



MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés l' environnement

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
CHITOUR Mohammed Amine

Le : [Click here to enter a date.](#)

Électrodéposition en alliage Zn-Al-Sn a différentes concentrations

Jury :

Dr. Rahali Hanen	Grade Université de Biskra	Examineur
Dr. Hamdi Ines	Grade Université de Biskra	<i>Président</i>
Dr. Diafi Malika	Grade Université de Biskra	Rapporteur

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail qui est le fruit de plusieurs
Années d'étude à :*

*Mes chers et respectueux parents en récompense de
leurs sacrifices et leur clairvoyance qui m'a servi et me
servirait tout au long de ma vie*

Mes chers frères et sœurs

*Tous mes amis du travail, tout en leur
souhaitant la réussite dans tout ce qu'ils entreprennent*

*A toutes les personnes que j'aime et qui m'aiment A moi-
même.*

Remerciements

Mes remerciements vont tout premièrement à Dieu le Tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu' il m' a données pour terminer ce travail

En premier, je voudrais remercier ma famille pour tout le soutien apporté pendant ces années et jusqu' ici

J' adresse mes sincères remerciements à mon encadreur Dr. Diafi Malika pour le sujet passionnant et d' actualité qu' il m' a proposé, pour tous les conseils qu' il m' a prodigué ainsi que son assistance continue et ses encouragements

Je tiens à remercier les membres de jury qui nous feront l' honneur de juger notre travail

Sommaire

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	II
Liste d'abréviation	III

Introduction générale

Introduction générale	01
Références bibliographiques.....	02

Chapitre I :Généralités sur les dépôts électrolytiques

I. 1. Introduction.....	03
I. 2. L'électrodéposition.....	03
I.2.1. Principe de l'électrodéposition.....	03
I. 2.2. Les différents types de l'électrodéposition.....	04
I. 2.2.1. l'électrodéposition anormale.....	05
I. 2.2.2. L'électrodéposition induite.....	05
I. 2.2.3. Codéposition régulière.....	05
I. 2.2.4. Codéposition irrégulière.....	05
I. 2.2.5 Codéposition à l'équilibre.....	05
I. 3. Mécanisme de formation des dépôts composites.....	05
I. 4. Les facteurs influençant d'un dépôt électrolytique.....	06
I. 4.1. Température.....	06
I. 4.2. Agitation de l'électrolyse.....	06
I. 4.3. pH du bain.....	06
I. 4.4. Densité de courant.....	07
I. 4.5. Conductibilité de l'électrolyte.....	07
I. 4.6. Nature de l'électrolyte.....	07
I. 4.7. Concentration de l'électrolyte.....	07
I. 4.8. Métal de base.....	08

I. 5. Traitement de surface.....	08
I .5.1. Définition.....	08
I. 5.2. Polissage.....	08
I. 5.2.1. Polissage mécanique.....	09
I .5.2.2. Polissage électrolytique et chimique.....	09
I .5.3. Nettoyage des surfaces.....	10
I .5.4. Dégraissage.....	10
I .5.4.1. Dégraissage électrolytique.....	10
I. 5.4.2. Dégraissage chimique.....	11
I. 5.5.Décapage.....	12
I. 5.5.1. Décapage mécanique.....	12
I. 5.5.2. Décapage chimique.....	12
I. 5.5.3. Décapage électrochimique.....	12
I. 6. Avantages de l'électrodéposition.....	13
I. 7. Travaux antérieurs sur les dépôts composites Zn-Me (Me : Ni, Fe, Cd).....	13
I. 8. Conclusion.....	14
I. 9. Référence	16

CHPITRE II : Metodologie expérimentale et méthodes d'analyse

II. 1.Introduction.....	17
II. 2.Les produits chimiques	17
II. 3.Matériels utilises	20
II. 4.Matériaux	21
II. 4.1.Cathode (Substrat en cuivre).....	21
II. 4.2.Anode (Plaques de Zinc).....	22
II. 5.Procédure expérimentale.....	22
II. 5.1.Préparation de la surface.....	22
II .5.1.1. Dégraissage électrolytique	23
II. 5.1.2. Décapage chimique	23

II .5.1.3. Rinçage.....	23
II. 5.2.Bainélectrolytique.....	24
II. 5.3. Bain de Zn-AlSn.....	24
II .5.4. Dispositif expérimental.....	25
II .6. Les techniques de caractérisation.....	28
II .6.1. microscopie électronique à balayage.....	28
II .7. Résultats et discussions	30
II .9.Conclusion générale.....	32

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les dépôts électrolytiques		
Figure I.1	schéma du montage et d'une cellule d'électrolyse.	04
Figure I.2	Mécanisme de formation des dépôts composites.	06
Figure I.3	Schéma de polisseuse utilisé dans le polissage mécanique.	09
Figure I. 4	Présentation d'un Nettoyage de surfaces lors le dégraissage électrolytique	11
Figure I. 5	Revêtement métallique de zinc sur les pièces métalliques.	14
CHPITRE II : Metodologie expérimentale et méthodes d'analyse		

Figure II 1	Sulfate de zinc	17
Figure II 2	sulfate de Tin	18
Figure II 3	Hydroxyde d'aluminium hydraté complexe ($\text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{12} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$)	18
Figure II 4	Citrate de sodium	19
Figure II 5	Acide borique	20
Figure II 6	Les différents matériels utilisés.	21
Figure II 7	Substrat en cuivre	22
Figure II 8	plaque de Zinc	22
Figure II 9	Montage de dégraissage électrolytique.	23
Figure II 10	Montage de décapage chimique.	23
Figure II 11	Schéma de montage d'électrodéposition.	25
Figure II 12	les tapes d'obtention d'un revêtement de Zn-Al et Zn-Al-Sn	26
Figure II 13	Ensemble de radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.	27

Figure II 14	Microscope électronique à balayage JEOL JSM.6390L.	28
Figure II 15	Micrographies MEB du dépôt de Zn-Al-Sn ([Sn]= 0.03 mol/l)	29
Figure II 16	Micrographies MEB du dépôt de Zn-Al-Sn ([Sn]= 0.05 mol/l)	30
Figure II 17	Micrographies MEB du dépôt de Zn-Al-Sn ([Sn]= 0.1 mol/l)	30

Liste des tableaux

CHPITRE II : Metodologie expérimentale et méthodes d'analyse		
Tableau II.1	sulfate de Zinc (0.2mol/l) + sulfate de aluminium (0.1mol/l) + sulfate de Tin (0.03 mol/l) .	24
Tableau II. 2	sulfate de Zinc (0.2mol/l) + sulfate de aluminium (0.1mol/l) + sulfate de Tin (0.05 mol/l)	25
Tableau II. 3	sulfate de Zinc (0.2mol/l) + sulfate de aluminium (0.1mol/l) + sulfate de Tin (0.1 mol/l)	25

Liste d'abréviation

MEB :Microscopie Electronique à Balayage

Ph : Potentiel hydrogène

Introduction générale

La corrosion demeure un enjeu actuel, car les pertes enregistrées sont importantes en matière de matériel et d'argent. Cela est dû à l'utilisation massive des alliages et des matériaux métalliques, même si de nouveaux matériaux tels que les composites sont intégrés. D'un point de vue économique, la corrosion représente un défi majeur. L'industrie est confrontée à une charge financière considérable pour remplacer le matériel corrodé, à laquelle il faut ajouter le manque à gagner lié à l'arrêt des installations nécessaires pour effectuer les réparations[1].

