



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 : Sciences des matériaux
Filière de Physique
Physique des matériaux

Réf. : Mémoire présente en vue de l'obtention du diplôme de Master en physique

Présenté et soutenu par :
Aboud Achdjane

Le : 11-6-2024

Préparation et Caractérisation des Dépôts Composites Nickel- Cobalt-Zinc

Jury :

Dr	Ouahiba Herzallah	MCB	Université -Biskra	Encadreur
Dr	Nadjoua Ben Saleh	MCA	Université- Biskra	Présidente
Dr	Samira Zarmene	MCB	Université -Biskra	Examinatrice

Année universitaire : 2023/2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
سُبْحَانَ اللَّهِ عَمَّا يُشْرِكُونَ
اللَّهُ أَكْبَرُ عَمَّا يُشْرِكُونَ
سُبْحَانَ اللَّهِ عَمَّا يُشْرِكُونَ
اللَّهُ أَكْبَرُ عَمَّا يُشْرِكُونَ

Dédicace

Ce modeste travail est dédié spécialement

A ma chère maman, ma raison de vivre, en témoignage de ma reconnaissance pour sa patience, son amour et ses sacrifices.

A mon cher papa pour son amour et son dévouement.

A vous, mes parents, je dis merci d'avoir fait de moi celui que je suis aujourd'hui, Aucune dédicace ne pourra exprimer mes respects, mes considérations et ma grande admiration pour vous, Puisse ce travail vous témoigne mon affection et mon profond amour.

A mes chères sœurs et mes chers frères, qui je le sais, ma réussite est très importante à leurs yeux, que Dieu vous garde pour moi.

A celui qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que les self-made-mans et les déterminés finiront toujours par réussir leur vie, à moi-même.

A mes amis et pour ceux qui m'ont donné de l'aide un jour, que Dieu vous paye pour tous vos bienfaits.

Pour finir, à tous ceux que j'aime et qui m'aiment, je dédie ce mémoire.

ACHDJANE

Remerciements :

Nous tiens tout d'abord à remercier Allah tout puissant et miséricordieux qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail et a permis que nous soyons ce que nous sommes aujourd'hui.

Nous adressons nos sincères remerciements à Dr. Herzallah Ouahiba , pour avoir acceptée d'encadrer ce travail et pour ses conseils et ses précieuses orientations, sa patience qu'il n'a cessé de nous apporter tout au long de ce travail.

Nous tenons tout particulièrement à remercier vivement les membres de jury d'avoir accepté d'évaluer ce modeste travail : Dr Ben Saleh Nadjoua et Dr Zarmane Samira

Nous remercions chaleureusement toute l'équipe de laboratoire de chimie-physique qui nous a aidé à réaliser la partie expérimentale, leurs disponibilités et pour leur gentillesse.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les enseignants de Département des Sciences de la Matière d'université Med.Khider. Biskra.

Enfin ; nous remercions toutes personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

<i>Remerciement</i>	
<i>Dédicace</i>	
<i>Sommaire</i>	
<i>Liste des figures</i>	
<i>Liste des tableaux</i>	
<i>Nomenclatures</i>	
<i>Introduction générale</i>	1-2

Partie théorique

CHAPITRE I : Aperçue Théorique

<i>I.1. Introduction</i>	5
<i>I.2. Définition de l'électrodéposition</i>	5
<i>I.3. Principe de l'électrodéposition</i>	6
<i>I.3.1. Transfert de la masse</i>	7
<i>I.3.2. Transfert de charge</i>	7
<i>I.3.3. Cinétique de l'électrodéposition</i>	8
<i>I.4. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition</i>	9
<i>I.4.1 Densité de courant</i>	9
<i>I.4.2 pH de la solution</i>	9
<i>I.4.3 Agitation</i>	9
<i>I.4.4 Température</i>	10
<i>I.4.5 Additifs organiques</i>	10
<i>I.4.6 Nature du substrat</i>	10

<i>I.4.7. Nature du dépôt.....</i>	<i>10</i>
<i>I.4.8 La concentration.....</i>	<i>11</i>
<i>I.5. Avantages et inconvénients des dépôts électrolytiques.....</i>	<i>11</i>
<i>I.5.1. Les avantages.....</i>	<i>11</i>
<i>I.5.2. Les inconvénients</i>	<i>11</i>
<i>I.6. Codéposition de métaux.....</i>	<i>12</i>
<i>I.7. Classification des systèmes de codéposition.....</i>	<i>13</i>
<i>I.7.1. Codéposition régulière</i>	<i>13</i>
<i>I.7.2. Codéposition irrégulière.....</i>	<i>13</i>
<i>I.7.3. Codéposition à l'équilibre.....</i>	<i>13</i>
<i>I.7.4. Codéposition anormale.....</i>	<i>13</i>
<i>I.7.5 Codéposition induite.....</i>	<i>14</i>

Partie expérimentale

CHAPITRE II : Matériels et techniques expérimentales

<i>II-1 Introduction.....</i>	<i>17</i>
<i>II-2 Matériels et protocole expérimentale.....</i>	<i>17</i>
<i>II-2-1. Produits chimiques.....</i>	<i>17</i>
<i>II.2.2 Matériels utilisés.....</i>	<i>18</i>
<i>II.2.2.1 Matériels utilisés pour l'élaboration.....</i>	<i>18</i>
<i>II.2.2.2. Matériels utilisée pour la caractérisation.....</i>	<i>18</i>
<i>II.3. Matériaux.....</i>	<i>18</i>
<i>II.3.1. Substrat utilisé.....</i>	<i>18</i>

<i>II.3.1.1. Caractéristique d'Aciers A60.....</i>	<i>19</i>
<i>II.3.1.2. Caractéristique mécanique de substrat.....</i>	<i>19</i>
<i>II.3.2 Plaque de Nickel.....</i>	<i>19</i>
<i>II-4-Procédures expérimentales.....</i>	<i>19</i>
<i>II.5. Mode opératoire</i>	<i>20</i>
<i>II.5.1.Préparation de la surface.....</i>	<i>20</i>
<i>II.5.1.1.Polissage mécanique.....</i>	<i>20</i>
<i>II.5.2.2.Dégraissage électrolytique.....</i>	<i>20</i>
<i>II.5.2.3.Décapage chimique.....</i>	<i>21</i>
<i>II.5.2.4. Rinçage.....</i>	<i>22</i>
<i>II.6. Co-déposition de Ni-Co-Zn.....</i>	<i>22</i>
<i>II.7. Bains électrolytiques</i>	<i>23</i>
<i>II.8. Electrodéposition de Nickel-Cobalt-Zinc</i>	<i>26</i>
<i>II.9. Caractérisation des Dépôts</i>	<i>27</i>
<i>II.9.1. Adhérence de la couche déposée.....</i>	<i>27</i>
<i>II.9.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	<i>27</i>
 <i>CHAPITRE III : Résultats et discussion</i>	
<i>III.1 Introduction.....</i>	<i>30</i>
<i>III.2. Résultat de l'électrodéposition.....</i>	<i>30</i>
<i>III.3. Test d'adhérence de dépôt</i>	<i>32</i>
<i>III.4. Caractérisation morphologique et structurale des dépôts Ni-Co-Zn sur le substrat en acier ...</i>	<i>32</i>

<i>III.4.1. Morphologie par MEB et EDS des dépôts Ni-Co-Zn sur un substrat en acier...</i>	32
<i>III.5. Analyse par EDS des dépôts Ni-Co-Zn sur des substrats d'acier.....</i>	35
<i>III.6. Conclusion</i>	37
<i>Conclusion générale.....</i>	38
<i>Référence Bibliographie</i>	39
<i>Résumé.....</i>	42

Liste des figures

CHAPITRE I : Aperçue Théorique

Figure (I.1) : Schéma de montage d'électrodéposition..... 05

Figure I.2 : transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse..... 08

CHAPITRE II : Matériels et techniques expérimentales

Figure (II. 1) : Substrat utilisé..... 18

Figure (II. 2):Polisseuse utilisé dans le polissage mécanique..... 20

Figure (II.3) : Schéma de montage de dégraissage électrolytique..... 21

Figure (II.4) : Schéma de montage de décapage chimique..... 22

Figure (II.5) : Les étapes d'obtention d'un revêtement..... 26

Figure (II.6) : Schéma de montage d'électrodéposition..... 27

Figure (II.7) : Schéma d'un MEB..... 28

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Figure(III.1) : Les différents dépôts élaborés..... 31

Figure (III.2) : Micrographie MEB de revêtement de Ni-Co..... 32

Figure (III.3):Micrographie MEB de revêtement de Ni- Co+10g/l Zn..... 33

Figure (III.4):Micrographie MEB de revêtement de Ni- Co+20g/l Zn..... 33

Figure (III.5):Micrographie MEB de revêtement de Ni- Co+30g/l Zn..... 34

Figure (III.6):Micrographie MEB de revêtement de Ni- Co+40g/l Zn..... 34

Figure (III.7):Composition des dépôts en fonction de Zn dans les bains..... 36

Liste des tableaux

CHAPITRE I : Aperçue Théorique

<i>Tableau (I.1) : Potentiels standard d'oxydoréduction (E°) à 25°C.....</i>	<i>12</i>
--	-----------

CHAPITRE II : Matériels et techniques expérimentales

<i>Tableau (II.1) : Tableau des produits utilisés pour la préparation des différents bains de traitements.....</i>	<i>17</i>
--	-----------

<i>Tableau (II.2) : composition chimique du substrat</i>	<i>19</i>
--	-----------

<i>Tableau (II.3) : caractéristique mécanique du substrat.....</i>	<i>19</i>
--	-----------

<i>Tableau (II.4) : Conditions opératoires et composition chimique du bain de dégraissage.....</i>	<i>21</i>
--	-----------

<i>Tableau(II.5) : Conditions opératoires et composition chimique du bain de décapage</i>	<i>22</i>
---	-----------

<i>Tableau(II.6) : Nickel-Cobalt.....</i>	<i>23</i>
---	-----------

<i>Tableau(II.7) : Ni-Co+ (10g/l) Zinc.....</i>	<i>23</i>
---	-----------

<i>Tableau(II.8) : Ni-Co+ (20g/l) Zinc.....</i>	<i>24</i>
---	-----------

<i>Tableau(II.9) : Ni-Co+ (30g/l) Zinc.....</i>	<i>24</i>
---	-----------

<i>Tableau(II.10) : Ni-Co+ (40g/l) Zinc.....</i>	<i>25</i>
--	-----------

CHAPITRE III : Résultats et discussion

<i>Tableau(III.1) :L'effet de concentration de Zinc sur la qualité de dépôts.....</i>	<i>30</i>
---	-----------

Nomenclateurs :

<i>Symbole</i>	<i>Définition</i>	<i>Unité</i>
m	La masse de métal déposé	(g)
Q	Quantité de d'électricité	(C)
n	nombre d'électrons échangés	Pas unité
F	Constante de Faraday	(C.mol⁻¹)
I	Courant imposé	(A)
t	temps de dépôts	(s)
J	Densité de courant	(A/dm²)

Introduction générale

L'électrodéposition d'alliages est largement utilisée dans la production de nouveaux matériaux qui requièrent des propriétés mécaniques, chimiques et physiques particulières. Il a été démontré que les alliages de zinc pouvaient offrir une meilleure résistance à la corrosion que le zinc pur dans la protection des métaux ferreux. Les alliages de zinc les plus courants sont le zinc-nickel, le zinc-cobalt et le zinc-fer. Zn-Ni et Zn-Co offrent une protection contre la corrosion et des propriétés physiques nettement supérieures à celles obtenues avec des dépôts de zinc pur [1].

