



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 :

BENNADJI DALAL

Le : mardi 11 juin 2024

Électrodéposition en alliage Zn-Pb-Cd a différentes concentration de Cd

Jury :

<i>Dr. Rehali Hanen</i>	MCA	Université de Biskra	<i>Examineur</i>
<i>Dr. Hamdi Ines</i>	MCA	Université de Biskra	<i>Président</i>
<i>Dr. Diafi Malika</i>	MCA	Université de Biskra	<i>Encadreur</i>

Chapitre I

II.1 Introduction.....	14
II.2 Principe général de l'électrodéposition.....	14
II.2.1 Réaction d'oxyde-réduction.....	14
II.3 La déposition électrolytique.....	16
II.4 La co déposition d'alliages.....	16
II.5 Mécanismes de l'électrodéposition.....	17
II.5.1 Transfert de mass.....	17
II.5.2 Transfert de charge.....	18
II.5.3 La cinétique de l'électrodéposition.....	18
II.6 Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition.....	18
II.6.1 Densité de courant.....	19
II.6.2 Potentiel d'hydrogène (pH).....	19
II.6.3 Température.....	19
II.6.4 La concentration.....	19
II.6.5 Nature du métal à déposer.....	20
II.6.6 Agitation.....	20
II.6.7 Nature du métal à déposer.....	20
II.7 Factures d'un dépôt électrodéposition.....	21
II.7.1 Les métaux de base.....	21
II.7.2 Nature de l'électrolyte.....	21
II.7.3 Concentration de l'électrolyte.....	21

II.7.4 Conductibilité de l'électrolyte.....	21
II.7.5 Température.....	21
II.7.6 PH du bain.....	22
II.7.7 Agitation de l'électrolyse.....	22
II.7.8 La densité de courant.....	22
II.8 Les applications de l'électrodéposition.....	22
II.9 Les avantages et inconvénients.....	23
II.9.1 Les avantages	23
II.9.2 Inconvénients.....	23
I.5 Méthode de protection	08
I.5.1 Protection électrochimique.....	08
I.5.2 La protection cathodique.....	08
I.5.3 La protection anodique.....	09
I.6 Utilisation de revêtement	09
I.6.1 Les revêtements métalliques.....	09
I.6.1.1 Le revêtements cathodiques.....	10
I.6.1.2 Les revêtements anodiques.....	10
I.6.2 Technique de revêtement de métallique.....	10
I.6.2.1 Dépôts électrolytiques	10
I.6.2.2 Les dépôts chimiques.....	11
I.6.2.3 Les dépôts en phase vapeur.....	11
I.6.2.4 les dépôts par immersion.....	12

I.6.2.5 Dépôts par projection (métallisation à chaud).....	12
--	----

I.6.3 Les revêtements non métalliques.....	12
--	----

Chapitre II :

III.1 Introduction.....	25
-------------------------	----

III.2 Les produits chimique.....	25
----------------------------------	----

III.3 Matériels utilises.....	29
-------------------------------	----

III.4 Matériaux.....	29
----------------------	----

III.4.1 Cathode (Substrat en cuivre).....	29
---	----

III.4.2 Anode (plaque de zinc).....	29
-------------------------------------	----

III.5 Procédure expérimentale.....	29
------------------------------------	----

III.6 Dispositif expérimentale.....	31
-------------------------------------	----

III.7 Caractérisation des dépôts.....	32
---------------------------------------	----

III.7.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	33
--	----

III.8 Résultats et discussions.....	34
-------------------------------------	----

Conclusion.....	
-----------------	--

Liste des Figures

Chapitre I		
Figure I.1	Sens du courant suivant la valeur de la différence de potentiel appliquée à l'électrode indicatrice	15
Figure I.2	Schéma de courbe de codé position de deux cation métalliques (Cu et Zn)	16
Figure I.3	Diagramme de phase de Cu-Zn	17
Figure I.4	Les application den l'électrdiposition	22
Figure I.5	Revetement Métallique	23
Chapitre II		
Figure II.1	Sulfat de zinc	25
Figure II.2	Citrate de sodium	26
Figure II.3	Sulfat de plomb	26
Figure III.4	Acide borique	27
Figure III.5	Sulfat de sodium	27
Figure III.6	Sulfat de cadmium	28
Figure III.7	Chlorure de sodium	28
Figure III.8	Substrat solution Na Cl	30
Figure III.9	Les bains sont agité	30
Figure III.10	Situation la méthode de Revêtement	32
Figure III.11	Schématique du Microscope Electronique à Balayage	33
Figure III.12	Micrographies MEB du dépôt de Zn-Pb ([Pb]= 0.05 mol/l)	34
Figure III.13	Micrographies MEB du dépôt de Zn-Pb-Cd ([Cd] =0.008 mol/l)	34
Figure III.14	Micrographies MEB du dépôt de Zn-Pb-Cd ([Cd] =0.01 mol/l)	35

Liste Des Tableaux

Chapitre I		
Tableau I.1	Les factures de corrosion	8
Chapitre II		
Tableau II.1	Conditions influençant les caractéristiques des revêtements	18
Chapitre III		
Tableau III.1	Bain de Zn-Pb	31
Tableau III.2	Bain de Zn-Pb-Cd (0.008)	31
Tableau III.3	Bain de Zn-Pb-Cd (0.01)	31

Liste d'abréviation

- ❖ **MEB** : Microscopie Electronique à Balayage
- ❖ **PH** : Potentiel d'hydrogène

1. Introduction

Le phénomène de la corrosion reste toujours un problème d'actualité car les pertes enregistrées sont considérables en termes de matériel et d'argent. Ceci s'explique par l'utilisation à grande échelle des alliages et matériaux métalliques malgré l'intégration de nouveaux matériaux tels que les composites. Du point de vue économique, la corrosion pose un problème très important, le remplacement de matériel corrodé constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations nécessaires pour effectuer les réparations. [1]

Les traitements de surface sont des procédés qui modifient les propriétés superficielles d'un matériau afin de le protéger contre la corrosion et pour le rendre apte à être sollicité dans un domaine ou milieu donné en procurant à sa surface des nouvelles propriétés pouvant leur conférer une résistance, ainsi que l'utilisation d'un matériau moins cher, en améliorant localement ses propriétés de surface. Ces procédés sont nombreux et font intervenir des domaines très variés de la physique et de la chimie : électrochimie, métallurgie, mécanique, optique ...etc. Il existe plusieurs types de traitement de surface parmi lesquels on trouve le revêtement électrolytique. Cette dernière consiste à déposer un matériau différent ou de même nature sur un substrat par voie électrochimique comme le zingage, le cuivrage, le nickelage et le chromage. [2]

Ces dernières années, l'électrodéposition est de plus en plus utilisée car elle présente certains avantages elle est plus économique du point de vue matériaux et équipement. Elle est aussi simple à utiliser et permet de réaliser de grandes surfaces de forme géométrique complexe. C'est aussi une technique adaptable à l'industrie. L'électrodéposition des métaux sur différents substrats a été largement étudiée. [3]

Ce travail est subdivisé en trois chapitres, débutés par une introduction générale et clôturés par une conclusion générale et les références bibliographiques.

