Keywords: Electrodeposition, Corrosion, X-ray diffraction, Morphology.