L'électrodéposition des alliages Zn-Ni est classée par Brenner [2] comme une codéposition anormale dans laquelle le zinc, qui est un métal moins noble, est préférentiellement déposé. Cette codéposition anormale peut être expliquée en tenant compte de l'hydroxyde de zinc ; il est généralement admis à être liée à l'évolution de l'hydrogène à la cathode provoquant la formation d'une précipitation d'hydroxyde de zinc, ce qui inhibe le dépôt de nickel [3].

L'électrodéposition de zinc avec des métaux du groupe du fer est connue pour présenter un comportement de codéposition anormal pour une large gamme de paramètres de dépôt. La codéposition anormale se caractérise par une réduction préférentielle du zinc le moins noble au détriment du métal du groupe du fer présent (par exemple, le nickel ou le cobalt) [1].

Dans cette étude, notre objectif est de préparer des dépôts électrolytiques de Ni-Co-Zn sur une surface en acier en utilisant un bain de sulfate de nickel et sulfate de cobalt dans lequel des molécules de zinc sont introduites à différentes concentrations. Nous avons ensuite effectué la qualité d'adhérence, les compositions chimiques et la morphologies de la surface.

Notre mémoire se présente comme suit :

Le premier chapitre de ce travail se concentrera sur les notions théoriques et les définitions liées à l'électrodéposition. Nous aborderons le principe de l'électrodéposition, y compris la codéposition et les différents types de codéposition. Nous discuterons également des paramètres influençant sur l'électrodéposition et des propriétés des matériaux de revêtement.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons le dispositif expérimental utilisé pour l'électrodéposition. Nous détaillerons la procédure expérimentale, en expliquant la préparation

Introduction générale

des surfaces, la composition des bains utilisés et les conditions opératoires mises en place. De plus, nous aborderons la technique de caractérisation utilisée pour étudier les revêtements obtenus.

Le troisième chapitre présentera et discutera les résultats obtenus dans cette étude. Nous analyserons les données expérimentales et discuterons leur signification et leur relation avec les objectifs de recherche.

Enfin, les conclusions tirées de ces travaux seront présentées, résumant les résultats obtenus.



Partie Théorique

Chapitre I : Aperçus Théorique

I.1. Introduction :

Parmi les moyens de protection anticorrosion des aciers, la modification de l'interface métal-solution par élaboration d'un revêtement protecteur métallique ou organique, a souvent été et resté encore une solution retenue pour de nombreuses applications. Le choix d'un matériau protecteur dépend de ses propriétés physico-chimiques et essentiellement de sa tenue à la corrosion. L'adhérence, l'uniformité, l'épaisseur et suivant le cas la porosité sont les caractéristiques les plus importantes d'un revêtement métallique [4].

I.2. Définition de l'électrodéposition :

L'électrodéposition ou la galvanoplastie est un procédé électrochimique permettant de déposer une couche de métal ou d'alliage dans le but d'acquérir une surface du substrat moins noble, des propriétés physico-chimiques ou mécaniques différentes et améliorées par rapport de celles de la surface d'origine. Ces améliorations peuvent être résumées dans les points suivants :

- ✓ Meilleure résistance à l'oxydation et à la corrosion.
- ✓ Amélioration de la conductivité du substrat.
- ✓ Avoir un aspect brillant.
- ✓ Meilleure résistance à l'usure.
- ✓ Meilleure microdureté de dépôt [5].

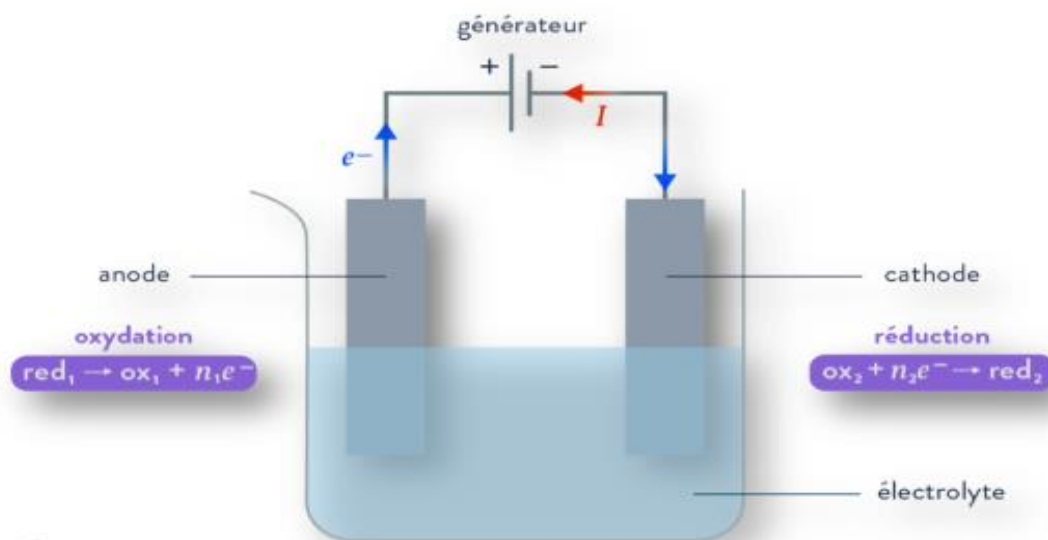
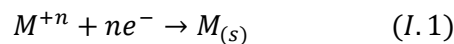


Figure (I.1) : Schéma de montage d'électrodéposition [6].

I.3. Principe de l'électrodéposition :

Un montage d'électrodéposition. Il est constitué d'une cellule d'électrolyse, deux électrodes et un générateur de courant. La cellule renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer et selon les cas : un sel conducteur, un agent tampon, un agent complexant et des additifs. Le générateur électrique permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes ; la cathode constituée par le substrat à revêtir et l'anode.

A l'électrode de travail (cathode) se produit la réduction de l'ion métallique suivant la demi-réaction :



Pour que cette réaction de réduction soit active, le potentiel de l'électrode de travail est abaissé par rapport à sa valeur d'équilibre. La surtension (η) correspond à la différence entre le potentiel appliqué (E) à l'électrode et son potentiel d'équilibre (E_{eq}). Elle dépend de différents facteurs tels que la nature du métal déposé, la composition de l'électrolyte et la densité de courant. La vitesse de formation du dépôt dépend directement de la densité du courant qui traverse la cellule qui est fonction de la surtension.

La loi de Faraday exprime la relation entre la masse à déposer et la quantité d'électricité utilisée :

$$m_{(m\acute{e}tal\ d\acute{e}pos\acute{e})} = \frac{Q}{nF} = \frac{I \cdot t}{nF} \quad (I.2)$$

Q : Quantité d'électricité (C).

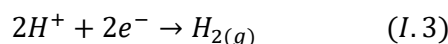
n : Nombre d'électrons échangés.

F : Constante de Faraday ($C \cdot mol^{-1}$)

I : Courant imposé (A).

t : Temps de dépôts (s).

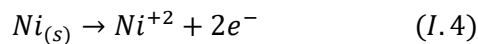
L'électrodéposition est souvent accompagnée par la réduction des protons, selon la réaction :



Ce phénomène implique qu'une partie du courant appliqué est consommée par cette réaction. Les conséquences de ce dégagement d'hydrogène sont la formation de piqûres dans le revêtement, une diminution du rendement cathodique, une augmentation du pH pouvant

engendrer la précipitation d'hydroxydes métalliques, une fragilisation du revêtement, un changement des propriétés mécaniques,

Sur la contre-électrode (anode), une réaction d'oxydation a lieu, par exemple l'oxydation de l'eau, ou l'oxydation du métal constituant la contre-électrode. Dans le cas d'une contre-électrode en nickel, l'oxydation de ce dernier conduit à la libération d'ions métalliques (réaction I.4) en solution permettant ainsi d'éviter l'appauvrissement de la solution en cations métalliques au cours du temps : [7].



I.3.1. Transfert de la masse :

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent : c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent :

- **La migration** : les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.
- **La diffusion** : les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.
- **La convection** : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique... [8].

I.3.2. Transfert de charge :

Depuis plusieurs décennies une polémique relative au transfert de charge aux électrodes demeure et deux courants se confrontent, le plus ancien datant des années 50. La théorie classique stipule que les ions contenus dans la double couche (zone très proche de l'électrode inférieure à 300 Å, considérée comme un condensateur) se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se déchargent. Cette neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires. L'adotome ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. Durant l'électrolyse, les atomes peuvent, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de

croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se présentera alors sous la forme de petits cristaux.

Par ailleurs, les transferts de charges s'effectuent le plus fréquemment en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de décharge est alors déterminée par l'interdépendance de toutes ces réactions élémentaires [9].