Le premier chapitre discute les notions de base de la corrosion et les moyens de protection.

Introduction Générale

Dans le deuxième chapitre sera consacré à Généralités sur d'électrodéposition. Pour le troisième chapitre présent les matériaux utilisés dans ce travail avec une synthèse sur les différents résultats obtenus, Les points importants et les perspectives de cette étude.

Chapitre I :

Généralité sur l'électrodéposition

II.1 Introduction

L'électrolyse est utilisée pour déposer des couches métalliques sur une surface métallique. Lorsque la pièce à revêtir est placée dans un bac d'électrolyse approprié, elle joue le rôle de cathode (pôle négatif) où des ions métalliques se déposent. L'anode, polarisée positivement, peut être soluble ou insoluble. Les caractéristiques de la couche obtenue dépendent des paramètres électrolytiques et des caractéristiques de la pièce à revêtir. [10]

II.2 Principe général de l'électrodéposition

II.2.1 Réaction d'oxyde-réduction

Considérons une solution contenant le couple oxydo-réducteur Ox / Red tel que :



Le potentiel E de la solution est alors défini et calculable par la loi de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \right) \quad (II.2)$$

Avec :

E_0 : Le potentiel standard caractéristique du système électrochimique considéré,

F : 96500 C/mol d'électrons, constante de Faraday,

n : Nombre d'électrons,

R : 8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹ constante des gaz parfaits,

T : température absolue en K°, C_{Ox} et C_{Red} , concentrations des espèces Ox et Red

Soit à 25°C, avec E en volts.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{Ox}^{Sol}}{C_{Red}^{Sol}} \right) \quad (II.3)$$

Avec C_{Ox}^{Sol} et C_{Red}^{Sol} les concentrations des espèces Ox et Red en solution. Lorsqu'une électrode solide constituée d'un conducteur métallique inattaquable est plongée dans la solution contenant le couple Ox / d , celle-ci prend le potentiel d'équilibre précédemment calculé que notons :

$$E = E_{eq} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{Ox}^{Sol}}{C_{Red}^{Sol}} \right) \quad (II.4)$$

Ce potentiel peut être déterminé expérimentalement en mesurant la différence de potentiel E entre cette électrode et une électrode de référence, c'est-à-dire une électrode dont le potentiel est constant et indépendant du milieu dans lequel elle est plongée (soit E_{ref} sa valeur):

$$\Delta E = E_{eq} - E_{ref} \quad (II.5)$$

La production d'une réaction électrochimique nécessite la réalisation de conditions rendant le potentiel d'électrode différent du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire l'établissement d'un sur potentiel (ou surtension) d'électrode.

$$\eta = E - E_{eq} - IR_S \neq 0 \quad (II.6)$$

Avec R_S , la résistance de solution (Ω), I , le courant d'électrolyse considéré négative par convention dans le cas d'une réduction et le terme IR_S représente le terme de chute ohmique.

L'établissement d'un sur potentiel (ou surtension) d'électrode provoque une évolution du système d'oxydoréduction (plus ou moins rapide) tendant au rétablissement d'un nouvel état d'équilibre. L'imposition de $E \neq E_{eq}$ oblige la composition de la solution à se modifier au contact de l'électrode.[8]

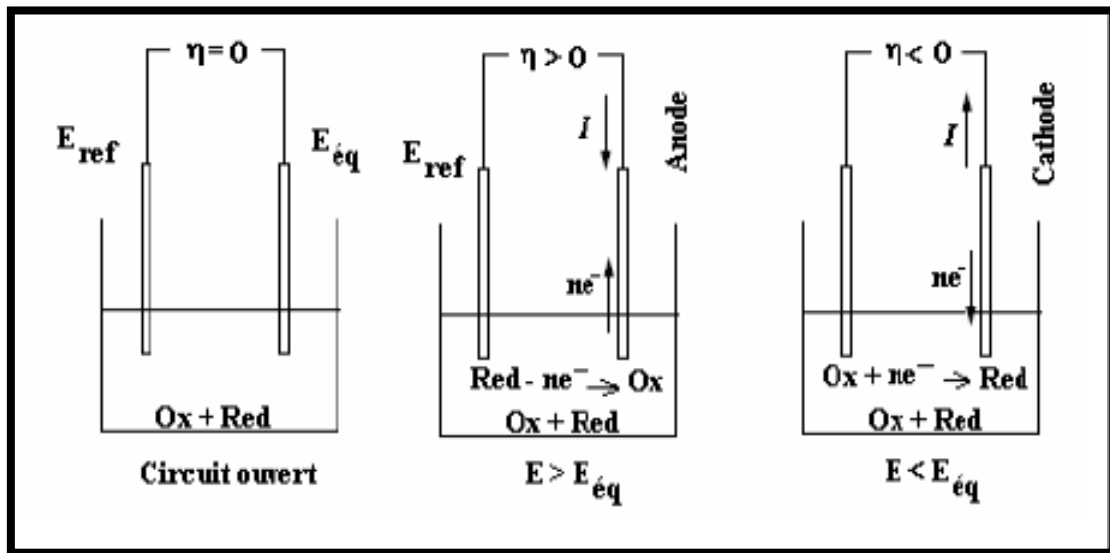


Fig II.1 : Sens du courant suivant la valeur de la différence de potentiel appliquée à l'électrode indicatrice.

II.3 La déposition électrolytique :

La déposition électrolytique d'un métal est réalisée à partir d'une solution de son sel : sulfate, chlorure, nitrate. Le processus global implique la décharge de l'ion hydraté et son incorporation dans la structure cristalline selon l'équation (II.1). Ce processus peut également se produire à partir d'une solution contenant des ions complexes du métal : $[Mn]^{n-x} + ne \rightarrow M + xL^-$ (II.6). Pour obtenir un dépôt métallique sur un substrat (cathode), il suffit de maintenir un potentiel inférieur au potentiel standard du couple M^{n+}/M entre l'anode et la cathode. Lorsque plusieurs ions métalliques sont présents dans un électrolyte, il est possible de choisir un potentiel cathodique (ou une densité de courant cathodique) qui permet soit de déposer un seul métal, soit de déposer simultanément deux ou plusieurs métaux. La figure (II.2). illustre les branches de polarisation cathodique de deux couples rédox. Aucun dépôt n'est possible si le potentiel E est supérieur à E_1 (potentiel standard du couple M^{n+}/M). [10]