La surface est le lieu où un solide interagit avec son environnement et où se produisent les réactions qui en découlent. La protection contre l'usure ou la corrosion n'est pas le seul domaine du traitement de surface, mais s'étend à de nombreux autres domaines, tels que la création de surfaces luminescentes, bactéricides, anti-adhésions, autonettoyantes, de hautes performances thermiques ou mécaniques, etc. Les revêtements métalliques des pièces à protéger font partie des méthodes couramment employées pour combattre les phénomènes de corrosion.

Les propriétés chimiques et mécaniques des revêtements à matrice métallique, les revêtements composites, ont récemment été développées afin d'améliorer leurs applications. Différentes caractéristiques des revêtements composites incluent : le durcissement par dispersion, l'autolubrifiant, la résistance à l'oxydation à haute température, une excellente résistance à l'usure et une résistance à la corrosion[2].

L'utilisation de l'électrolyse permet de placer une ou plusieurs couches de métal sur une surface métallique. Le processus de croissance du film, appelé électrodéposition, implique la création d'un revêtement métallique sur un matériau de base grâce à la réduction électrochimique des ions métalliques à partir d'un électrolyte.

Références :

- [1]. B. Houda, mémoire magister, «Modélisation de l'effet de la corrosion sur des tubes inoxydables destinés aux appareils à pression», Université de Skikda, 2014. B.M. Praveen,
- [2]. T.V. Venkatesha, «Electrodeposition and corrosion resistance properties of Zn–Ni/TiO₂ nano composite coatings», Int. J. Electroch, 1–4, 2011.

I .1.Introduction :

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une pièce métallique. En effet, les méthodes préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet. Pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement.

La lutte contre la corrosion englobe plusieurs méthodes comme :

- Protection par revêtements.
- Protection par inhibiteurs.
- Protection électrochimique.

La protection par revêtements regroupe plusieurs techniques telle que l'électrodéposition qui a suscité un grand intérêt dans le secteur industriel et académique grâce ses propriétés potentiels comme le facilité de mise en oeuvre et sa rendement satisfaisant.

Ce deuxième chapitre est consacré à la description théorique de l'électrodéposition Il est divisé en deux grandes parties. Dans la première partie, nous présenteront des généralités fondamentales sur l'électrodéposition (le principe de technique d'électrodéposition, les différents types de codéposition et les facteurs d'un dépôt électrolytique). Le deuxième volet de ce chapitre traite les procédés de préparation du surface des échantillons à revêtir (dégraissage ; décapage ; polissage ;....) ainsi que les étapes nécessaires pour faire le dépôt.

I .2.L'électrodéposition :

I .2.1.Principe de l'électrodéposition :

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. La figure (I.1) présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition

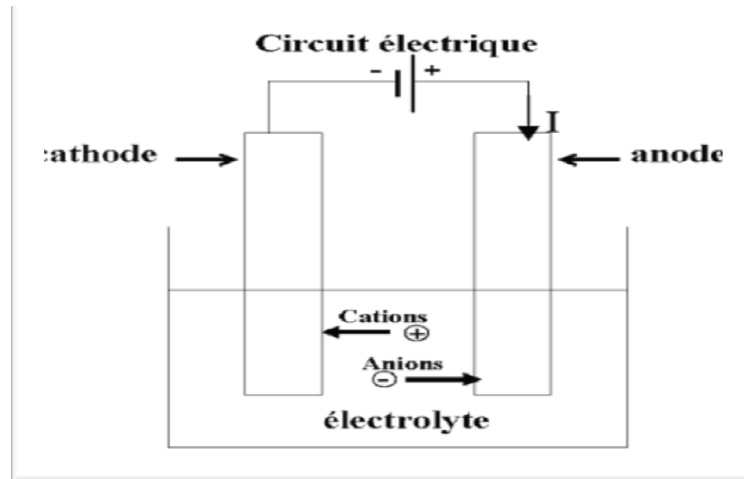


Fig .I.1: schéma du montage et d'une cellule d'électrolyse [1].

Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs,

Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre [1].

L'électrolyte est choisi en fonction du dépôt désiré. La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique. Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface dont :

- ✓ la résistance à la corrosion.
- ✓ l'aspect (mat, semi-brillant, brillant...).
- ✓ les propriétés optiques.
- ✓ la soudabilité.
- ✓ conductibilité, résistance de contact.
- ✓ la dureté.
- ✓ la ductilité.
- ✓ la résistance à l'usure, à l'abrasion et au frottement [2].

I.2.2.Les différents types de l'électrodéposition :

Les bains en eux-mêmes ne présentent aucune caractéristique spécifique. C'est le processus de dépôt qui caractérise chacun des types de l'électrodéposition à l'exception de

l'électrodéposition à l'équilibre. Il existe cinq modes de l'électrodéposition que l'on classe Suivant l'influence de certains facteurs [3].

I.2.2.1.L'électrodéposition anormale :

Dans le cas de l'électrodéposition anormale, l'élément le moins noble est déposé préférentiellement. ce type de l'électrodéposition est rare et lié dans la plupart des cas à l'électrodéposition d'un élément du groupe du fer (fer, cobalt, nickel). C'est le cas des alliages ZnNi, ZnCo, CoFe... [3].

I .2.2.2.L'électrodéposition 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. L'électrodéposition 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 [3].

I.2.2.3. Codéposition régulière :

Elle est caractérisée par un dépôt sous contrôle de la diffusion de la réaction cathodique du métal le plus noble. Ce type de codéposition apparaît dans les cas où les potentielles thermodynamiques des espèces déposées sont éloignées les uns des autres (diffusion de l'espèce la plus noble) et où les métaux ne forment pas de solution solide.

I .2.2.4.Codéposition irrégulière :

Elle est aussi caractérisée par un dépôt contrôlé par la diffusion et est symptomatique des systèmes où les potentielles thermodynamiques des éléments de l'alliage sont très rapprochées et où les métaux forment des composés intermétalliques ou des solutions solides. Dans ce cas, les facteurs cinétiques et surtout les facteurs thermodynamiques jouent un rôle dans la détermination de la composition de l'alliage

I .2.2.5.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.

I .3.Mécanisme de formation des dépôts composites :

La codéposition électrolytique qui nous intéresse dans notre travail est l'incorporation de nanoparticules solides dans le dépôt cathodique. Ces particules solides sont ajoutées délibérément aux bains d'électrolyse et sont maintenues en suspension par agitation au cours de l'électrolyse, ces particules sont incorporées dans le dépôt métallique obtenu à la cathode comme le montre la figure (I.2) [4].

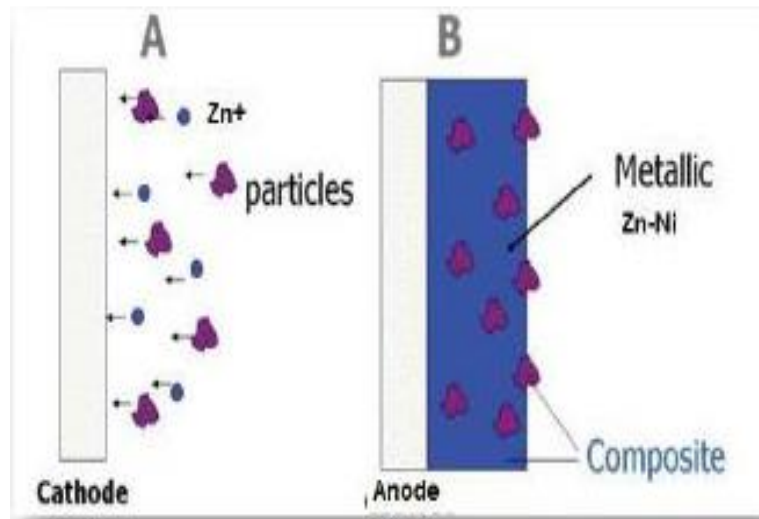


Fig I.2: Mécanisme de formation des dépôts composites [4].