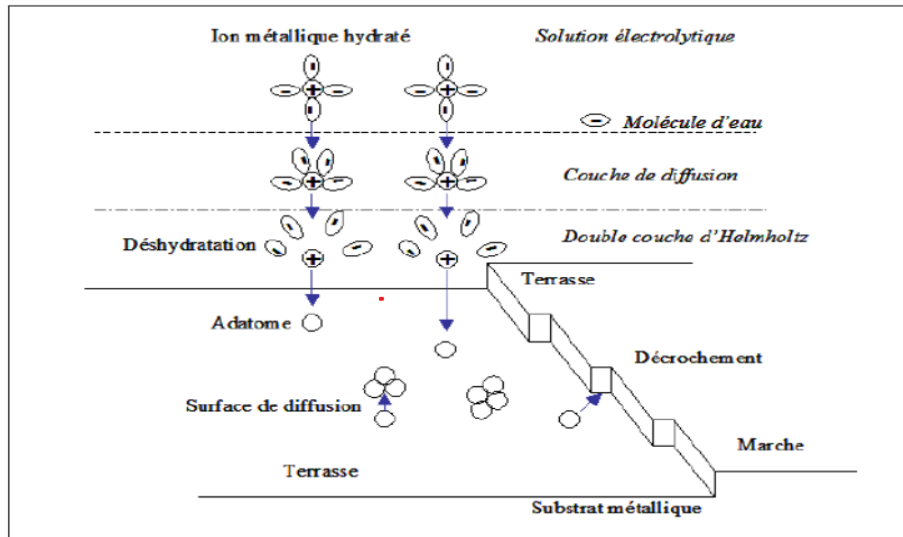


Figure I.2 : transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse [10].

I.3.3. Cinétique de l'électrodéposition :

Le paramètre mesurable qui détermine la vitesse d'électrodéposition est la densité de courant cathodique. La relation qui lie la densité de courant au potentiel de l'électrode permet d'obtenir des informations sur les mécanismes réactionnels. Chacune des étapes du processus d'électrodéposition possède sa propre cinétique et suivant le système considéré peut devenir limitante. Le ralentissement de la cinétique d'une réaction électrochimique se traduit par la présence d'une surtension, qui est d'autant plus grande que la cinétique est ralentie. La surtension totale peut être considérée comme la somme des surtensions associées à chaque étape de la réaction d'électrodéposition, c'est à dire : la surtension de réaction (lorsque les réactions chimiques sont impliquées dans le processus global), la surtension de transfert de charge (transfert des porteurs de charge à travers la double couche), la surtension de cristallisation (processus lié à l'incorporation de l'adatom à réseau cristallin) et la surtension de diffusion (traduit le transport de l'ion métallique du centre de la solution à l'électrode).

Mais ces différentes contributions ne sont pas mesurables, et seule la surtension totale est accessible expérimentalement [11].

I.4. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition :

Différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques de dépôts. Ces paramètres sont généralement classés suivant deux catégories : les conditions initiales qui sont imposées par l'expérimentateur et les conditions dites temporelles qui dépendent de l'évolution du système [12].

I.4.1 Densité de courant :

Une augmentation de la densité de courant facilite la formation de nouveaux germes, en augmentant le nombre d'ions déchargés par unité de surface.

Elle provoque également une baisse de la concentration des cations dans la couche de diffusion, de telle sorte que ces ions se trouvent plus éloignés des surfaces de croissance des cristaux déjà formés.

Cependant, si la densité de courant dépasse une certaine valeur, la taille des grains ne diminue plus et généralement dans ce cas, le dépôt devient poreux et spongieux et souvent peu adhérent à la cathode [13].

I.4.2 pH de la solution :

Il joue également un rôle important. Dans des bains, 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. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [14].

I.4.3 Agitation :

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [15].

I.4.4 Température :

Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la

température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance des cristaux. Ainsi, elle favorise une croissance des petits cristaux [16].

I.4.5 Additifs organiques :

En électrodéposition, les ajouts inorganiques sont utilisés dans le but de changer les conditions d'électrocrystallisation et les propriétés des dépôts électrolytiques. Les uns permettent d'obtenir des dépôts brillants, les autres diminuent la tension superficielle à l'interface métal solution et facilitent le décollement d'hydrogène gazeux [17].

I.4.6 Nature du substrat :

Le métal de base conditionne en partie le choix du dépôt. Une fois choisi il faut que l'adhérence soit le meilleur possible, et pour cela, il est nécessaire d'éviter toute interposition de substance étrangère.

Dans la préparation de surface du métal à recouvrir, il est important de choisir judicieusement les gammes de traitement, la nature des bains et les conditions opératoires [18].

I.4.7. Nature du dépôt :

Les métaux n'ont pas tous la même disposition à donner des structures compactes, ainsi, à partir de sels simples ou fortement dissociés (électrolyte fort) on peut considérer trois groupes [19] :

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

I.4.8 La concentration :

Les solutions électrolytiques utilisées sont très concentrées en ions métalliques. Ceci ne signifie pas pour autant qu'il soit possible de déposer jusqu'au dernier ion métallique, donc de les utiliser avec un épuisement de 100 %. En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure. En conséquence, il est impératif dans tous les cas de ne pas dépasser

un certain épuisement pour conserver à la solution, et surtout au revêtement qu'elle donne, toutes les caractéristiques souhaitées [20].

I.5. Avantage et inconvénients des dépôts électrolytiques :

I.5.1. Les avantage :

- La limitation de la densité du courant augmente significativement en remplissant les ions métalliques dans la couche de diffusion seulement pendant le temps d'arrêt.
- La flexibilité des paramètres d'impulsion réduit les limitations du processus.
- Dépôt à grain fin avec une faible porosité et un stress réduit.
- Améliore l'adhésion du dépôt, crée une épaisseur uniforme.
- Amélioration des propriétés physiques et mécaniques des dépôts [21].

I.5.2. Les inconvénients :

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

- Les tensions internes inter cristallines.
- La distribution non uniforme du métal.
- La faible vitesse de déposition [21].

. Tableau (I.1) : Potentiels standard d'oxydoréduction (E°) à 25°C [22]

POTENTIELS STANDARD D'OXYDORÉDUCTION (E°) à 25°C		
oxydant	réducteur	E° (V)
F_2	F^{\bullet}	2,87
$S_2O_8^{2-}$	SO_4^{2-}	2,01
H_2O_2	H_2O	1,77
PbO_2	$PbSO_4$	1,69
MnO_4^-	Mn^{2+}	1,51
PbO_2	Pb^{2+}	1,45
Cl_2	Cl^-	1,36
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	1,33
MnO_2	Mn^{2+}	1,23
O_2	H_2O	1,23
Br_2	Br^-	1,08
NO_3^-	NO	0,96
Hg^{2+}	Hg	0,85
NO_3^-	NO_2^-	0,84
Ag^+	Ag	0,80
Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,77
O_2	H_2O_2	0,68
I_2	I^-	0,62
Cu^{2+}	Cu	0,34
CH_3CHO	CH_3CH_2OH	0,19
SO_4^{2-}	SO_2	0,17
$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	0,08
H^+	H_2	0,00
CH_3COOH	CH_3CHO	-0,12
Pb^{2+}	Pb	-0,13
Sn^{2+}	Sn	-0,14
Ni^{2+}	Ni	-0,23
Co^{2+}	Co	-0,29
$PbSO_4$	Pb	-0,36
Cd^{2+}	Cd	-0,40
Fe^{2+}	Fe	-0,44
Zn^{2+}	Zn	-0,76
Al^{3+}	Al	-1,66
AlO_2^-	Al	-2,35
Mg^{2+}	Mg	-2,37
Na^+	Na	-2,71
K^+	K	-2,92
Cs^+	Cs	-3,02

Oxydants de plus en plus forts

Réducteurs de plus en plus forts

Tableau de potentiel normaux des couples redox : Oxydant/réducteur

I.6.Codéposition de métaux :

Pour que deux ou plusieurs éléments soient réduits simultanément à la cathode, il est nécessaire qu'ils se trouvent sous des formes ioniques telles qu'ils aient un même potentiel de dépôt lors de l'électrolyse. Ce potentiel dépend du potentiel d'oxydoréduction des éléments.

La valeur des potentiels standards d'oxydoréduction des ions simple prise dans les conditions standards, E° , donne une indication sur la facilité de la codéposition de ces éléments, les métaux, dont les potentiels d'équilibres, sont proches, seront codéposés plus facilement que

ceux dont les potentiels sont éloignés. Pour rapprocher les potentiels, diverses solutions peuvent être envisagées, telles que l'utilisation d'agents complexant ou d'additifs pour minimiser le pouvoir oxydant de l'un des couples métalliques considérés ce qui permet le rapprochement des potentiels d'équilibre des métaux à déposer [23].

I.7. Classification des systèmes de codéposition :

Une première classification des systèmes de codéposition, basée sur des concepts thermodynamiques, a été proposée par Brenner, selon laquelle cinq groupes peuvent être distingués par rapport aux potentiels standards des métaux participants au processus de codéposition. Dans les systèmes normaux, le métal thermodynamiquement plus noble est déposé préférentiellement. La proportion des métaux dans la plupart des alliages classés dans ce système est prévue par les valeurs des potentiels réversibles de ces métaux. Trois catégories sont classées dans ce système : [24].

I.7.1. Codéposition régulière:

La codéposition implique un dépôt contrôlé de la réaction cathodique du métal le plus noble et se produit lorsque les potentiels thermodynamiques des espèces déposées sont très différentes et que les métaux ne forment pas de solution solide. La diffusion de l'espèce la plus noble est également impliquée dans ce type de codéposition [24].

I.7.2. Codéposition irrégulière:

Est contrôlée par l'activation et concerne les métaux dont les potentiels réversibles sont très similaires [24].

I.7.3. Codéposition à l'équilibre:

Elle est caractérisée par un rapport identique entre les éléments métalliques dans la phase solide et dans l'électrolyte. Ceci est possible seulement par l'application de très petits courants d'électrolyse qui n'éloignent pas le système de son état d'équilibre [25].

I.7.4. Codéposition anormale:

Dans le cas de la codéposition anormale, l'élément le moins noble est déposé préférentiellement. Ce type de codéposition est rare et lié dans la plupart des cas à la

codéposition d'un élément du groupe du fer (fer, cobalt, nickel). C'est le cas des alliages ZnNi, ZnCo, CoFe...[25].

I.7.5 Codéposition induite:

Elle a lieu pour certains métaux qui ne peuvent normalement pas être déposés seuls en solution aqueuse tels que le germanium, le molybdène ou le tungstène. La codéposition induite est caractérisée par l'électrodéposition de ses espèces comme composant d'un alliage (alliés habituellement à un élément du groupe du fer). C'est le cas de CoFeMo [25].