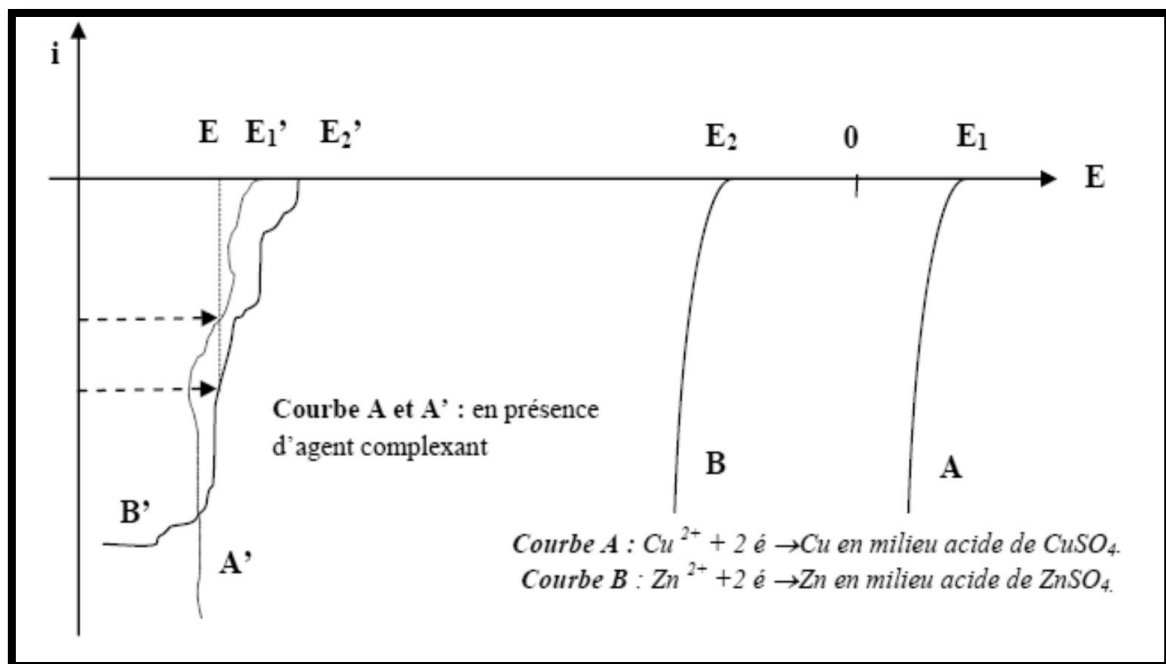


Fig II.2: Schéma de courbe de Co déposition de deux cation métalliques (Cu et Zn).

II.5 Mécanismes de l'électrodéposition

II.5.1 Transfert de masse

Le transfert de masse implique le déplacement des ions hydratés de la solution vers l'interface métal-solution. Trois facteurs interdépendants déterminent ce phénomène :

La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode.

La diffusion liée au mouvement des espèces, provoquée par le gradient de concentration près de l'interface électrode-solution, tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode.

La convection ou le déplacement des particules sous l'influence du mouvement du milieu (agitations mécaniques, thermiques...). [5]

II.5.2 Transfert de la charge

Le transfert de charge à l'interface électrode/solution se produit dans la double couche électrochimique. Deux théories principales existent : selon Lorenz, les ions se déplacent vers la surface de l'électrode, se désolvent, puis se déchargent pour former des atomes. Selon Bockris, l'ion solvaté s'adsorbe à la surface, diffuse sous forme d'adion vers un site d'incorporation pour former un atome. Les anciennes théories considèrent le transfert de charge et la cristallisation comme simultanés, tandis que les théories actuelles les voient comme deux réactions distinctes. [5].

II.5.3 La cinétique de l'électrodéposition

La cinétique de l'électrodéposition est déterminée par la densité du courant cathodique, paramètre mesurable. La relation entre cette densité de courant et le potentiel de l'électrode fournit des informations sur les mécanismes réactionnels. Chaque étape du processus d'électrodéposition possède sa propre cinétique et peut devenir limitante en fonction du système considéré. [5]

II.6 Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition

Différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques des dépôts. Ces paramètres sont généralement classés en deux catégories:

Les conditions initiales, imposées par l'expérimentateur, et les conditions dites temporelles (voir Tableau1), qui dépendent de l'évolution du système. Le rôle de ces paramètres est complexe et dépend du système considéré.

Tableau II.1 : Conditions influençant les caractéristiques des revêtements

Conditions initiales	Conditions temporelles
-Nature de substrat	-Electrolyte (concentration, pH...)
-Préparation du substrat	-Evolution de la surface
-Type d'anode	-Paramètres électriques
-Electrolyte (concentration, pH, additifs, pureté des sels, ...)	-Réactions parasites
-Paramètres électriques	-Autres conditions
-Distance entre cathode et anode	

-Agitation -Température du bain -Autres conditions	
--	--

II.6.1 Densité de courant

Une augmentation de la densité de courant favorise la formation de nouveaux germes en augmentant le nombre d'ions déchargés par unité de surface. Elle entraîne également une diminution de la concentration des cations dans la couche de diffusion, ce qui les éloigne davantage des surfaces de croissance des cristaux déjà formés. De plus, la polarisation cathodique augmente, ce qui rend les grains cristallins du dépôt plus fins. Cependant, si la densité de courant dépasse une certaine valeur, la taille des grains ne diminue plus. Dans ce cas, le dépôt devient généralement poreux, spongieux et souvent peu adhérent à la cathode. [4]

II.6.2 Potentiel d'hydrogène (pH)

Lorsque l'on dépose électrolytiquement un métal sur une cathode, ce processus est souvent accompagné par un dépôt d'ions d'hydrogène. Lorsque le dégagement d'hydrogène est très important, cela affecte négativement le rendement du courant. L'emprisonnement de l'hydrogène dans le dépôt génère des contraintes internes qui peuvent entraîner des fissures dans le revêtement et parfois même son décollement du substrat. [4]

II.6.3 Température

L'augmentation de la température entraîne deux effets opposés sur la structure du dépôt. Elle augmente la vitesse de diffusion, ce qui s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion et favorise ainsi une structure à grains fins, et diminue la surtension, donc la polarisation cathodique. Cependant, les dépôts fins sont toujours accompagnés d'une polarisation élevée, ce qui favorise la formation de gros grains à des températures élevées (en général, à des températures moyennes, le premier effet prévaut, tandis qu'à des températures élevées, le second l'emporte). [9]

II.6.4 La concentration

Il est préférable d'avoir dans un électrolyte peu d'ions électro actifs libres et en même temps beaucoup de molécules non dissociées servant de réservoir d'ions métalliques à déposer. Pour les électrolytes bien ionisés, qui contiennent à l'état libre beaucoup d'ions électro actifs, on ajoute généralement des sels conducteurs qui réduisent la dissociation du sel métallique, diminuant ainsi la concentration d'ions libres tout en maintenant une réserve importante qui peut se dissocier en cas de besoin. Dans les électrolytes complexes, la concentration d'ions

libres est très faible. La tension d'équilibre est alors déplacée vers des valeurs plus négatives en raison de la diminution de la concentration des ions électro actifs libres, et la surtension augmente, entraînant la formation de dépôts constitués de cristaux très fins. [9]

II.6.5 Nature du métal à déposer

La structure d'un dépôt dépend du métal et des conditions électrolytiques. Andropov classe les métaux en trois groupes selon leur structure et leur propension à former des dépôts plus ou moins fins [6]:

- Le premier groupe comprend les métaux ayant une forte propension à d'anciens dépôts grossiers tels que l'argent, le complot, l'étain, etc.
- Le groupe comprend les matériaux qui s'inscrivent dans une structure brute compacte, comme le cuivre, le zinc, le cadmium, etc.
- Le troisième du groupe est une institution métallique qui ne possède pas d'ailettes profondes, de lisses et de semi-brillants, comme le fer, le cobalt, le nickel, etc. .