I .4. Les facteurs influençant d'un dépôt électrolytique :

I .4.1. Température :

Deux effets opposés peuvent être prévus. 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, ils favorisent une croissance de petits cristaux [5].

I .4.2. Agitation de l'électrolyse :

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une agitation pour homogénéiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt uniforme. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [5].

I .4.3. PH (Potentiel hydrogène) du bain :

Le pH joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, 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 résultent des variations de l'acidité [6].

I .4.4. Densité de courant :

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions [6].

Cependant, si la densité de courant devient trop grande, la croissance des cristaux est irrégulière. Au-delà d'un seuil, il se forme un dépôt pulvérulent qui ne tarde pas à se désagréger.

I .4.5. Conductibilité de l'électrolyte :

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. La tension appliquée à la cellule peut être plus petite dans ce cas et, de ce fait, l'énergie consommée est plus faible [7].

I .4.6. Nature de l'électrolyte :

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal. L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple par exemple, nitrate d'argent (AgNO_3) est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent. Les cristaux sont alors petits [7].

I .4.7. Concentration de l'électrolyte :

En général, 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. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de

chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [8].

I .4.8. Métal de base :

La structure du dépôt est souvent semblable à structure de la surface métallique à recouvrir (effet épistatiques). Les propriétés de la couche dépendent beaucoup de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie [8].

I .5. Traitement de surface :

I .5.1. Définition:

Un traitement de surface est une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique qui a pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux afin de l'adapter à des conditions d'utilisation données.

L'activité de traitement de surface se caractérise par une modification superficielle de l'état de surface des pièces à traiter. Cette modification peut être obtenue par moyens chimiques. Mais ces procédés génèrent aussi une pollution aqueuse importante chargée en métaux. Les buts du traitement de surface sont multiples :

1. Protection contre la corrosion.
2. Décoration (coloration, dépôt brillant, etc.).
3. Techniques (phosphatation).
4. Mécaniques (chromage dur, nickelage chimique).

I .5.2. Polissage :

Dans la chaîne des opérations de préparation de surface, le polissage est essentiellement une opération de finition, qui a pour but de [9, 10]:

- ❖ diminuer la rugosité.
- ❖ diminuer la topologie de surface en éliminant les défauts superficiels mis en évidence par l'opération de décapage tels :
 - les microfissures.
 - les porosités.
 - les inclusions

I .5.2.1. Polissage mécanique :

Le polissage mécanique produit une surface moulée amorphe sous l'influence d'une pression et de températures locales élevées. Chaque substrat est traité à la bande abrasive bien spécifique, puis poli à l'aide d'une pâte à l'émeri appliquée sur des disques de tissu, qui permet de retirer les traces légères et d'obtenir une finition de polissage de qualité élevée. Ces activités sont effectuées moins couramment car les techniques de production modernes permettent de produire des composants usinés de meilleure qualité que par le passé, ou d'utiliser des matériaux de substitution, tels que les matières plastiques, qui peuvent être moulées avec précision. Pour la manipulation de grandes quantités de pièces de fabrication, le travail à la bande abrasive et le polissage sont habituellement automatisés [9].



Fig I. 3 : Schéma de polisseuse utilisé dans le polissage mécanique [14].

I .5.2.2. Polissage électrolytique et chimique :

Outre les procédés mécaniques, des traitements électrolytiques et chimiques sont utilisés pour obtenir des surfaces lisses et brillantes. Bien que leur fonction dans le secteur soit similaire, le principe de mise en oeuvre du polissage est très différent. Alors que le polissage mécanique produit une surface amorphe moulée sous l'influence d'une pression et de températures locales élevées, le polissage chimique et le polissage électrolytique sont des traitements de dissolution sélective dans lesquels les points élevés de surface rugueuse sont

dissous plus vite que les dépôts. Les avantages essentiels de ces procédés sont les suivants [10]:

- leur conduite étant similaire à celle des procédés par anodisation et par dépôt électrolytique, ils peuvent être utilisés ensemble sur une même chaîne de production, réduisant considérablement la taille de l'installation et simplifiant les contrôles, tout en remplaçant souvent le processus complet de polissage mécanique.
- ils sont adaptés au traitement en vrac et les coûts de la main d'oeuvre sensiblement inférieurs, en particulier pour les composants qui ne sont pas adaptés aux machines dépolissages automatique.
- la surface est nettoyée et offre, par la suite, une meilleure adhérence au dépôt, ainsi qu'une résistance élevée à la corrosion.
- leur pouvoir de réflexion et leur couleur sont souvent d'une qualité supérieure et ils n'ont pas tendance à ternir.

I .5.3. Nettoyage des surfaces :

Le nettoyage est une étape d'une gamme de transformations conférant à la surface traitée un état nécessaire et suffisant pour garantir la qualité du stade suivant et par là même du produit fini

I .5.4. Dégraissage :

Le dégraissage se pratique tant dans l'industrie de transformation des métaux (après usinage ou déformation à froid ou à chaud, avant et après traitements thermiques, avant soudage ou brasage-diffusion ...) que dans un atelier de traitements de surface proprement dit (avant galvanisation, dépôts métalliques, émaillage, conversions chimiques ou électrolytiques).

D'autres applications plus marginales telles que le nettoyage avant réparation ou assemblage de pièces électroniques ou électrotechniques peuvent également nécessiter cette étape [11].

I .5.4.1. Dégraissage électrolytique :

Il s'agit d'un procédé de nettoyage de précision. Les couches de salissures ne doivent pas être trop épaisses car elles empêcheraient le flux de courant nécessaire au nettoyage. Ce procédé est surtout utilisé après un nettoyage grossier aux solvants ou en bain alcalin, comme dernière étape du nettoyage avant la galvanisation. Lors du nettoyage, la pièce joue le rôle soit

d'anode, soit de cathode. Elle est placée, avec une électrode de polarité opposée, dans un bac contenant un électrolyte. L'application d'un courant continu provoque la formation d'oxygène à l'anode et d'hydrogène à la cathode (figure I.4). Le gaz forme de petites bulles directement à la surface du métal, sous la couche de salissures. Ces bulles montent vers la surface, ce qui a pour effet de détacher de la surface des pièces les salissures qui sont ensuite dissoutes ou émulsifiées dans la solution de dégraissage. Toutes les pièces constituées de matériaux conducteurs peuvent être nettoyées par électrolyse. La polarité doit être définie en fonction du matériau. Le cycle de nettoyage dure généralement moins de 2 minutes [11]