Partie
Expérimentale

***Chapitre II : Matériels et techniques
expérimentales.***

II-1 Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons les produits chimiques, l'appareillage et les méthodes électrochimiques des différentes conditions et techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation des dépôts électrolytique (Pour l'étude des propriétés morphologiques de ces dépôts, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage).

II-2 Matériels et protocole expérimentale :

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

II-2-1. Produits chimiques :

Les produits utilisés pour la préparation des différents bains de traitements ainsi que leurs caractéristiques sont résumés dans le Tableau (II.1).

Tableau (II.1) : Les produits utilisés pour la préparation des différents bains de traitements

Nom de produit	Formule	Masse molaire(g/mol)
Sulfate de zinc hydraté	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	287,38
Sulfate de cobalt	$CoSO_4 \cdot 6H_2O$	262,93
Sulfate de Nickel	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	262,69
Chlorure d'ammonium	NH_4Cl	53,46
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	40
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	105,99
Acide chlorhydrique	HCl	36,5
Acétone	C_3H_6O	58,08
Acide Borique	H_3BO_3	61,81
sodium dodécyl sulfate	SDS	288

II.2.2 Matériels utilisés :

Tous les matériels utilisés soit pour l'élaboration ou pour la caractérisation de nos alliages sont :

II.2.2.1 Matériels utilisés pour l'élaboration :

- Générateur de courant continu (Model GPS-1850D)
- PH-mètre (Model METTLER TOLEDO)
- Agitateur mécanique avec plaque chauffante.
- Thermomètre
- Balance électronique (FA2004B).
- Polisseuse (STRUERS).

II.2.2.2. Matériels utilisée pour la caractérisation :

Microscopie électronique à balayage (MEB).

II.3. Matériaux :**II.3.1. Substrat utilisé :**

Comme substrat, nous avons utilisé l'acier de nuance A60 de forme rectangulaire, de dimensions (l, e ,L) (0.58 ;0.58 ;2) cm.

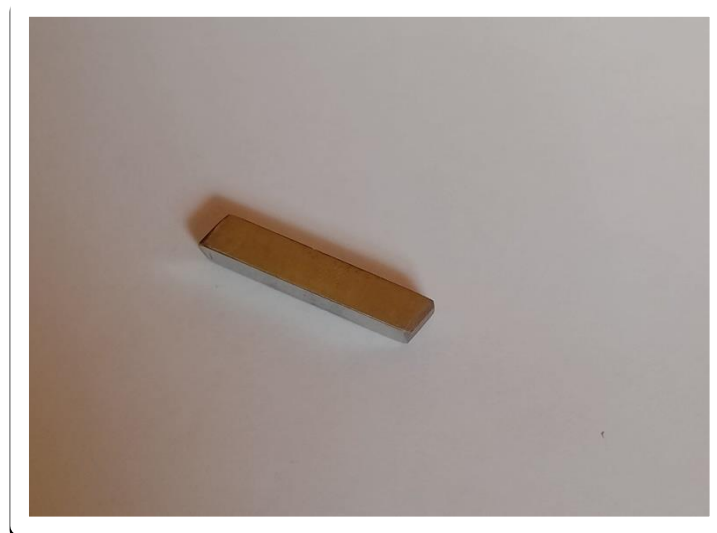


Figure (II. 1) : Substrat utilisé.

II.3.1.1. Caractéristique d'Aciers A60 :**Tableau (II.2) : composition chimique du substrat**

C	S	Mn	P	S	N
Non	0.045	Non	0.045	Non	0.009
Communiqués	Maxi	Communiqués	maxi	Communiqués	maxi

II.3.1.2. Caractéristique mécanique de substrat :

Les caractéristiques mécaniques sont indiquées dans le tableau ci- dessous :

Tableau (II.3) : caractéristique mécanique du substrat

Résistance mécanique	Limite d'élasticité	Allongement à la rupture
$R_m(N/mm^2)$	$R_e(N/mm^2)$	A(%)
590/770	305/355	6/16

II.3.2 Plaque de Nickel :

Comme anodes, nous avons deux plaques de Nickel rectangulaire pour l'enrichissement le bien par les ions de Ni^{+2} , 99.7% environ de pureté.

II-4-Procédures expérimentales :

Avant toute déposition, les substrats ont subis une préparation de surface .La solution est soumise à l'agitation pendant 48h pour assurer une bonne dispersion des particules.

Les conditions d'élaboration sont déterminées en fonction des propriétés recherchées.

II.5. Mode opératoire :**II.5.1. Préparation de la surface :****II.5.1.1. Polissage mécanique :**

Est considéré comme l'étape critique du processus de préparation d'un échantillon métallographique. Les papiers abrasifs de granulométries croissantes (180, 240, 400, 800 et 1200). L'échantillon est rincé à l'eau à chaque changement de papier pour éviter que des particules de grand diamètre n'affectent le stade de polissage à plus faible taille de grain. A chaque fois que la granulométrie est changée, il faut effectuer une rotation de 90° pour éliminer les stries [26].



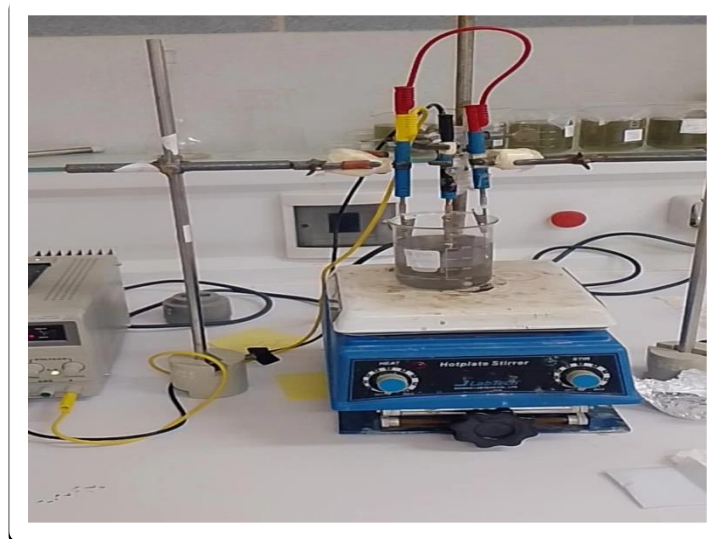
Figure (II. 2) : Polisseuse utilisé dans le polissage mécanique.

II.5.2.2. Dégraissage électrolytique :

L'électrode à nettoyer (aciers A60) est prise comme cathode dans l'électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du carbonate de sodium (Na_2CO_3). Cette opération est réalisée pendant 5 minutes à une température ambiante.

Tableau (II.4) : Conditions opératoires et composition chimique du bain

Composition (g/l)	NaOH	10(g/l)
	Na ₂ CO ₃	30(g/l)
Conditions Opératoires	Densité du courant (A/dm ²)	2
	Temps (min)	5
	Température(C°)	Modérée
	Agitateur	

**Figure (II.3) : Schéma de montage de dégraissage électrolytique.****II.5.2.3. Décapage chimique :**

Cette opération a été réalisée dans l'acide chlorhydrique (30ml) avec l'eau distillée (70ml).

Les échantillons ont été totalement immergés dans la solution acide pendant 3 min.

Tableau(II.5) : Conditions opératoires et composition chimique du bain de décapage.

Composition (ml)	HCl	30
	Eau distillée	70
Conditions Opératoires	Temps (min)	3
	Température (C°)	Modérée

**Figure (II.4) : Schéma de montage de décapage chimique.****II.5.2.4. Rinçage :**

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

II.6. Co-déposition de Ni-Co-Zn :

Nous avons ajouté 10, 20, 30, 40 (g/l) de Zn respectivement au bain précédent. Les bains obtenus sont soumis à l'agitation pendant (48) heures pour obtenir une bonne dispersion et les conditions opératoires suivantes pH= 4.5 à T= 40°C ; J=2A/dm² ; t=60min.

II.7. Bains électrolytiques :

La composition des bains d'électrodéposition que nous avons utilisée sont présentées dans les tableaux suivants :

Bain 1 : Nickel-Cobalt

Composition chimique	Concentration massique (g/l)	Concentration molaire (mol/l)
NiSO ₄ . 6H ₂ O	39,40	0,075
CoSO ₄ .6H ₂ O	13,14	0,025
NH ₄ Cl	4,26	0,4
H ₃ BO ₃	3,70	0,3
SDS	5,76	0,02

Bain 2 : Ni-Co+ (10g/l) Zinc

Composition chimique	Concentration massique (g/l)	Concentration molaire (mol/l)
NiSO ₄ .6H ₂ O	39,40	0,075
CoSO ₄ .6H ₂ O	13,14	0,025
ZnSO ₄ .7H ₂ O	10	0,0347
NH ₄ Cl	4,26	0,4
H ₃ BO ₃	3,70	0,3
SDS	5,76	0,02

Bain 3 : Ni-Co+ (20g/l) Zinc

Composition chimique	Concentration massique (g/l)	Concentration molaire (mol/l)
NiSO ₄ .6H ₂ O	39,40	0,075
CoSO ₄ .6H ₂ O	13,14	0,025
ZnSO ₄ .7H ₂ O	20	0.0694
NH ₄ Cl	4,26	0,4
H ₃ BO ₃	3,70	0,3
SDS	5,76	0,02

Bain 4 : Ni-Co+ (30g/l) Zinc

Composition chimique	Concentration massique (g/l)	Concentration molaire (mol/l)
NiSO ₄ .6H ₂ O	39,40	0,075
CoSO ₄ .6H ₂ O	13,14	0,025
ZnSO ₄ .7H ₂ O	30	0.1041
NH ₄ Cl	4,26	0,4
H ₃ BO ₃	3,70	0,3
SDS	5,76	0,02

Bain 5 : Ni-Co+ (40g/l) Zinc

Composition chimique	Concentration massique (g/l)	Concentration molaire (mol/l)
NiSO ₄ .6H ₂ O	39,40	0,075
CoSO ₄ .6H ₂ O	13,14	0,025
ZnSO ₄ .7H ₂ O	40	0.1388
NH ₄ Cl	4,26	0,4
H ₃ BO ₃	3,70	0,3
SDS	5,76	0,02

***Rôle des agents minéraux :**

- Sulfate de nickel NiSO₄.6H₂O et sulfate de cobalt CoSO₄.6H₂O sont utilisés comme sources de Ni⁺² et Co⁺² respectivement.
- Acide Borique (H₃BO₃) faiblement ionisé :



- Il agit en régulant le pH dans le film cathodique.
- Il agit comme tampon dans les électrolytes.
- NH₄Cl est utilisé pour augmenter la conductivité électrique des bains électrolytiques.
- On ajoute un NaOH et HCl pour régulant le pH de bain.