II.6.6 Agitation

Durant l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Maintenir une certaine agitation est nécessaire pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier]. L'agitation du bain vise à :

Favoriser le dégagement des bulles de gaz qui se forment sur le dépôt.

Augmenter l'intensité limite anodique ou cathodique dans le bain. [4]

II.6.7 Nature du métal à déposer

La structure d'un dépôt dépend du métal et des conditions d'électrolyse. Andropov classe les métaux en trois groupes selon leur structure et leur capacité à former des dépôts plus ou moins fins. Le premier groupe comprend les métaux qui se déposent avec une très faible surtension et des densités de courant élevées, produisant des dépôts grossiers, comme l'argent, le plomb, l'étain et le mercure. Le deuxième groupe comprend les métaux qui donnent des dépôts grossiers mais compacts, tels que le cuivre, le zinc et le cadmium. Le troisième groupe comprend ceux qui donnent des dépôts très fins, comme le fer, le cobalt et le nickel. Les dépôts de ce troisième groupe s'accompagnent d'une surtension importante, et il est essentiel de tenir compte du dégazage simultané de l'hydrogène et de la théorie du blocage des centres actifs. [9]

II.7 Facteurs d'un dépôt électrodéposition

II.7.1 Les métaux de base

Souvent, la structure du dépôt ressemble à celle de la surface métallique à recouvrir (effet épistatique). Les propriétés de la couche dépendent largement de celles de la surface métallique, qui doit être très propre et parfaitement polie.[3]

II.7.2 Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes permet d'obtenir des dépôts très homogènes et adhérents au métal. L'expérience a démontré que l'électrolyse de sels complexes produit des dépôts de meilleure qualité que ceux issus de sels simples. Par exemple, le dépôt d'argent obtenu par électrolyse d'une solution d'un sel simple (tel que le nitrate d'argent AgNO_3) se présente sous forme d'aiguilles longues et peu cohérentes, alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et adhère fortement. Les cristaux sont alors de petite taille. [3]

II.7.3 Concentration de l'électrolyte

En général, une augmentation de la concentration entraîne une meilleure micro-cristallisation, tandis qu'une diminution conduit à des dépôts incohérents. En effet, lorsque la concentration augmente, le nombre d'ions augmente également, accélérant ainsi leur décharge et favorisant le dépôt de grains fins. Par exemple, des dépôts compacts d'étain peuvent être obtenus en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, même si ce métal donne généralement des dépôts à gros grains. Cependant, lorsque la concentration dépasse un certain seuil, les germes ne peuvent plus croître et le dépôt devient pulvérulent. [3]

II.7.4 Conductibilité de l'électrolyte

L'ajout d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire ceux qui ne participent pas au processus électrolytique mais qui permettent de réduire la résistance de l'électrolyte, est souvent avantageux. La tension appliquée à la cellule peut être moindre dans ce cas, ce qui entraîne une consommation d'énergie réduite. [3]

II.7.5 Température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain augmentent également, cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, en même temps, les surtensions diminuent, favorisant ainsi la croissance des grains. En effet, l'augmentation de la température accroît la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance, ce qui leur permet d'atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, favorisant ainsi la croissance de petits cristaux. [6]

II.7.6 PH du bain

Il joue également un rôle important. Dans les bains de nickelage, un pH trop élevé entraîne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolyte sont maintenues à un pH spécifique pour garantir la qualité du dépôt et éviter les variations d'acidité. [6]

II.7.7 Agitation de l'électrolyse

Pendant 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. De plus, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion. [6]

II.7.8 La densité de courant

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être observé au début : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci ne soit modifiée. En accélérant l'électrolyse, il est possible d'augmenter la vitesse de diffusion des ions. Cependant, si la densité de courant devient trop élevée, la croissance des cristaux devient irrégulière. Au-delà d'un certain seuil, un dépôt pulvérulent se forme et se désagrège rapidement. [6]

II.8 Les applications de l'électrodéposition:



Fig II.4: les application de l'électrodéposition .

II.9 Les avantages et inconvénients . [5]

II.9.1 Les avantages

- ✓ 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 mécanique des dépôts.

II.9.2 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.

I.5 Méthode de protection

I.5.1 Protection électrochimique

Pour réaliser la protection électrochimique d'un métal, on ajuste son potentiel de dissolution de manière à l'utiliser soit dans la zone d'immunité, soit dans la zone de passivité. On parle alors de protection cathodique ou anodique. [9]

I.5.2 La protection cathodique:

Est une technique visant à préserver l'intégrité de la surface extérieure des structures en acier enterrées électrochimique d'attaque du métal par le milieu ambiant. Les canalisations en acier sont le principal domaine d'application de cette méthode. Même les réseaux en acier, qu'ils soient anciens ou dégradés, peuvent bénéficier de cette technique dans des conditions économiques acceptables. La protection cathodique peut être réalisée de différentes manières. [9]

I.5.3 La protection anodique

Elle consiste à élever la tension métal_milieu de manière à l'amener dans sa zone de passivation. Elle s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{corr} < E_{passi}$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif où la densité du courant passif est très faible. En revanche pour atteindre l'état passif, il faut appliquer une densité de courant nettement plus élevée, car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation, donc avant d'exercer cette méthode, il est nécessaire d'avoir recours à des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant correspondante à l'établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif, c.à.d. l'étendue du palier de passivité. [9]

I.6 Utilisation de revêtement

Un revêtement a pour fonction principale d'isoler le métal de son environnement corrosif. Pour ce faire, il doit être continu, adhérent et inerte vis-à-vis de cet environnement. Ainsi, il est nécessaire de préparer soigneusement les surfaces à traiter en éliminant toute trace d'oxydation, de graisse ou de tout autre corps étranger, afin que le revêtement puisse pleinement jouer son rôle de barrière au passage des électrons. [7]

I.6.1 Les revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont communément utilisés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, et peuvent également être appliqués sur le cuivre et le laiton. En plus de leur effet anticorrosion, ils ont souvent une fonction décorative. [8]