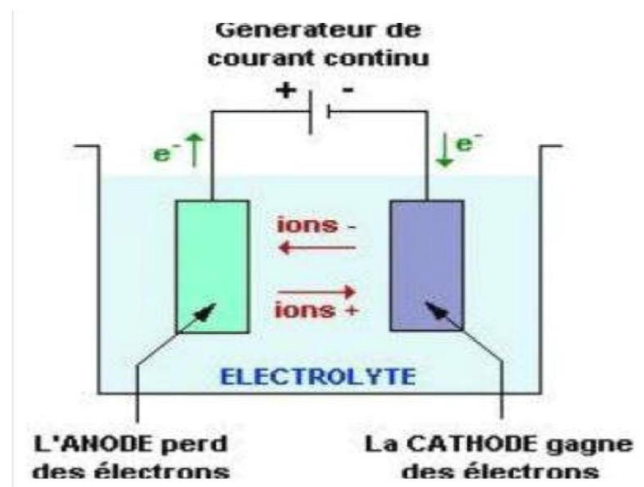


Fig I.4 : Présentation d'un Nettoyage de surfaces lors le dégraissage électrolytique

I .5.4.2. Dégraissage chimique :

Le bain de dégraissage a pour but d'éliminer les huiles et les graisses. Ces huiles et graisses peuvent avoir des origines très différentes les unes des autres :

- Huiles de coupe et d'usinage.
- Huiles minérales provenant de pertes des circuits hydrauliques des machines-outils huiles et graisse de protections pour éviter la corrosion. Ces bains sont des bains alcalins composés de sels contenant des phosphates, de la soude ou de la potasse, parfois des carbonates et des silicates, des tensioactifs. De temps à autre on rencontre des produits complexant (EDTA), des gluconates etc.

Généralement le dégraissage est effectué en température, entre 40 et 70 °C en fonction des substrats, des pièces et de l'état de salissure. Le déplacement du film gras de la pièce vers le bain est appelé émulsification. Les produits responsables de ce type de nettoyage sont les tensioactifs. Il existe quatre catégories de tensioactifs [12]:

1. Les tensioactifs anioniques.
2. Les tensioactifs cationiques.
3. Les tensioactifs non ioniques.
4. Les tensioactifs amphotères.

Les anioniques sont très utilisés car ils sont stables à haute température et pH élevés et ne donnent pas de précipités avec les eaux dures. Les cationiques sont peu employés en dégraissage alcalin car ils peuvent précipiter en présence de certains ions inévitablement présents. Les non ioniques sont peu solubles par contre, ils ne moussent pas et leur pouvoir détergent dépend de la température. Les amphotères dépendent du pH (Anioniques à pH élevé; Cationiques à pH neutre ou acide) [12,13].

I .5.5. Décapage :

I .5.5.1. Décapage mécanique :

Il permet d'éliminer les couches adhérentes de produits de corrosion, de calamines et, plus généralement, d'oxydes ou de revêtements protecteurs anciens mais dégradés. Les vocables spécifiques de décalaminage, dérochage, dé passivation, désoxydation, dérouillage, avivage, activation, sont souvent utilisés en pratique industrielle .Le décapage mécanique, réalisé par brossage, grattage, sablage, grenaillage, microbillage... s'effectue soit à sec, soit en phase humide (sablage humide). Dans ce dernier cas, un agent passivant est ajouté à l'eau afin de « freiner » la réactivité de l'atmosphère environnante avec la surface fraîchement mise à nu [14].

I .5.5.2. Décapage chimique :

Par dissolution des couches adhérentes sur la surface et/ou du substrat sous-jacent, le décapage chimique conduit au même résultat que le décapage mécanique. On utilise un bain acide pour les pièces en acier ou en titane et un bain alcalin pour les pièces en alliages d'aluminium. Les bains acides contiennent souvent des adjuvants tensioactifs et des inhibiteurs, dits bloquants, qui évitent l'attaque excessive du substrat lorsque la surface est partiellement et localement décapée [14].

I .5.5.3. Décapage électrochimique :

Dans le bain, généralement acide, la pièce est placée en situation d'anode. En plus de l'effet mécanique favorable du dégagement gazeux, ce procédé permet un meilleur contrôle des conditions de décapage et un gain de productivité [14].

I.6. Avantages de l'électrodéposition :

La technique de dépôt électrolytique offre plusieurs avantages en comparaison à d'autres techniques de dépôt :

- La texture du matériel électrodéposés dépend de la composition de l'électrolyte.
- La composition, la morphologie et la bonne adhérence entre le film déposé et le substrat, la température, la tension de l'électrode [15], la simplicité, le bas coût, un état doux de croissance du film et de sa capacité intrinsèque de contrôler le taux de croissance du film en régulant les quantités électriques telles que la densité de courant, la charge, ou le potentiel de dépôt.
- Le rendement élevé, l'amortissement de l'équipement électrochimique, et la bonne reproductibilité des résultats.

I.7. Travaux antérieurs sur les dépôts composites Zn-Me (Me : Ni, Fe, Co, Cd) :

L'électrodéposition consiste à déposer une couche sur un substrat conducteur, à partir d'un bain électrolytique contenant les éléments désirés. Le dépôt se fait électrolytiquement soit à courant imposé, soit à potentiel imposé. C'est une méthode peu coûteuse. La possibilité de contrôle apporté par le choix de la valeur du potentiel de dépôt, ainsi que le jeu sur la composition de la solution font espérer que l'on pourra aboutir à la production de couches de bonne qualité.

De plus le dépôt se fait à basse température ce qui n'est pas le cas pour les techniques par voie sèche. Enfin, les matériaux précurseurs peuvent être purifiés par électrolyse et des couches uniformes et de grandes surfaces peuvent être obtenues [16].

L'électrodéposition est une approche intéressante pour les industriels car elle s'adapte bien aux applications à grande échelle et qui est bien établi dans l'industrie électronique et celle du traitement des métaux pour mieux développer de hautes performances des revêtements électrolytiques sacrificielles. Bien que les dépôts de zinc pur continuent à être largement utilisés pour la protection des métaux de base non ferreux, figure (5), des efforts considérables sont faits pour améliorer leur résistance à la corrosion. Lorsqu'il est combiné avec le nickel, le fer, le cobalt ou l'étain, les revêtements peuvent atteindre des performances supérieures à celle du zinc seul. Jusqu'à la fin des années 1970, les alliages du zinc ont été proposées comme des anodes sacrificielles. À ce jour, Zn-Ni, Zn-Fe et Zn-Co ont reçu la plus

grande attention et l'utilisation dans l'industrie. Les revêtements d'étain et de zinc ont plusieurs propriétés intéressantes : ils offrent une bonne protection à une matrice en acier, de bonnes propriétés de frottement et résistance à l'usure et une excellente soudabilité . Ils sont aussi ductiles et ont une faible résistance électrique [20].



Fig I.5 : Revêtement métallique de zinc sur les pièces métalliques

I .8. Conclusion:

Le dépôt électrolytique est utilisé pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface de métal. L'une des principales opérations de métallisation des surfaces c'est le chromage. L'objectif de ce procédé est de transmettre les propriétés protectrices et esthétiques du chrome métallique au substrat.