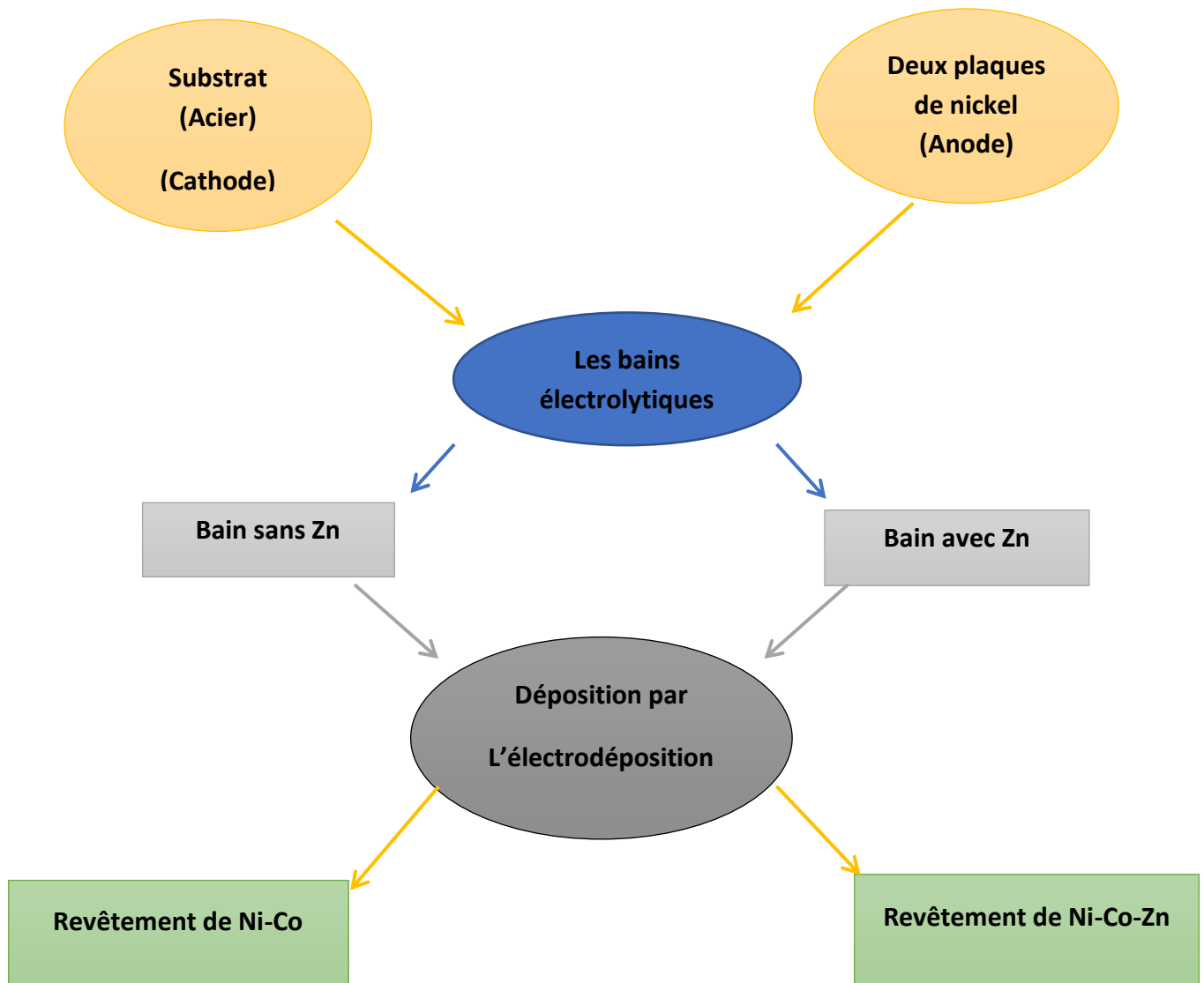


Figure (II.5) : Les étapes d'obtention d'un revêtement

II.8. Électrodéposition de Nickel-Cobalt-Zinc :

Un montage électrochimique a été réalisé pour toutes les opérations de déposition électrolytique.

Aciers A60 (substrat) est prise comme cathode, alors que comme anodes nous avons utilisé deux plaques de nickel de géométrie rectangulaire.

Ces électrodes sont plongées dans un bain d'électrolyse d'environ 200 ml de volume, avec un thermomètre et une électrode de verre à un pH-mètre.

Le bain est soumis à une agitation magnétique pendant toutes les opérations d'électrodéposition.

L'électrodéposition s'effectue à une densité de courant de l'ordre de 2A/dm^2 , un PH qui égale 4.5 et une température d'environ de $40\text{ }^\circ\text{C}$.

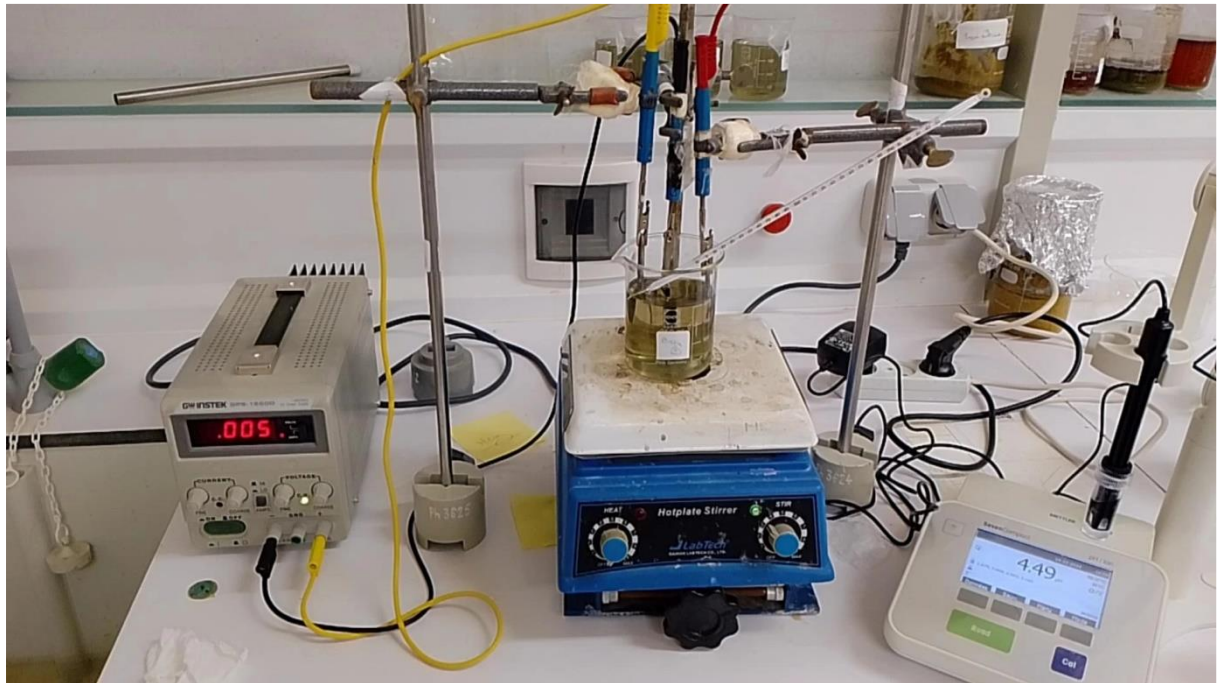


Figure (II.6) : Schéma de montage d'électrodéposition.

II.9. CARACTERISATION DES DEPOTS

II.9.1. Adhérence de la couche déposée :

La mesure de l'adhérence des couches électrodéposées dans ce travail, a été effectuée par la méthode du choc thermique qui est décrit par le nom ASTM.B571.

Cet essai consiste à placer les échantillons ainsi revêtus dans un four pendant une heure à une température qui dépend du métal de base (cas d'acier à $250\text{ }^\circ\text{C}$). En suite une trempe rapide dans l'eau à la température ambiante. Le degré d'adhérence est caractérisé par la grandeur et la présence ou non d'écaillage et de fissures [27].

II.9.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) (Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique de microscopie permettant d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une grande résolution. Allant de $0,4\text{ nm}$ à 10 nm et dépassant largement celle de la microscopie optique.

Son principe, issu des travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, est basé sur l'interaction électrons-matière. Dans une enceinte maintenue sous vide, un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons (cathode), est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un système constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques et de bobines de balayages appelé la colonne électronique.

Suite à cette irradiation l'échantillon réémet des électrons secondaires qui sont redirigés et accélérés vers un détecteur. Le détecteur enregistre l'intensité du flux d'électrons qui est directement liée à la topographie du point d'impact et à la nature de la surface en ce point. En balayant ainsi le faisceau incident sur la surface de l'échantillon, on arrive à faire sa cartographie [28].