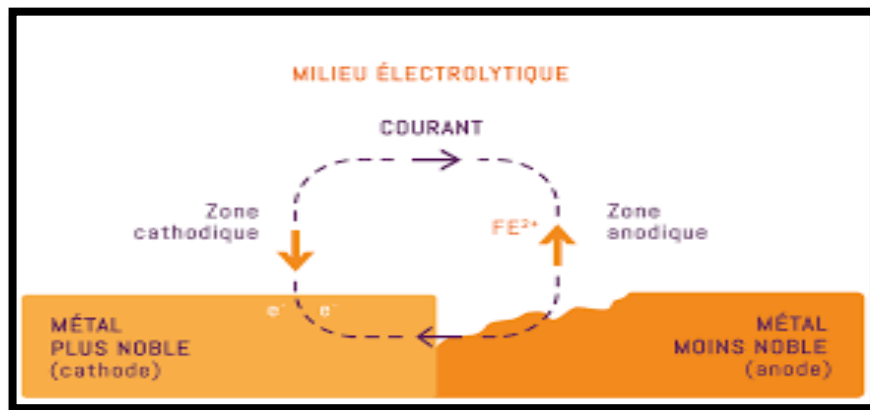


Fig I.4 : revêtement métallique

I.6.1.1 Les revêtements cathodiques

Le métal protégé est moins noble que le revêtement. C'est le cas par exemple d'un revêtement de zinc sur le processus de revêtement du cuivre avec du zinc illustre bien ce concept. Lorsque le cuivre (moins noble) est exposé au zinc (plus noble) dans la composition du revêtement cathodique, une réaction se produit où le zinc est corrodé à la place du cuivre. Cela signifie que le zinc protège le cuivre de la corrosion en tant que métal plus susceptible de se corroder, ce qui prolonge la durée de vie du cuivre tout en préservant sa beauté et sa fonctionnalité. [8]

I.6.1.2 Les revêtements anodiques

Dans la situation anodique, lorsque le cuivre est revêtu de zinc ou de cadmium dans une configuration d'anode, c'est le zinc ou le cadmium qui est corrodé à la place du cuivre. Cela signifie que le cuivre, protégeant ainsi ce dernier de la corrosion, prolongeant sa durée de vie et préservant sa beauté et sa fonctionnalité. [8]

Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques :

I.6.2 Technique de revêtement de métallique

I.6.2.1 Dépôts électrolytiques

La métallisation électrolytique consiste à déposer des métaux à partir d'une solution contenant des ions métalliques, des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques pour améliorer les propriétés du revêtement telles que la brillance, la dureté et l'adhérence. La vitesse de dépôt dépend de la densité du courant électrique dans la cellule électrolytique, où la pièce à revêtir agit comme cathode, tandis que l'anode peut être soit un métal soluble soit un matériau inerte, nécessitant dans ce dernier cas une régénération périodique de la solution. Cette méthode, largement utilisée, convient à une variété de métaux (Cuivre, Nickel, Chrome, Zinc, Cadmium, Étain, Or, Argent, Palladium, Platine, etc.) et peut être appliquée aussi bien sur de petites pièces que sur des surfaces continues telles que des feuilles métalliques. Cependant, elle exige une surface de pièce impeccable et parfois l'utilisation de sous-couches. [6].

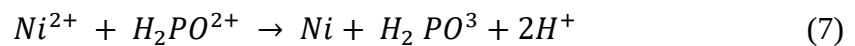
I.6.2.2 Les dépôts chimiques

Les dépôts chimiques, aussi appelés auto-catalytiques, consistent à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer soit avec la surface à revêtir, soit avec un autre élément proche de cette surface, afin d'induire une réaction chimique produisant un produit solide. Par exemple :

La réaction avec la surface du matériau à revêtir (dépôt de Cuivre sur le substrat) :



Le processus de réaction avec un autre corps, comme la réduction des ions Ni^{2+} avec l'ion hypophosphite, suit l'équation suivante :



L'augmentation de la température, souvent élevée, facilite la diffusion et garantit une adhérence optimale du revêtement, bien qu'elle puisse parfois entraîner une porosité indésirable. Une grande variété de matériaux, notamment des métaux, des alliages et des composés intermétalliques tels que les carbures, les borures et les oxydes, peuvent être déposés sur divers substrats avec des épaisseurs considérables. Des procédés tels que la chromisation, l'aluminisation ou la calorisation, la siliciuration, la boruration, etc., sont couramment utilisés

pour réaliser ces revêtements, et ils jouent un rôle majeur dans l'industrie de la microélectronique. [6]

I.6.2.3 Les dépôts en phase vapeur

Les dépôts en phase vapeur de métal ou de composés réfractaires tels que les carbures, les nitrures ou les borures peuvent être réalisés soit par voie physique, PVD (Physique Vapeur Déposait), soit par voie chimique, CVD (Chemical Vapeur Déposait). Parmi les méthodes de dépôt PVD, la pulvérisation cathodique est la plus importante: les atomes du matériau à déposer sont éjectés d'une cible par un bombardement de particules, comme des ions argon par exemple. Le taux de dépôt est lent (de 3 à 30 nm/min), mais on obtient une bonne adhérence et une bonne couverture. [6]

I.6.2.4 Les dépôts par immersion:

Consistent à plonger le métal à revêtir dans un Bain fondu du métal de revêtement, permettant ainsi de recouvrir l'acier de zinc (galvanisation) ou d'autres métaux à bas point de fusion comme l'étain, le plomb ou l'aluminium. L'épaisseur du dépôt dépend généralement de la durée d'immersion, et la température favorise la création d'une zone d'inter diffusion à l'interface revêtement-substrat, Assurant ainsi une bonne adhérence. [6]

I.6.2.5 Dépôts par projection (métallisation à chaud)

Le matériau, qu'il soit sous forme de poudre, de fil ou de cordon, est fondu au chalumeau ou à l'arc puis projeté sous forme de fines gouttelettes sur le substrat à l'aide d'un pistolet, où il se solidifie rapidement. Cette méthode permet d'obtenir rapidement des couches épaisses, allant de quelques dizaines de micromètres à quelques millimètres, mais souvent poreuses. De plus, les pertes dues à la pulvérisation peuvent être importantes.

Cette méthode est relativement simple et peut être utilisée pour projeter une variété de métaux tels que le zinc, l'aluminium, le plomb, le cuivre et même des alliages tels que l'acier inoxydable. [6]

Chapitre II :

Méthodologie expérimentale et méthodes d'analyse

III.1 Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous décrivons en détail le dispositif expérimental pour l'électrodéposition, ainsi que les matériaux de départ utilisés pour produire les dépôts de Zn-Pb et de Zn-Pb-Cd. La procédure expérimentale est minutieusement expliquée, incluant la composition des bains utilisés et les conditions opératoires. Les échantillons de cuivre revêtus sont analysés à l'aide de différentes techniques structurales afin de mieux comprendre l'impact des différents dépôts élaborés.