I .9 . Références :

- [1]. Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique (Doctoral dissertation, Université de La Rochelle). [20]. Oberle, R. R., Scanlon, M. R., Cammarata, R. C., & Searson, P. C. (1995). Processing and hardness of electrodeposited Ni/Al₂O₃ nanocomposites. *Applied physics letters*, 66(1), 19-21.
- [2]. Fatima, H. (2010). Electrodeposition d'alliages Zn-Ni en milieu alcalin et leur propriété electro-catalytique.
- [3]. A.lehlali, «L'effet de concentration de i Sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Ni-Zn», Mémoire de master, Université Mohamed Khider – Biskra, 2015.
- [4]. D. Landot, « Corrosion et Chimie de Surface des Métaux », Presses polytechniques et universitaires Romandes, Vol (12), Lausanne, suisse, **2003**.
- [5]. L. Lacourcelle, « Dépôt chimique Les revêtements protecteurs dans l'industrie », CAST INSA. Lyon.1977.pIII.1, III.42.
- [6]. F.Debchi et D. Mechri, « L'effet de pH sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Nickel-Cobalt », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider– Biskra, 2012.
- [7]. REZGUI, « Résistance à la Corrosion des Dépôts Composites nickel-alumine en Présence d'Additifs », Mémoire de magister, université de Batna, 08 Décembre 2010.
- [8]. H. J. Mathieu, E. Bregmann, R. Gras, *Analyse et technologie des surfaces : couches minces et tribologie*, presses polytechniques et universitaires romand V. 4, 1^{ère} édition, 2003.
- [9]. Inca Garcilaso, document de références sur les meilleures techniques disponibles traitements de surface des métaux et matières plastiques, commission européenne, V. 1, Aout **2006**.
- [10]. M. Wery, *Dégraissage, techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques-* **1459, 1998**.
- [11]. D.R. GABE, *Principles of Metal Surface Treatment and Protection*, International Series on Materials Science & Technology, Pergamon, vol. 28, **1978**.
- [12]. R.H.MULLER, *Ellipsometry as an in Situ Probe for the Study of Electrode Processes*, in *Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*, John Wiley & Sons, New York, **1991**.
- [13]. Y. Cetre, V. Brege, P. Eichner et M. Senac, *Traitements et Revêtements de surface dans l'industrie chimique*, présentation d'un guide de choix, p.717-725

[14]. G. Yogeeswaran, C.R. Chenthamarakshan, A. Seshadri, N.R. de Tacconi, K. Rajeshwar, Thin Solid Films, V. 515, **2006**.

II .1.Introduction :

Dans ce chapitre finale, nous décrivons le dispositif expérimental d'électrodéposition ainsi que les matériaux de départ utilisés pour réaliser les dépôts **Zn-Al** et **Zn-Al-Sn**, la procédure expérimentale (composition des bains utilisés, conditions opératoires, etc.) est bien détaillée. Les échantillons de cuivre revêtus ont été analysés par les différentes techniques structurales pour bien comprendre l'impact des divers dépôts élaborés.

II .2.Les produits chimiques :

Toutes les solutions utilisées ont été préparées dans l'eau distillée avec les produits chimiques suivants :

- Sulfate de Zinc hydraté ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) :
 - ✓ **Formule** : ZnSO_4 .
 - ✓ **Densité** : $3,54 \text{ g/cm}^3$.
 - ✓ **Masse molaire** : $161,47 \text{ g/mol}$.
 - ✓ **Point d'ébullition** : $740 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fig II .1: Sulfate de zinc

- sulfate de Tin SnSO_4
 - ✓ **Formule** : SnSO_4
 - ✓ **Densité** : $4,13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 - ✓ **Masse molaire** : $214,773\text{g/mol}$
 - ✓ **Point d'ébullition** : $378 \text{ }^\circ\text{C}$



Fig II .2:sulfate de Tin

- **Hydroxyde d'aluminium hydraté complexe** ($\text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{12} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$)
- ✓ **Formule** : $\text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{12}$
- ✓ **Densité** : $2,42 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- ✓ **Masse molaire** : $78,003 \text{ g/mol}$
- ✓ **Point d'ébullition** : $300 \text{ }^\circ\text{C}$



Fig II.3: Hydroxyde d'aluminium hydraté complexe ($\text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{12} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$)

- **Citrate de sodium** ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

- ✓ **Formule** : $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$

- ✓ **Densité** : $1,7 \text{ g/cm}^3$

- ✓ **Masse molaire** : $258,069 \text{ g/mol}$

- ✓ **Point d'ébullition** : $300 \text{ }^\circ\text{C}$



Fig II.4: Citrate de sodium

- **Acide borique** (H_3BO_3)

- ✓ **Formule** : H_3BO_3 . □

- ✓ **Densité** : $1,44 \text{ g/cm}^3$.

- ✓ **Masse molaire** : $61,83 \text{ g/mol}$.

- ✓ **Point de fusion** : $170,9 \text{ }^\circ\text{C}$.

- ✓ **Point d'ébullition** : $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

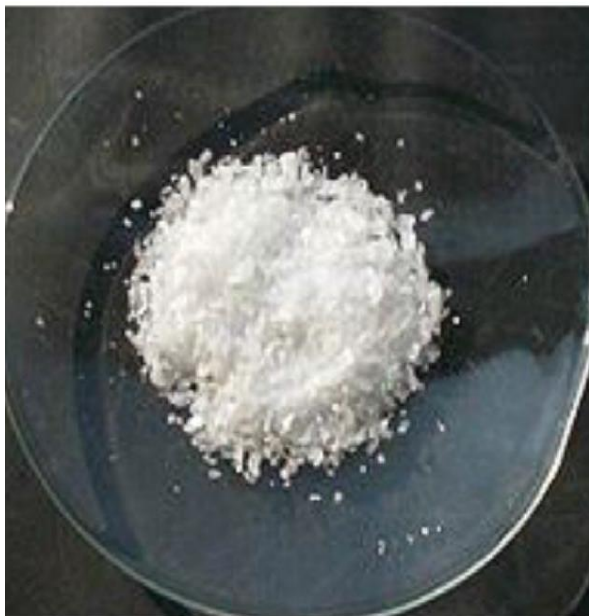


Fig II.5:Acide borique

II .3.Matériels utilises :

- Générateur de courant continu
- PH-mètre (Model HANNA.HI 2210).
- Agitateur mécanique avec leur barreau aimanté (JAB TECH).
- Balance électronique.
- Thermomètre.



Fig II.6: Les différents matériels utilisés.

II .4Matériaux :

II .4.1.Cathode (Substrat en cuivre) :

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Naturellement présent dans la croûte terrestre, il est essentiel au développement de toute forme de vie. Il est majoritairement utilisé par l'homme sous forme de métal. Comme substrat, nous avons des skeets de cuivre à une forme cylindrique.



Fig II.7: Substrat en cuivre

II .4.2.Anode (Plaques de Zinc) :

Nous avons utilisé deux plaques de zinc (Zn) de forme rectangulaire comme anodes pour l'enrichissement de bain par les ions de Zn^{2+}



Fig II.8: plaque de Zinc

II .5. Procédure expérimentale

Avant de procéder la déposition des couches de Zn-Al-Sn sur le substrat en cuivre, on fait des traitements de surface pour ce substrat afin d'obtenir des pièces adéquats à l'électrodéposition. Le bain qui contient les différentes espèces chimiques est mis à l'agitation pendant 24 H pour assurer la bonne dispersion des particules lors de l'électrodéposition. Les opérations de traitements sont comment suit :

II .5.1 Préparation de la surface :

Tout d'abord, à l'aide d'un papier abrasif, on a frotté la surface de substrat qui est déformé à l'effet de coupure

II .5.1.1. Dégraissage électrolytique :

Pour assurer l'annulation des impuretés de substrat, on le rince dans une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de carbonate de sodium (Na_2CO_3), On met un circuit intention statique. Le substrat (skeets de cuivre) est pris comme cathode et les deux plaques de zinc comme anode dans l'électrolyte.