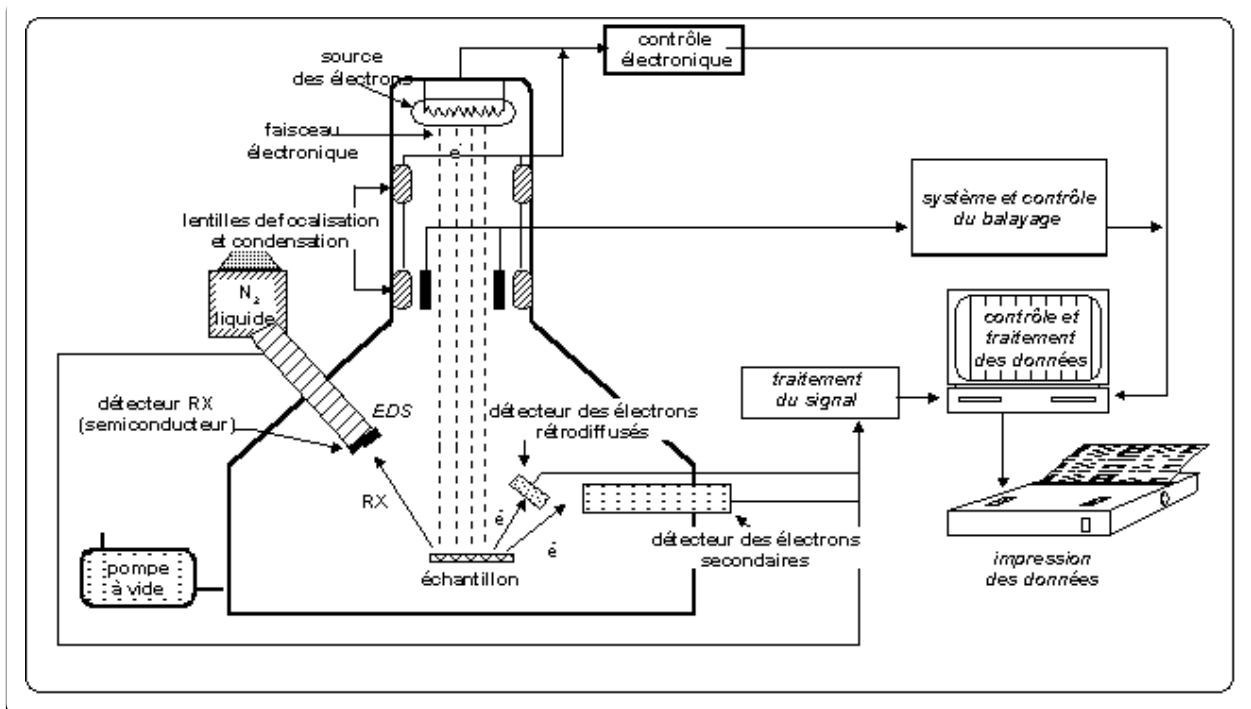


Figure (II.7) : Schéma d'un MEB [28].

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction :

Nous présentons ici nos résultats expérimentaux relatifs à des dépôts Ni-Co-Zn élaborés en fonction de la concentration en Zn. Les dépôts composites Ni-Co-Zn sont électrodéposés sur des substrats d'acier par voie électrolytique.

Ce chapitre présente aussi des renseignements morphologiques, la qualité d'adhérence.

III.2. Résultat de l'électrodéposition :

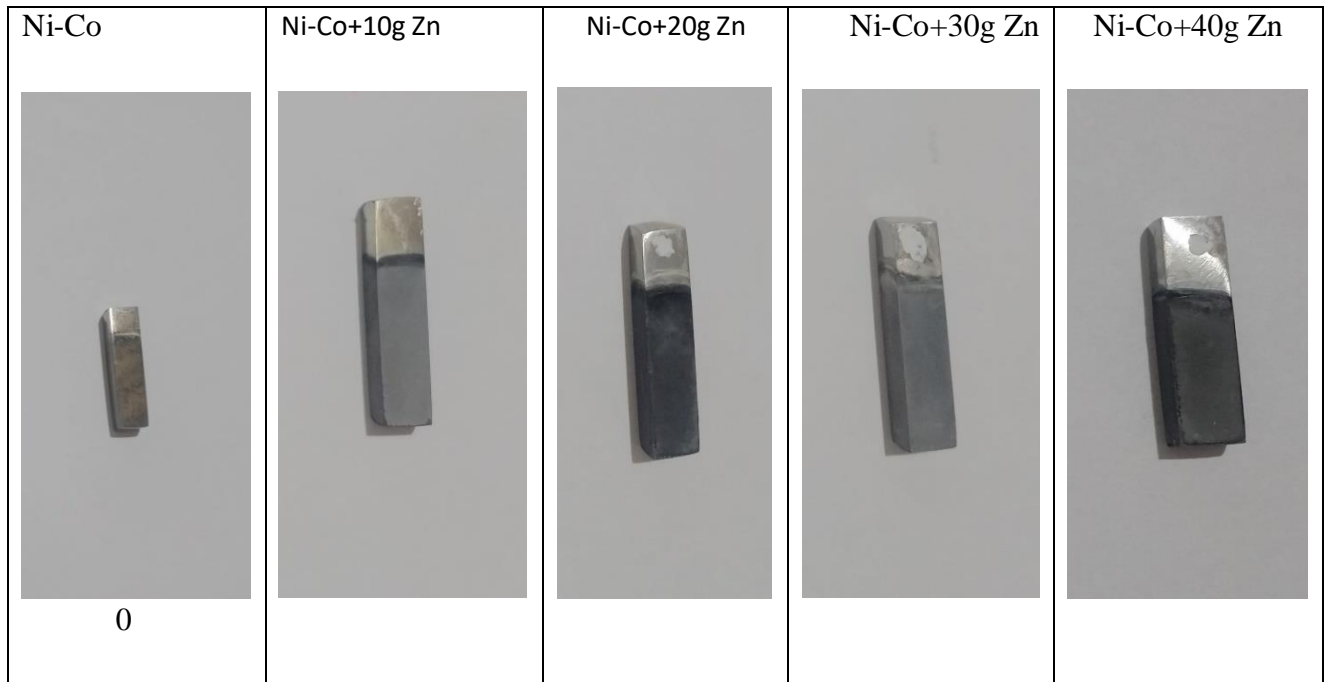
Tous les dépôts sont effectués aux conditions opératoires : $T=40^{\circ}\text{C}$, $J=2\text{A}/\text{dm}^2$, $t=60\text{min}$, $\text{pH}=4,5$.

Mode d'agitation : magnétique.

La codéposition du revêtement électrodéposition Ni-Co-Zn obtenus par changement de la Concentration de Zn a donné les résultats suivants :

Tableau(III.1) : L'effet de concentration de Zn sur la qualité de dépôt

Les bains	La masse d'échantillon avant dépôt m_i	La masse d'échantillon après dépôt m_f	Δm	Résultats de l'analyse visuelle du dépôt	
				Couleur	Constatacion
Ni+ Co	5,6244	5,6765	0,0521	Gris clair	Semi couvrant
(Ni+ Co)+10g Zn	6,1746	6,2196	0,045	Grise	Très couvrant
(Ni+ Co)+20g Zn	5,8479	5,8897	0,0418	Noire	Très couvrant
(Ni+ Co)+30g Zn	5,7376	5,7906	0,053	Grise	Très couvrant
(Ni+ Co)+40g Zn	6,2192	6,2638	0,0446	Noire	Très couvrant



Figure(III.1) : Les différents dépôts élaborés.

a. **Intensité de courant appliquée par le générateur :**

$$J = \frac{I}{S} = (\text{A/dm}^2) \leftrightarrow I = J \times S$$

b. **la surface d'immersion :**

$$S = S_1 + S_2 + S_3$$

$$S = ((1 \times 0,58) \times 2) + ((1 \times 0,58) \times 2) + ((0,58 \times 0,58)) = 2,6564 \text{ (cm}^2\text{)}$$

$$S = 2,6564 \times 10^{-2} \text{ dm}^2$$

$$J = 2 \text{ (A/dm}^2\text{)}$$

$$I = J \times S = 2 \times 2,6564 \times 10^{-2}$$

$$I = 0,053 \text{ (A)}$$

III.3. Test d'adhérence de dépôt :

La qualité d'adhérence des différents dépôts électrodéposés dans ce travail a été vérifiée par la méthode du choc thermique qui repose sur un chauffage du dépôt à une température jusqu'à 250 C° pendant 30 minutes, suivi d'une trempe rapide dans l'eau à température ambiante.

Les tests de choc thermique réalisés sur les différentes couches élaborées au sein de cette étude révèlent une très bonne adhérence.

III.4. Caractérisation morphologique et structurale des dépôts Ni-Co-Zn sur le substrat en acier :

III.4.1. Morphologie par MEB et EDS des dépôts Ni-Co-Zn sur un substrat en acier :

L'examen au microscope électronique à balayage montre que le dépôt de nickel -cobalt présente une morphologie granulaire compacte et les grains ont presque toujours la même (cristallites de forme sphérique de petite taille), et que tout le substrat est recouvert de façon homogène figure (III.2).

Quant aux dépôts composites, les observations au MEB, des différents dépôts Ni-Co-Zn montrent que la morphologie des films examinés est significativement influencée par l'addition de la concentration de Zn^{2+} dans le bain de plaquage, figure (III.2-6) respectivement.

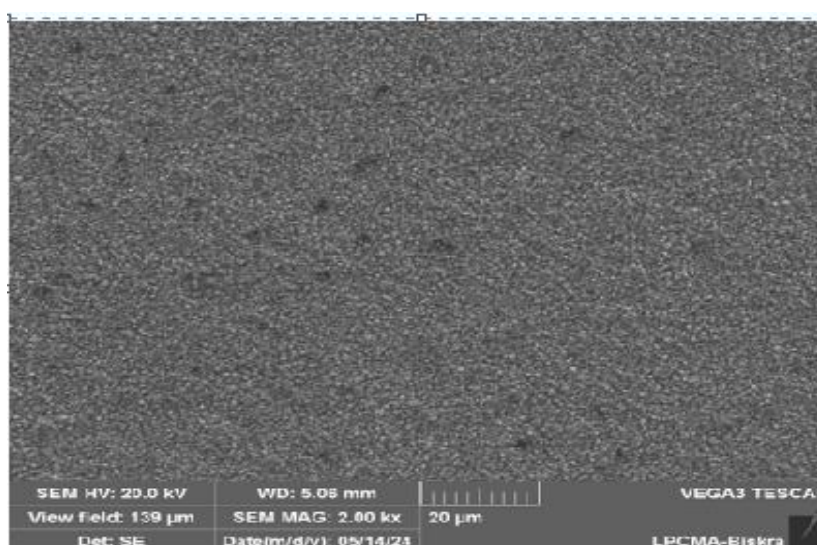


Figure (III.2). Micrographie MEB de revêtement de Ni-Co.

Selon la Figure (III.3), lorsque la quantité de zinc est de 83.14 (p.m), le dépôt présente une structure en amas de grains sphériques de taille moyenne qui couvre uniformément toute la surface du substrat.