III.2 Les produits chimiques

- **Sulfate de Zinc hydraté :**

- ✓ Formule : $(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$
- ✓ Densité : 3,54 g /mol.
- ✓ Masse molaire : 287,54 g /mol.
- ✓ Point d'ébullition : 740°C
- ✓ C'est la source principale d'ions Zn^{+2} qui favorise la dissolution anodique par réduction de la polarisation anodique par réduction de la polarisation anodique plaque de zinc.



Fig III.1: sulfat de zinc .

- **Citrate de sodium :**

- ✓ Formule : $(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$.
- ✓ Densité : $1,7\text{g}/\text{cm}^3$.
- ✓ Masse molaire : $258,06\text{g}/\text{mol}$.
- ✓ Point de fusion : 300°C



Fig III.2: Citrate de sodium

- **Sulfate de Plomb**

- ✓ Formule : PbSO_4
- ✓ Masse molaire : $203.32\text{g}/\text{mol}$
- ✓ Point de fusion : 1087°C



Fig III.3: sulfat de plomb

- **Acide borique :**

- ✓ Formule : H_3BO_3 .
- ✓ Densité : 1.44 g/cm^3
- ✓ Masse molaire : 61.83 g/mol .
- ✓ Point de fusion : 170.9°C
- ✓ Point d'ébullition : 300°C
- ✓ Il agit en régulant le PH dans le film cathodique.
- ✓ Il évite la précipitation d'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})$



Fig III.4: Acide borique

- **Sulfate de sodium :**

- ✓ Formule : Na_2SO_4
- ✓ Densité :
- ✓ Masse molaire : 142.042 g/mol .
- ✓ Point de fusion : 884°C
- ✓ On ajoute le sel neutre pour améliorer la conductivité du bain



Fig III.5:Sulfat de sodium.

- **Sulfate de cadmium :**

- ✓ Formule : CdSO_4
- ✓ Masse molaire : 208.474 g/mol.
- ✓ Point de fusion : 1000°C



Fig III.6:sulfat de cadmium.

- **Chlorure de sodium :**

- ✓ Formule : NaCl
- ✓ Densité : 2.17 g /cm³
- ✓ Masse molaire : 58.443 g/mol.
- ✓ Point de fusion : 801°C
- ✓ Point d'ébullition : 1465°C



Fig III.7:Chlorure de sodium.

III.3 Matériels utilisés

- ✓ Agitateur mécanique avec leur barreau aimanté (JAB TECH).
- ✓ Générateur de courant continu.
- ✓ Balance électronique.
- ✓ Thermomètre.
- ✓ Les supports.
- ✓ Les bûches 250ml.

III.4 Matériaux

III.4.1 Cathode (Substrat en cuivre)

Le cuivre se présente sous forme de métal.

Comme substrat, nous avons des feuilles de cuivre de forme cylindrique.

III.4.2 Anode (plaque de zinc)

Nous avons employé deux plaques rectangulaires de zinc (Zn) comme anodes pour enrichir le bain en ions Zn^{+2}

III.5 Procédure expérimentale

Les étapes précédant le dépôt des couches de Zn-Pb-Cd sur le substrat en cuivre impliquent des traitements de surface pour garantir des pièces adaptées à l'électrodéposition. Le bain contenant les différentes espèces chimiques est agité pendant 24 heures afin d'assurer une bonne dispersion des particules lors de l'électrodéposition. Les opérations de traitement se déroulent comme suit :

Décapage chimique :

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

Rinçage :

Après le décapage chimique, les échantillons ont été immédiatement rincés à l'eau distillée et à l'acétone.



Fig III. 8: substrat dans solution NaCl.

Bain électrolytique :

Les bains obtenus sont soumis à l'agitation pendant (24h) pour obtenir une bonne dispersion .les conditions opératoires optimales sont un PH=5, $T=30^{\circ}$.et $t=30\text{min}$.

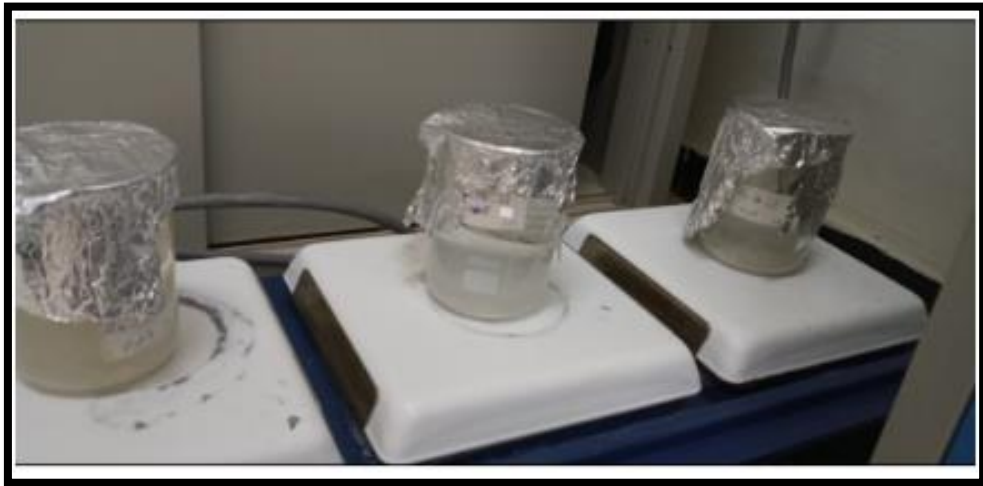


Fig III.9: les bains sont agité.

- **Bain de Zn-Pb**

Le tableau suivant récapitule la composition et utilisées pour dépôts zinc et plomb

Compositions	Concentration (g /l)	Concentration (mol/l)
ZnSO₄.7H₂O	14.375	0.022
H₃BO₃	2.325	0.0094
Na₂SO₄	14.2	0.024
Na₃C₆H₅O₇.2H₂O	14.2	0.0137
PbSO₄	3.79	0.05

- **Bain de Zn-Pb-Cd(0.008)**

Compositions	Concentration (g /l)	Concentration (mol/l)
ZnSO₄.7H₂O	14.375	0.022
H₃BO₃	2.325	0.0094
Na₂SO₄	14.2	0.024
Na₃C₆H₅O₇.2H₂O	14.2	0.0137
PbSO₄	3.79	0.05
CdSO₄	0.41	0.008

- **Bain de Zn-Pb-Cd (0.01) :**

Compositions	Concentration (g /l)	Concentration (mol/l)
ZnSO₄.7H₂O	14.375	0.022
H₃BO₃	2.325	0.0094
Na₂SO₄	14.2	0.024
Na₃C₆H₅O₇.2H₂O	14.2	0.0137
PbSO₄	3.79	0.05
CdSO₄	0.52	0.01