Cette opération est réalisé à une température de 30 °C, une densité de courant de l'ordre 0.06 A/dm² et toute cela pendant 3 min

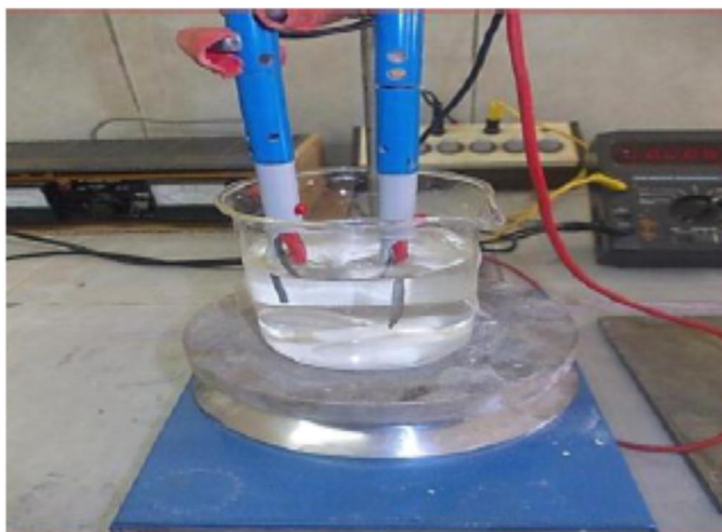


Fig II.9: Montage de dégraissage électrolytique.

II .5.1.2. Décapage chimique :

Dans L'acide chlorhydrique (HCl) bouillant en 10% (en volume), on été immergés les échantillons à été réalisé dans la solution acide pendant 2 min et les plaques de zinc aussi

II .5.1.3. Rinçage :

Après le décapage chimique, on été rincé immédiatement les échantillons avec l'eau distillé et l'acétone.

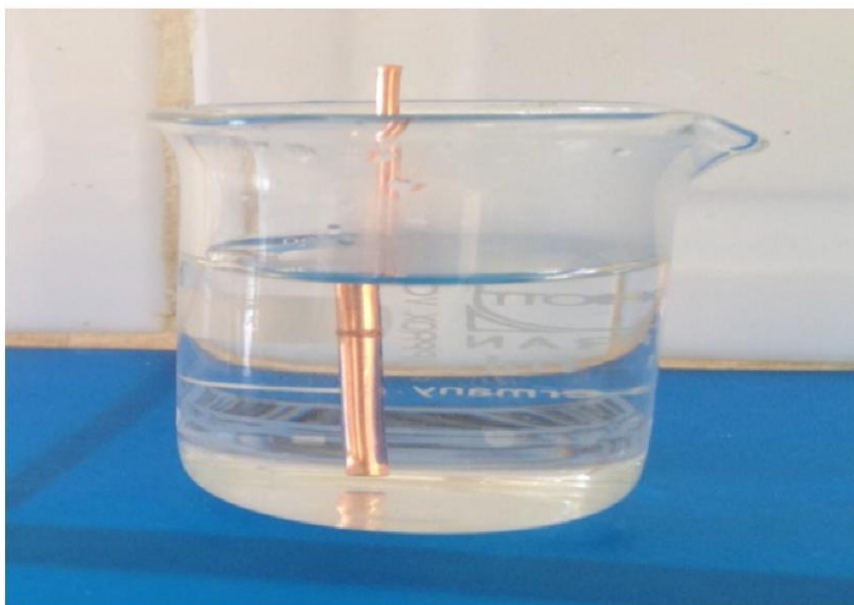


Fig II.10: Montage de décapage chimique.

II .5.2. Bain électrolytique :

Les bains obtenus sont soumis à l'agitation pendant (24 à 48) heures pour obtenir une bonne dispersion. Les conditions opératoires optimales sont un $\text{pH} = 5$, $T = 30^\circ\text{C}$, $J = 0.06\text{A/dm}^2$ et $t = 30\text{min}$.

II .5.3. Bain de Zn-Al-Sn:

Nous avons ajouté **0.03, 0.05 et 0.1** mol/l de manganèse respectivement au bain Le tableau suivant récapitule la composition et les concentrations utilisées :

Tableau II.1 : sulfate de Zinc (0.2mol/l) + sulfate de aluminium (0.1mol/l) + sulfate de Tin (0.03 mol/l) .

Composition	Concentration massique (g/l)	Concentration molaire (mol/l)
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	57.5	0.2
$\text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{12} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	34.2	0.1
SnSO_4	6.44	0.03
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	56.8	0.2
H_3BO_3	9.3	0.15
Na_2SO_4	56.8	0.4

Tableau II.2 : sulfate de Zinc (0.2mol/l) + sulfate de aluminium (0.1mol/l) + sulfate de Tin (0.05 mol/l)

Composition	Concentration massique (g/l)	Concentration molaire (mol/l)
ZnSO ₄ .7H ₂ O	57.5	0.2
Al ₂ S ₃ O ₁₂ .14H ₂ O	34.2	0.1
SnSO ₄	10.72	0.05
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	56.8	0.2
H ₃ BO ₃	9.3	0.15
Na ₂ SO ₄	56.8	0.4

Tableau II.3 : sulfate de Zinc (0.2mol/l) + sulfate de aluminium (0.1mol/l) + sulfate de Tin (0.1 mol/l)

Composition	Concentration massique (g/l)	Concentration molaire (mol/l)
ZnSO ₄ .7H ₂ O	57.5	0.2
Al ₂ S ₃ O ₁₂ .14H ₂ O	34.2	0.1
SnSO ₄	21.44	0.1
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	56.8	0.2
H ₃ BO ₃	9.3	0.15
Na ₂ SO ₄	56.8	0.4

II .5.4. Dispositif expérimental :

Un montage électrochimique a été réalisé pour toutes les opérations de déposition électrolytique, figure (1). Le skeet de cuivre (substrat) est pris comme cathode, alors que comme anodes nous avons utilisé deux plaques de zinc.

Ces électrodes sont plongées dans un bain d'électrolyse 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 0.06 A/dm², un pH d'environ de 5 et une température d'environ de 30°C.



Fig II.11: Schéma de montage d'électrodéposition.