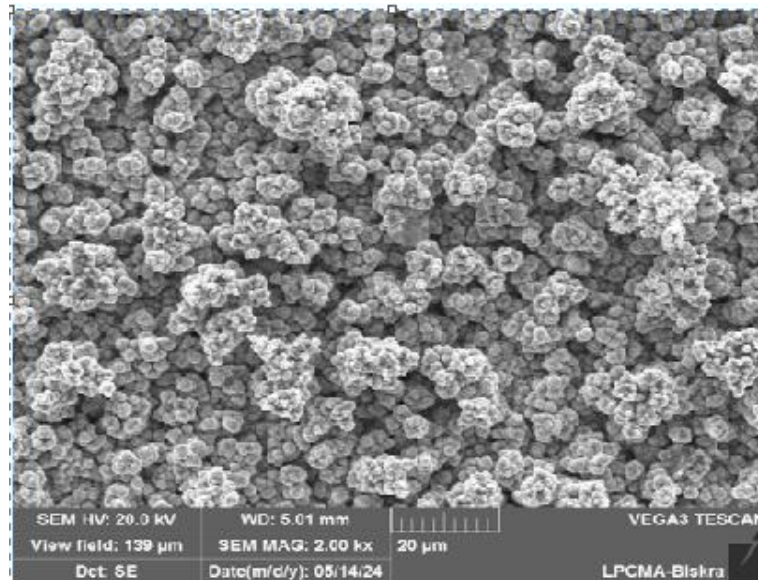


Figure (III.3). Micrographie MEB de revêtement de Ni- Co+10g/l Zn.

Si le taux de zinc est de 84,15 (p.m.) (figure III.4), le dépôt change de forme de la sphère grumeleuse à la petite granulaire encore une fois, formant un revêtement lisse et compact. (On observe un revêtement compact et lisse sans défauts de surface).

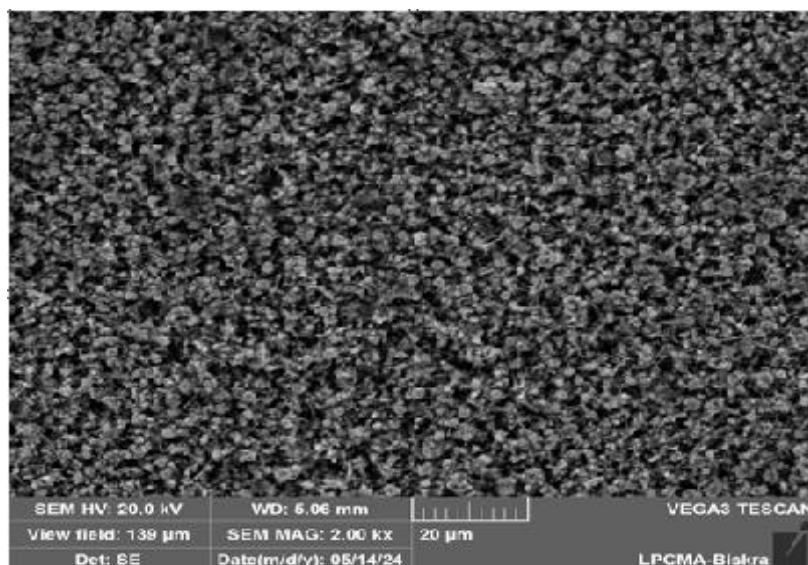


Figure (III.4). Micrographie MEB de revêtement de Ni- Co+20g/l Zn.

Quand la teneur en zinc est égale à 88.68 (p.m) figure (III.5) le dépôt est constitué d'un amas de grains sphériques de petite taille, avec des trous résultant de la réaction de dégagement d'hydrogène qui accompagne souvent les processus d'électrodéposition à partir de solutions aqueuses [29].

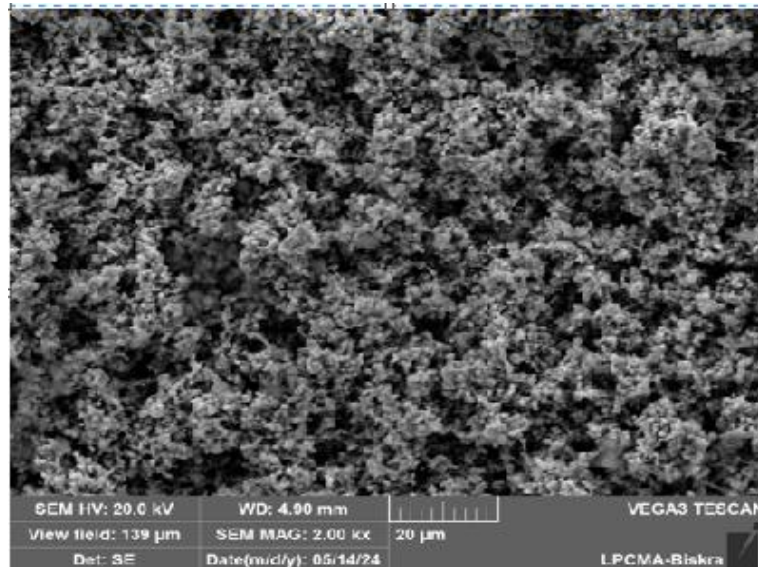


Figure (III.5). Micrographie MEB de revêtement de Ni- Co+30g/l Zn.

Lorsque une grande teneur en Zn dans solution de plaquage (40g/l); conduit à un dépôt ayant une forme différente d'agglomérations de cristal à haute rugosité Figure (III.8).

On remarque aussi que le dépôt composé de grands agglomérats plats qui ne sont pas étroitement emballés et enchaînés, il ne semble pas très compact.

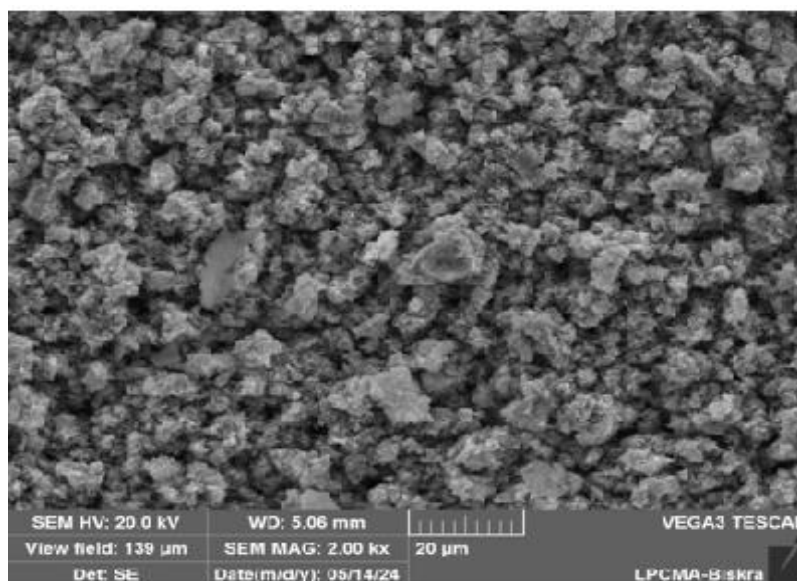


Figure (III.6). Micrographie MEB de revêtement de Ni- Co+40g/l Zn.

L'ensemble des micrographies MEB présente l'évolution de la surface de revêtement a indiqué que la taille moyenne des agglomérats de tous les dépôts varie considérablement en fonction de la concentration de Zinc dans le bain de placage.

L'analyse élémentaire par Energie Dispersive de rayons X (EDS) des éléments métalliques constituant le substrat et les dépôts Ni-Co-Zn a été effectuée à l'aide d'un spectromètre couplé au microscope électronique à balayage.

III.5. Analyse par EDS des dépôts Ni-Co-Zn sur des substrats d'acier

La composition chimique obtenue par analyse EDS des dépôts Zn-Ni-Co (Tableau III.3), D'après ces résultats, on montre que le pourcentage en Zn dans les quatre dépôts est élevé résultant de la codéposition anormale c'est à dire le métal le moins noble (le zinc) se dépose préférentiellement « Les potentiels standard de Zn, Co et Ni sont respectivement de -0,76, -0,28 et -0,25 V par rapport à SHE. ». Mais avec la diminution de la concentration des ions Zn^{2+} dans le bain de déposition, le pourcentage de Zn dans le dépôt diminue et par conséquent la teneur en Ni codéposé augmente. Ces résultats sont confirmés par de nombreuses études [30, 31]. D'autre part l'absence du fer dans tous les spectres EDS montre que toute la surface du substrat est entièrement recouverte par le dépôt.

Tableau (III.2) : Composition chimique obtenus par EDX des dépôts Zn-Ni-Co.

Dépôts Ni-Co-Zn	Le pourcentage massique%		
	Ni	Co	Zn
Ni-Co	31,08	68,92	0
(Ni-Co)+(10g/l)Zn	11,17	5,69	83,14
(Ni-Co)+(20g/l)Zn	11,14	4,34	84,51
(Ni-Co)+(30g/l)Zn	8,34	2,98	88,68
(Ni-Co)+(40g/l)Zn	4,29	0,9	94,81

Les valeurs du tableau (III.2) sont représentées dans la figure (III.7)

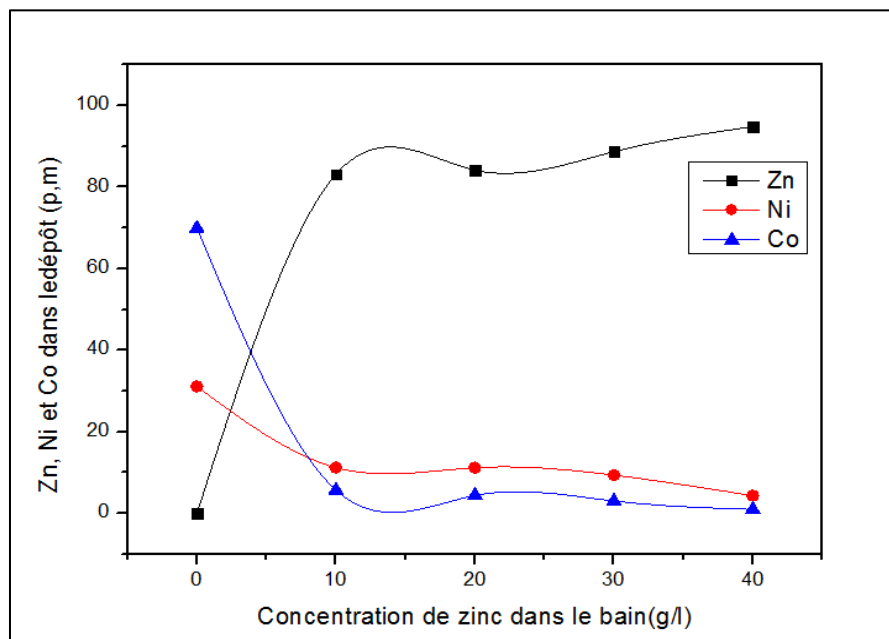


Figure (III.9). Composition des dépôts en fonction de Zn dans les bains.