III.6 Dispositif expérimental

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

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 30A/dm^2 , un pH environ 5 et une température d'environ de 30°C [11]

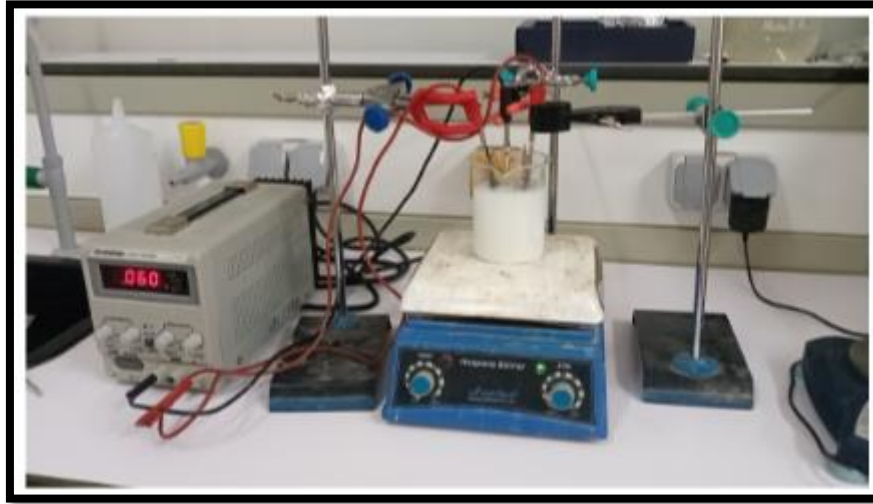


Fig III.10: situation la méthode de Revêtement

III.7 Caractérisation des dépôts

Une fois les dépôts ont été réalisés, on passe à caractérisation de la qualité des revêtements obtenus, ces investigations sont basées sur :

- La morphologie par électronique à balayage (MEB)
- Etude électrochimique

III.7.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage donne des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des particules), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), les différences de composition, l'orientation cristalline et la présence des défauts. Cette technique nous permet aussi de déterminer l'épaisseur de nos couches en exploitant les images de la coupe perpendiculaire de la couche mince [13]

Son principe est basé sur l'interaction électron-matière où l'échantillon est bombardé porté à une tension élevée (quelques dizaines de K V) . La présentation schématique du principe est illustrée sur la figure

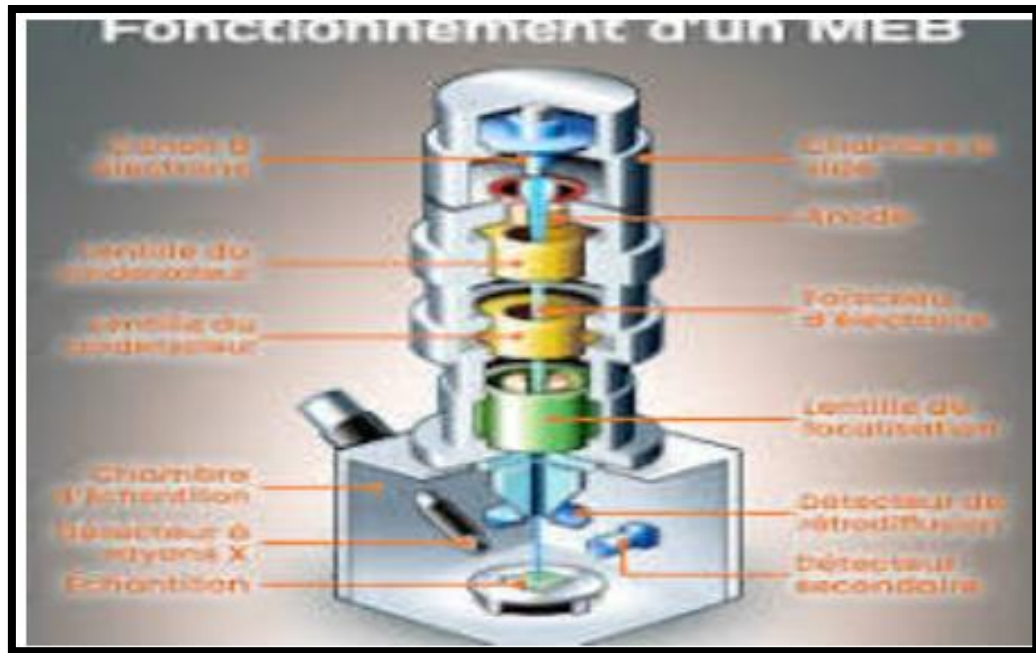


Figure III.11:schématique du Microscope Electronique à Balayage

III.8 Résultats et discussions :