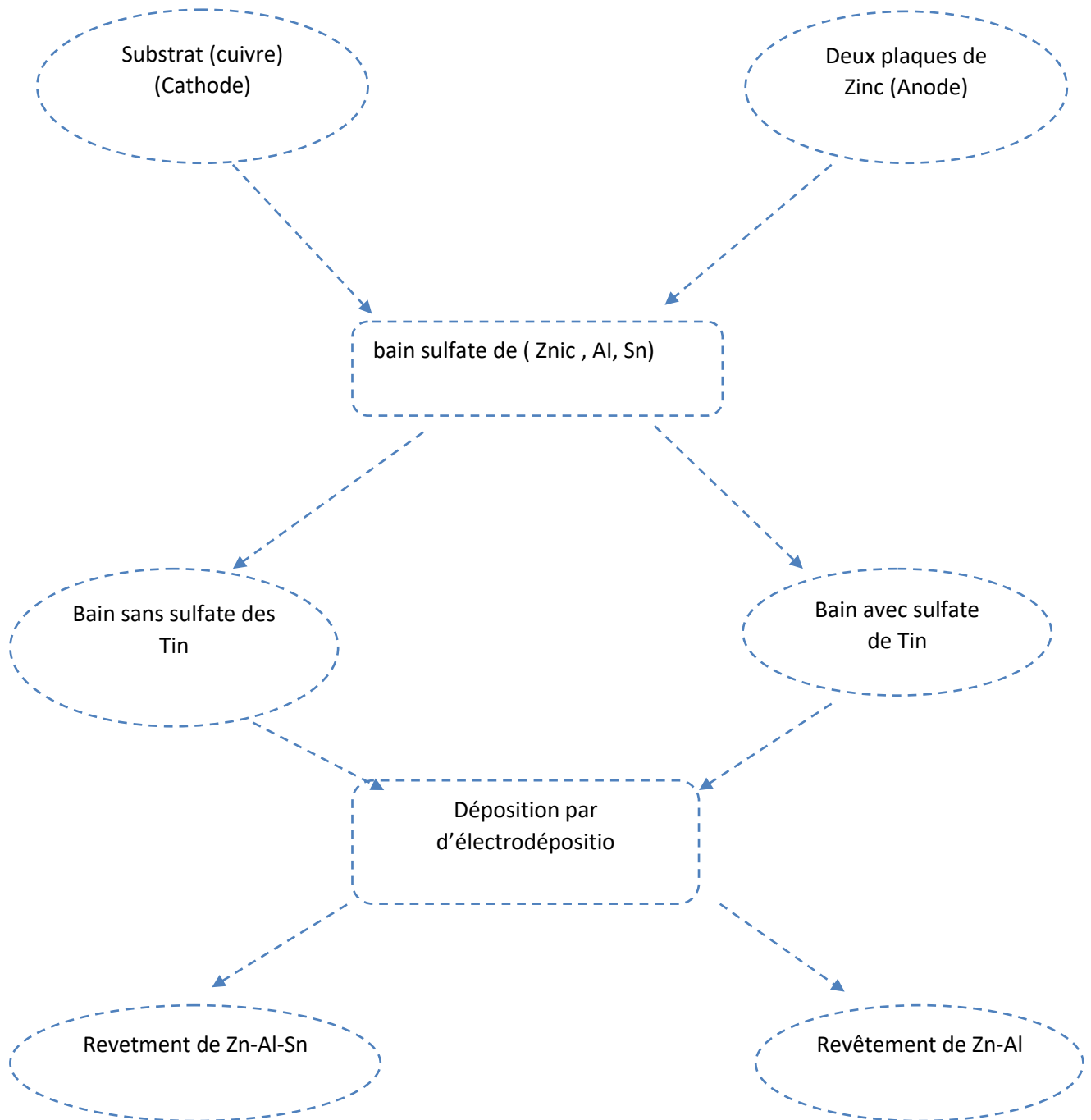


Fig II .12 : les tapes d’obtention d’un revêtement de Zn-Al et Zn-Al-Sn

II .6. Les techniques de caractérisation :

Pour comprendre bien l'incidence des différents dépôts Zn et Zn-Al-Sn obtenus par électrodéposition sur les diverses propriétés. Nous faisons des analyses par microscopie électronique à balayage

II .6.1. microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du solide.

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises électrons avec l'échantillon La figure II.7 illustre les différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière.

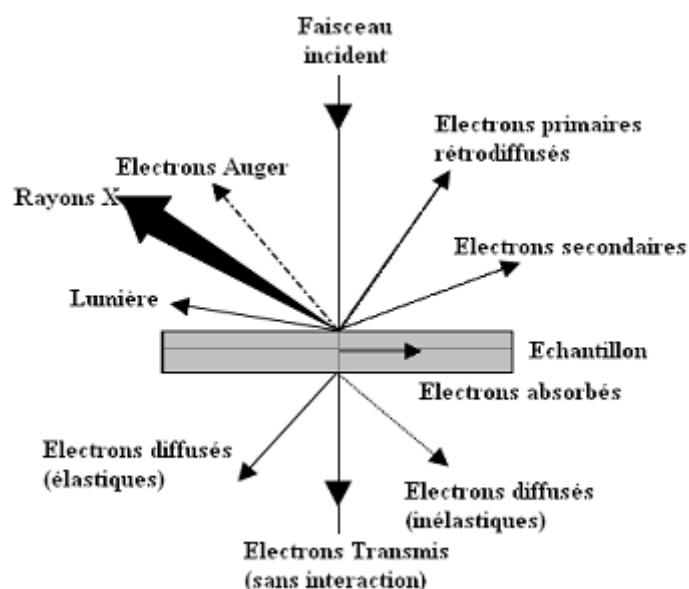


Fig II.13 : Ensemble de radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.

Le microscope utilisé est de marque **JSM.6390LV** et présente une résolution maximale de 100 nm. Le microscope est couplé à un détecteur de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet une analyse quantitative locale de la composition. Les observations sont réalisées sous différentes tensions (de 10 à 25 kV), selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Les échantillons sont déposés sur des plots en aluminium.

Dans le cas des échantillons non conducteurs, on doit procéder à la métallisation de la surface des échantillons car celle – ci doit être conductrice afin d'éviter que l'échantillon ne se charge.

Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB ; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto- organisation des nanoparticules [13]. De ce fait vient l'importance du microscope électronique à transmission pouvant donner des informations avec une bonne résolution sur les nanomatériaux. Le microscope utilisé est un microscope à balayage de type **JSM.6390LV** (Figure .11).



Fig II.14: Microscope électronique à balayage JEOL JSM.6390L.

II .7. Résultats et discussions :

Nous avons mentionné précédemment que tous les dépôts sont effectués aux conditions opératoires suivantes :

- $T = 30^{\circ}\text{C}$.
- $\text{pH} = 5$.
- $t = 30 \text{ min}$.
- $J = 0.06\text{A}/\text{dm}^2$.
- Mode d'agitation : magnétique.

L'examen de la morphologie des dépôts composites Zn-Al-Sn électro déposées a été Réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage. L'observation d'échantillon a donné le résultat suivant:

La figure montre que la structure métallique de type homogène est compacte dans la morphologie. La morphologie du Zn-Al-Sn obtenu manifeste une structure granulaire avec des détails clairement visibles d'une petite taille,

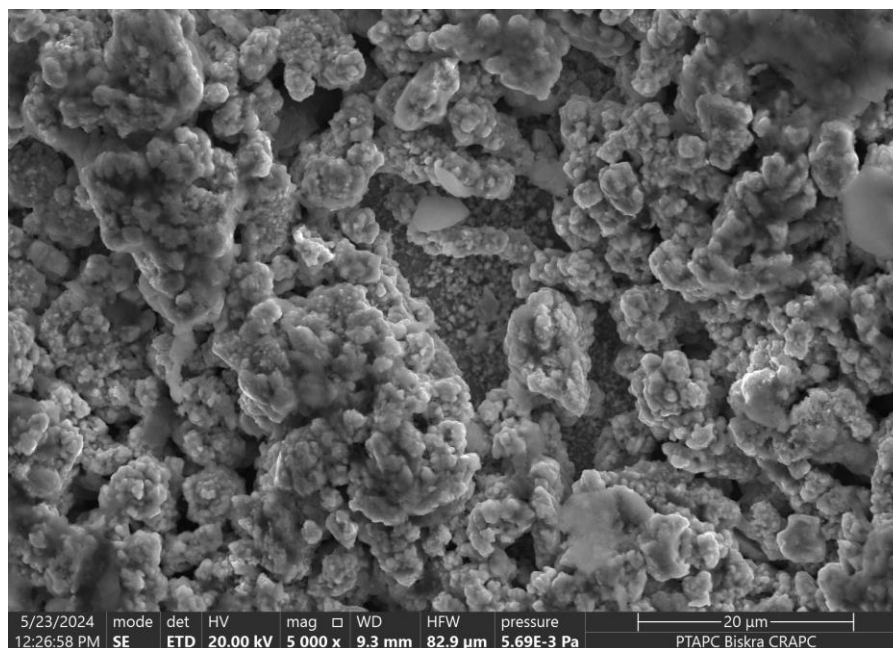


Figure II.15 : Micrographies MEB du dépôt de **Zn-Al-Sn** ([Sn]= 0.03 mol/l)