III.6. Conclusion :

Dans ce chapitre, l'effet de la concentration en Zn sur les caractéristiques des dépôts Ni-Co-Zn a été également interprété. L'augmentation de Zn^{+2} dans la matrice métallique de Ni-Co change la surface réelle des couches. L'étude EDS a montré, il y a une augmentation du zinc dans la couche en fonction de l'augmentation du zinc dans la solution. Elle confirme également l'existence d'un phénomène de la codéposition anormale.

Conclusion générale

L'objectif de notre travail était la réalisation et la caractérisation des revêtements composites Zn-Ni-Co par la technique d'électrodéposition dont le but d'améliorer la structure, la morphologie et la résistance à la corrosion de ces derniers qui ont trouvé une large étude et applications dans le domaine industriel.

Des revêtements d'alliage ternaire Zn-Ni-Co ont été déposés avec succès à partir des solutions de placage au sulfate. Sur la base des résultats présentés, on peut conclure que :

La concentration de Zinc dans la solution de placage a une influence significative sur la composition chimique et la morphologie des alliages Zn-Ni-Co déposés par électrodéposition.

Parmi les résultats obtenus, on peut citer :

- Le test du choc thermique effectuée sur tous le dépôt électrodéposés, nous amené à conclure que ces revêtements sont de bonne qualité et ont une très bonne adhérence.
- Différentes morphologies de surface ont été révélées par les études du MEB, montrant le dépôt présent, a une structure en amas de grains sphériques, puis prend une forme de sphère grumeleuse avec des petites granulaires ensuite cette morphologie est constitué d'un amas de grains sphériques de petite taille et enfin ,elle prend une forme différente d'agglomérations de *cristal à haute rugosité.
- L'augmentation de la concentration de Zn^{+2} dans l'électrolyte a entraîné une augmentation graduelle de la teneur en Zn dans les revêtements Zn-Ni-Co, ce qui est confirmé par la déposition anormale des métaux du groupe du fer (le Zn moins noble se dépose avant le Ni et le Co).

Référence

- [1] 23. Milorad V. Tomic, Milos M. Petrovic, Slavka Stankovic, Sanja I. Stevanovic and Jelena B. Bajat, *Ternary Zn–Ni–Co alloy: Anomalous codeposition and corrosion stability*,. Vol 80 (1) ,2015, 73–86 (2015).
- [2] A. Brenner, *Electrodeposition of alloys*, Vol.2, Academic press, New York, (1963) p 194.
- [3] FJ. Fabri Miranda, OE. Barcia, SL. Diaz, OR. Mattos, R.Wiart, *Electrochem.Acta* 411(1996)41.
- [4] Achouri Linda, *Etude Cinétique De L'électrodéposition D'un alliage Zn-Co en Milieu Acide*, Mémoire Mastère, Université Badji Mokhtar Annaba, 2016.
- [5] M. Tahar Derabla, *Elaboration Electrolytique Et Etude Des Propriétés Physico-Chimiques Des Dépôts Et Codépôts De Chrome*», Thèse de doctorat , Université 8 Mai 1945 Guelma,2019.
- [6] Aidoudi Rania Djenate, « *Les Propriétés D'un Revêtement de Ni-Zn Electrodéposé*» ,Mimoire mastère, Université Mohamed Khider de Biskra,2023.
- [7] Mme Djaghout Ilhem , « *Etude De L'influence Des Additifs Organiques Sur Les Propriétés Des Dépôts Electrolytiques De Nickel* », Thèse de doctorat , Université 8 Mai 1945 Guelma,2016.
- [8] Jérémy Mallet, «*Electrodéposition Et Propriétés Magnétiques De Nanofils D'alliage CoxPt1-x*», Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne,2004.
- [9] Emmanuel Roy, «*Elaboration Electrochimique et Caractérisations de Nanofils d'Antimoine et d'Or*», Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée,2002.
- [10] Herzallah Ouahiba, «*Elaboration et Caractérisation de Matériaux Composites Electrodéposés à Matrice Métallique Renforcée*»,Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra,2021.
- [11] Aurélie Godon, «*Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique* », Thèse de doctorat, Université de La Rochelle,2010.

- [12] Hayat Boulabsel & Loubna Boudjeriou , « *L'influence du pH sur la résistance à la corrosion des revêtements Zn –Ce*», Mémoire mastère, Université Mohamed Seddik Ben yahia- Jijel,2021.
- [13] Charif Khaoula, « *Effets des paramètres d'électrodéposition sur le dépôts de cérium sur le zinc*», Mémoire mastère, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [14] Allag Nassiba, «*Effet de la concentration des nanoparticules de TiO2 sur les propriétés* » , Mémoire mastère, Université Med Khider Biskra,2014.
- [15] Ghelani Laala, « *Tenue à la corrosion des revêtements composites Ni/SiC électrodéposés sur le substrat en acier*», Thèse de doctorat, Université de Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd, 2018.
- [16] Zarour Madjeda, «*Elaboration et caractérisation des dépôts composites Cu/WC électrodéposés*», Mémoire mastère, Université Mohamed Kheider-Biskra,2016.
- [17] Elhachmi Guettaf Temam, « *Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et de ses Composites Ni/Mo Elaborés par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de Corrosion*», Thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider –Biskra,2015.
- [18] Gacem Ismail, « **Electrodéposition et caractérisation d'un dépôt composite Ni /particule solide**», Mémoire mastère, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [19] Mme. Hadri- Belbah Hayet, « *Étude De l'effet Des polyphénols du Daphne Gnidium L.Sur Les Propriétés Des Dépôts Electrolytiques de Nickel* » ,Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma,2018.
- [20] GHILANI Laala, « *Tenue A La Corrosion D'un Dépôt De Chrome electrolytique Sur Un Subsrat en acier XC45*», Mémoire de Magister, Université de Batna, 2008.
- [21] Slimani Lina Khentit Khaoula , « *Etude de L'influence Des Substances Organiques Sur L'électrodeposition De Zinc*» ,Mémoire mastère , Université 8 Mai 1945 Guelma,2022
- [22] Dr. Hakim Bensarba, « *Cours de Corrosion et Protection des Métaux*», Université de JIJEL, 2016
- [23] A. Brenner, « *Electrodeposition of alloys: Principles and practice*», Academic Press, 1963.

- [24] Herzallah Ouahiba, « *Elaboration et Caractérisation de Matériaux Composites Electro-déposés à Matrice Métallique Renforcée* », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2021.
- [25] Fatima Hafaidia, « *Electrodéposition d'alliages Zn-Ni en milieu alcalin et leur propriété electro-catalytique* », Mémoire Magister, Université Badji Mokhtar –Annaba, 2010. [26] Benredouane Farid, « *Etude de comportement électrochimique de l'alliage d'aluminium (2024 T3) dans un milieu acide (H₂SO₄)* », Mémoire mastère, Ecole Nationale Polytechnique, 2014.
- [27] Amer Mekkaoui, « *Electrodéposition et caractérisation des couches minces nanostructures à base d'oxydes* », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [28] Lakhdari Meriem, « *Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanostructures d'oxyde de Zinc (ZnO) en vue d'applications photo électrocatalytique* », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas – Setif 1, 2019.
- [29] A M Alfantazi, G.Brhaut, U Erb. J « *The effects of substrate material on the microstructure of pulse-plated Zn–Ni alloys* ». Surf. Coat. Technol, 89 (1997) 239.
- [30] Hayette Faid, « *Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Ni* » ; Thèse de doctorat, Université Sétif, 2018.
- [31] Carina Daniela Grill, Jan Philipp Kollender, and Achim Walter Hassel, « *Preparation and investigation of combinatorially electrodeposited zinc–nickel, zinc–cobalt, and zinc–nickel–cobalt material libraries* » ; Phys. Status Solidi A, 1600706 (2017).

Résumé

Les alliages Zn-Ni-Co déposés par voie électrochimique dans différentes conditions de dépôt ont été étudiés en utilisant la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) couplé au MEB permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée, le microscope électronique à balayage pour l'analyse de la morphologie de la surface.

Il a été démontré que le dépôt des revêtements en alliage ternaire était a une très bonne adhérence, La morphologie de la surface des revêtements Zn-Ni-Co est passée de surface d'une sphère grumeleuse à granulométrie petite, puis d'un amas de grains sphériques de petite taille, et enfin d'agglomérations de cristal à rugosité élevée. De plus, Il a été démontré que le dépôt des revêtements en alliage ternaire était de type anormal.

Mots clé : électrodéposition, morphologie, adhérence, l'alliage Zn-Ni-Co.

الملخص

تمت دراسة خلائط Zn-Ni-Co المترسبة كهروكيميائياً تحت شروط ترسيب محددة باستخدام مطياف تشتت الطاقة (EDS) مقترناً بالمجهر الإلكتروني لتحديد التركيب الكيميائي للسطح الذي تم فحصه، والمجهر الإلكتروني الماسح لتحليل الشكل السطحي (المورفولوجيا).
 ثبت أن ترسيب طلاء الخلائط الثلاثية يوفر التصاقاً جيداً للغاية، كما تغيرت مورفولوجيا السطح لطلاءات Zn-Ni-Co من سطح كروي متكتل مع حجم حبيبات صغير، إلى مجموعة من الحبيبات الكروية الصغيرة، وأخيراً إلى تكتلات بلورية ذات خشونة عالية. بالإضافة إلى ذلك تبين أن ترسيب الطلاءات الثلاثية الخلائط غير طبيعي .

الكلمات المفتاحية: الطلاء بالكهرباء، المورفولوجيا، الالتصاق، سبائك الزنك-النيكل-كوبالت.



Département des Sciences de la matière

قسم : علوم المادة

Filière: Physique

شعبة: الفيزياء

تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا الممضي أسفله،

السيدة(ة): عبد الله أوجان

الصفة: طالب سنة ثانية ماستر فيزياء

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 202106388 الصادرة بتاريخ: 2022.01.24

المسجل بكلية: العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والبيئة قسم: علوم المادة

والمكلف بإنجاز أعمال بحث : مذكرة ماستر في الفيزياء

عنوانها: Préparation et caractérisation de

dépôts composites Nickel-Cobalt-Zinc

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2024.05.30

إمضاء المعني بالأمر