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

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

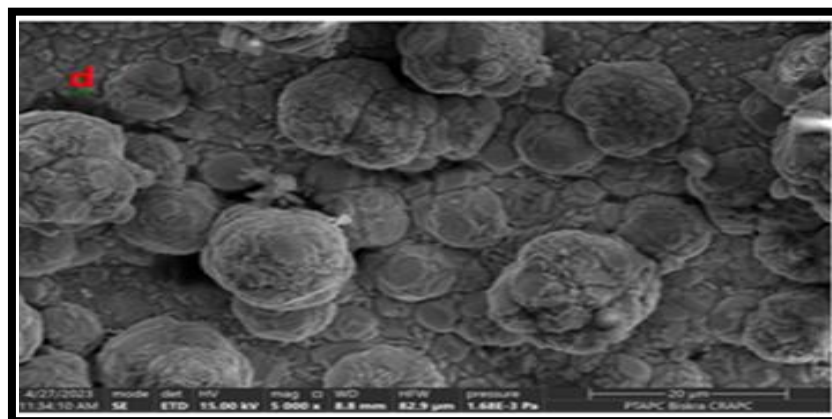
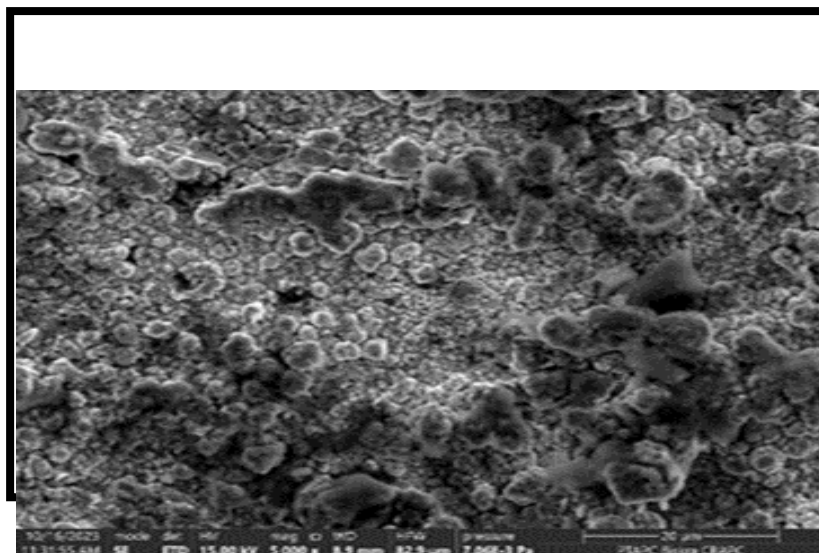
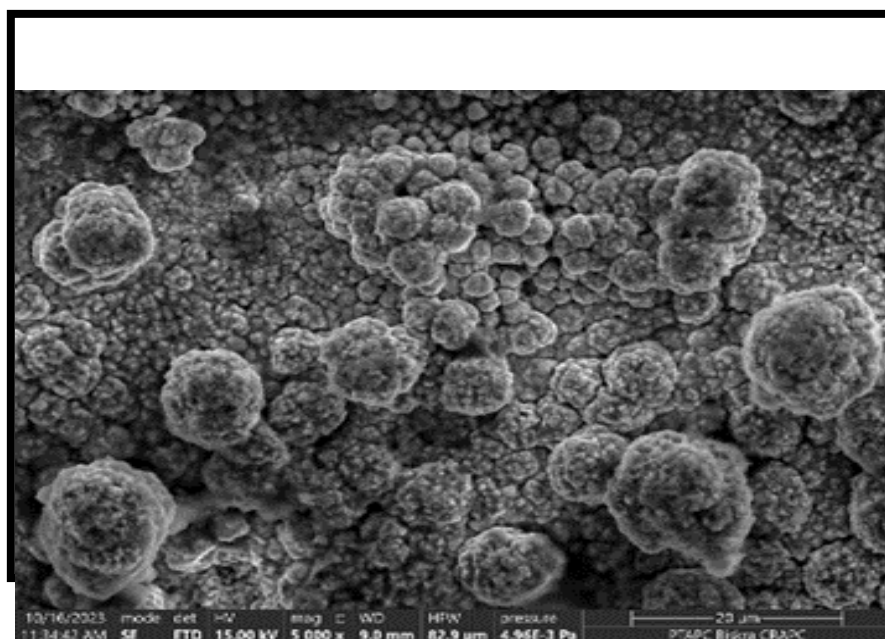


Figure 12 : Micrographies MEB du dépôt de **Zn-Pb** ([Pb]= 0.05 mol/l)Figure 13 : Micrographies MEB du dépôt de **Zn-Pb-Cd** ([Cd]= 0.008 mol/l)Figure 14 : Micrographies MEB du dépôt de **Zn-Pb-Cd** ([Cd]= 0.01 mol/l)

Des micrographies électroniques à balayage des dépôts électrolytiques obtenus à partir des bains de revêtements en alliage de sulfate de Zn – Pb-Cd sont présentées sur la figure 2. Montre un dépôt à gros grains avec une taille de cristal non uniforme. Ce dépôt de Zn – Pb-Cd est nettement plus poreux, présente également une couleur gris clair qui apparaît bien répartie.

Certaines particules ont poussé (ou se sont réunies) pour former de gros choux-fleurs « jusqu'à un chou-fleur à grains plus grossiers ».

CONCLUSION :

L'électrodéposition est une technique largement acceptée dans le domaine de la protection des matériaux métalliques contre la corrosion en raison de ses caractéristiques intéressantes telles que sa facilité d'exécution, son efficacité élevée et son économie.

Le travail que nous avons réalisé représente une contribution scientifique dédiée à l'étude expérimentale des revêtements composites Zn-Pb. L'objectif principal était d'étudier l'impact des concentrations variables de manganèse sur les propriétés des revêtements. Les revêtements Zn-Pb préparés par électrodéposition sur des substrats en cuivre ont été examinés à l'aide de différentes techniques, notamment la polarisation potentiodynamique, pour évaluer leur comportement électrochimique.

Nous avons constaté que :

- L'analyse potentiodynamique, basée sur les courbes de polarisation, a montré que les valeurs de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent, tandis que 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 la solution électrolytique MEB.

Référence

- [1] ZABI. Houcine. " *L'effet de concentration de Pb sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Zn-Pb*". Université de Biskra, 2018.
- [2] SLIMANI Lina, KHENTIT Khaoula. "ETUDE DE L'INFLUENCE DES SUBSTANCES ORGANIQUES SUR L'ELECTRODEPOSITION DE ZINC." (2022).
- [3] ZAROOUR, Madjeda. *Elaboration et caractérisation des dépôts composites Cu/WC électrodéposés*. Diss.
- [4] Djebbar, Tassadit ,« Elaboration électrochimique d'un revêtement en CuZn pour la protection de l'acier et son comportement à la corrosion » MEMOIRE MASTER. UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI, 19 Septembre 2013. TIZI-OUZOU.
- [5]: A.BENHAIZIA,(Étude de l'effet de concentration de Mn sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Zn-Mn), Mémoire de Master,université de Med khider-biskra,2017
- [6]: L. LAVIGNE,(Évaluation d'essais de corrosion réalisée en laboratoire dans un épurateur humide), Mémoire de Magister, université de Québec (canada),1991.
- [7]: A.MOKKAOUI , "Élaboration et Caractérisatiob des Revêtements de Nickel Déposés Par Voie Electrochimique", Mémoire de master, Université de Med Khider-biskra,2013.

ملخص

بشكل كبير بالتركيزات النسبية لأيونات Zn-Pb-Cd تهدف هذه الدراسة الى معرفة تأثير الترسيب الكهربائي لسبيكة ضروري للحصول على سبيكة ذات Cd و Pb و Zn المعادن في المحلول الإلكتروليتي. إن التوازن الأمثل بين خصائص ميكانيكية جيدة، ومقاومة للتآكل، والتصاق جيد. هناك حاجة إلى دراسات إضافية لتحسين شروط الترسيب وفهم التفاعلات بين المكونات المختلفة للسبيكة بشكل أفضل.

Résumé

Cette étude vise à déterminer l'effet du dépôt électrolytique de l'alliage Zn-Pb-Cd, influencé de manière significative par les concentrations relatives des ions métalliques dans la solution électrolytique. Un équilibre optimal entre Zn, Pb et Cd est crucial pour obtenir un alliage avec de bonnes propriétés mécaniques, une résistance à la corrosion et une bonne adhérence. Des études supplémentaires sont nécessaires pour affiner les conditions de dépôt et mieux comprendre les interactions entre les différents composants de l'alliage.

Summary

This study aims to determine the effect of the electroplating of the Zn-Pb-Cd alloy significantly influenced by the relative concentrations of metal ions in the electrolyte solution. An optimal balance between Zn, Pb, and Cd is crucial to obtaining an alloy with good mechanical properties, corrosion resistance, and good adhesion. Additional studies are needed to refine the deposition conditions and better understand the interactions between the different components of the alloy