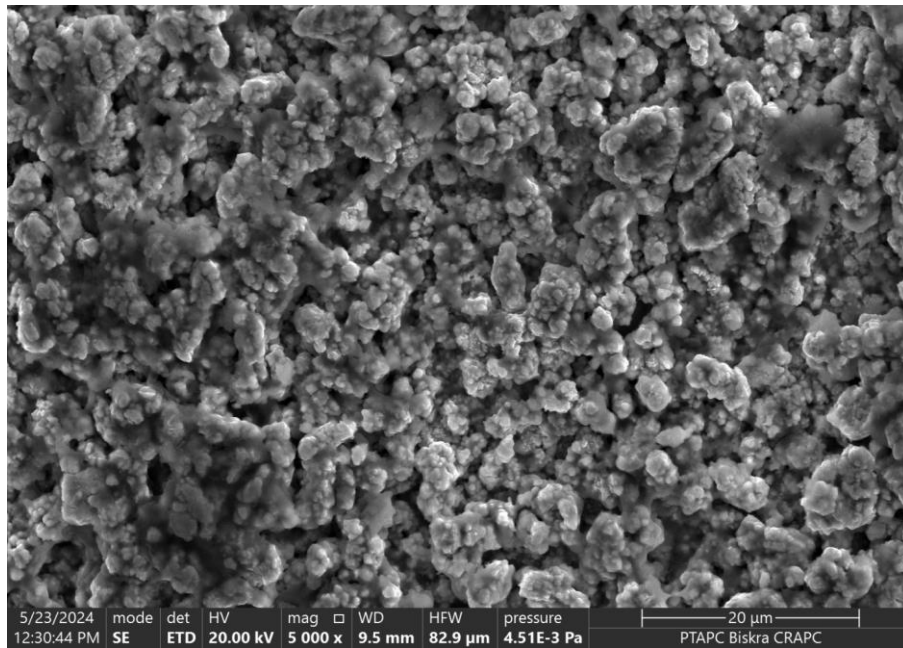


Figure II.16 : Micrographies MEB du dépôt de **Zn-Al-Sn** ([Sn]= 0.05 mol/l)

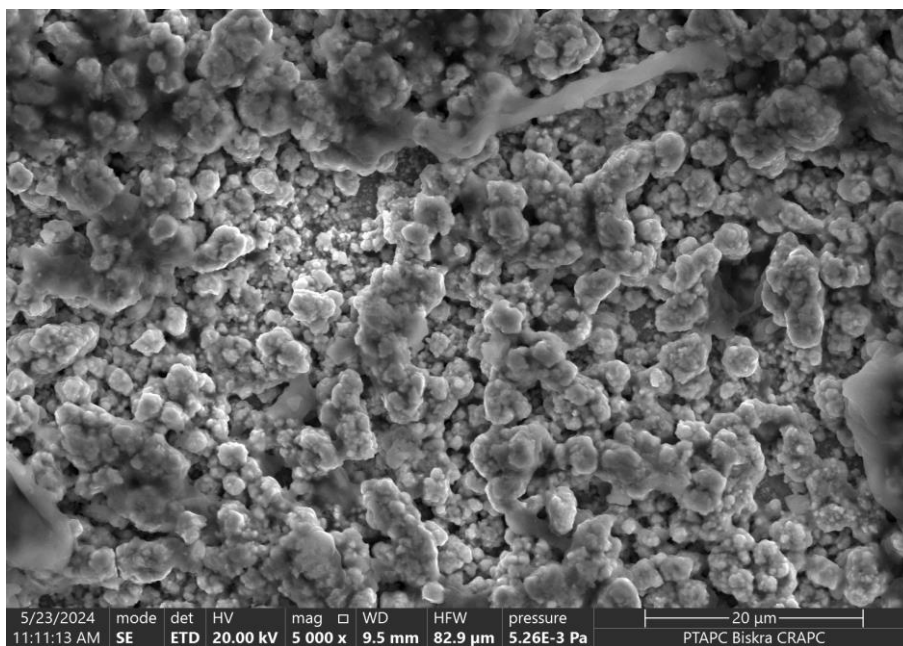


Figure II.17 : Micrographies MEB du dépôt de **Zn-Al-Sn** ([Sn]= 0.1 mol/l)

Conclusion générale

La contribution scientifique que nous avons effectuée est une étude expérimentale des revêtements composites Zn-Al-Sn. L'accent a été mis sur l'impact des concentrations variables de manganèse sur les caractéristiques des dépôts. Différentes techniques et méthodes électrochimiques sont utilisées pour étudier les revêtements Zn-Al-Sn réalisés par électrodéposition sur des substrats en cuivre.

Il a été observé que :

Grâce à l'analyse de diffraction des rayons X, nous avons pu déterminer la phase du dépôt de Zn-Al-Sn. Tous les revêtements en alliage Zn-Al-Sn présentent une composition de phase similaire (la structure de ϵ -phase hexagonale) selon les résultats MEB.

L'étude par la méthode potentiodynamique à partir des courbes de polarisation a montré que les valeurs de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent, le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la résistance de polarisation (R_p) augmentent avec l'augmentation de la concentration de sulfate de manganèse dans le bain électrolytique. Ces résultats indiquent une activité électrochimique réduite et une résistance à la corrosion considérable dans le cas des dépôts composites Zn-Al-Sn par rapport au dépôt de Zn pur. Le meilleur revêtement étant observé dans le cas des dépôts composites Zn-Al-Sn, pour une concentration de 0,1 mol/l en sulfate de manganèse.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

بسكرة في:

جامعة محمد خيضر - بسكرة

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم الكيمياء الصناعية

إذن بإيداع مذكرة الماستر بعد التصحيحات

Diagi Malika

أنا الممضي أسفله الأستاذ:

الرتبة: البرفيسور

أستاذ مشرف على مذكرة ماستر - للطلاب (X): شيتور محمد أمين

الشعبة: الكيمياء الصناعية

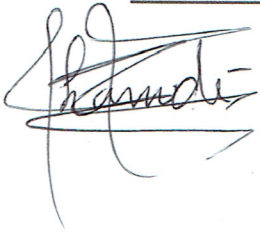
التخصص: هندسة طرائق للبيئة

بمعنوان: Électrodeposition en alliage Zn-Al-Sn a

differentes concentration

أرخص بإيداع المذكرة المذكورة.

رئيس لجنة المناقشة



الأستاذ المشرف

