



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques
Filière : sciences génie de l'environnement
Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Bessaoudi Ibtissam

Le : samedi 6 juillet 2019

L'effet de densité de courant sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Zn-Mn.

Jury :

Dr. Hamdi Ines	MCA	Université de Biskra	Président
Dr. Diafi Malika	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr. Almi Zineb	MCB	Université de Biskra	Examineur

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۴۳۸

Remerciements

*Nos remerciements vont premièrement à **ALLAH** tout puisant pour la volonté, la santé, et la patience, qu'il nous a données durant toutes ces années d'étude.*

*Nous exprimons nos profondes gratitudees à **NOS PARENTS** pour leur encouragements, leur soutien et pour les sacrifices qu'ils ont enduré.*

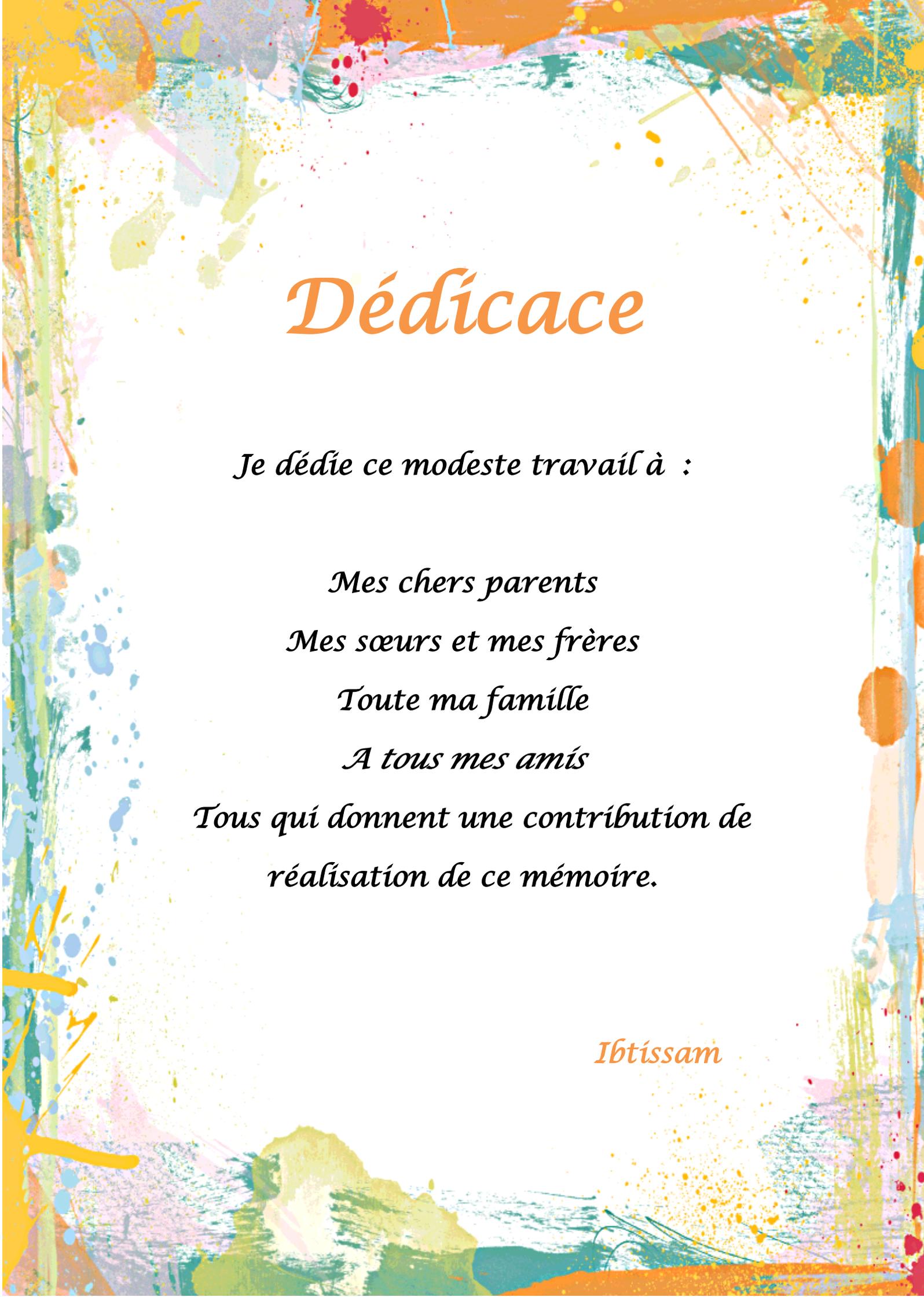
*Le grand merci à notre encadreur **DR DIAFI MALIKA** enseignante à l'université de biskra département de chimie industrielle, pour le suivi sérieux, l'encouragement et ses conseil fructueux, sa disponibilité et surtout de nous avant toujours accordé ma estimé et ma confiance.*

*Je tiens remercie à **M^{me} HAMDI INES** d'avoir accepté de président le jury de la soutenance.*

*Je témoigne également ma reconnaissance à **M^{me} ALMI ZINEB**, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

J'adresse mes sincères remerciements à tous les enseignants de la faculté des sciences et de la technologie de l'université de biskra et tous mes enseignants durant les années des études.





Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents

Mes sœurs et mes frères

Toute ma famille

A tous mes amis

*Tous qui donnent une contribution de
réalisation de ce mémoire.*

Ibtissam

Sommaire

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I : généralités sur la corrosion

I.1. Introduction 2

I.2. Définition 2

I.3. Processus de corrosion 2

I.3.1. Processus chimique 2

I.3.2. Processus biochimique 3

I.3.3. Processus électrochimique 3

I.4. Types de corrosion électrochimique 3

I.4.1. Corrosion uniforme 3

I.4.2. Corrosion galvanique 4

I.4.3. Corrosion caverneuse 5

I.4.4. Corrosion par piqûre 5

I.4.5. Corrosion sélective 6

I.5. Potentiel de corrosion 7

I.6. Moyens de protection contre la corrosion 7

I.6.1. Protection par revêtements 7

I.6.1.1. Revêtements métalliques 7

A. Revêtements cathodique(ou noble) 8

B. Revêtements anodique(ou sacrificiels) 8

I.6.1.2. Revêtements non métalliques 9

A. Revêtements organique 9

B. Revêtements inorganique 9

Chapitre II : préparation de surface et procédé d'électrodéposition

II.1.	Introduction.....	10
II.2.	Préparation de surface.....	10
II.2.1.	Définition.....	10
II.2.2.	Polissage.....	10
II.2.2.1.	Polissage mécanique.....	10
II.2.2.2.	Polissage électrolytique.....	11
II.2.2.3.	Polissage chimique.....	11
II.2.3.	Nettoyage des surfaces.....	11
II.2.3.1.	Dégraissage.....	11
A.	Dégraissage chimique.....	11
B.	Dégraissage électrolytique.....	12
II.2.3.2.	Décapage.....	12
A.	Décapage mécanique.....	12
B.	Décapage ionique.....	12
C.	Décapage.....	13
II.2.4.	Lavage, rinçage.....	13
II.3.	Procédé d'électrodéposition.....	13
II.3.1.	Principe d'électrodéposition.....	13
II.3.2.	Mécanisme d'électrodéposition.....	14
II.3.2.1.	Transfert de masse.....	14
II.3.2.2.	Transfert de charge.....	15
II.3.3.	Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition.....	15
II.3.3.1.	Nature du métal à déposer.....	15
II.3.3.2.	Nature du substrat.....	15
II.3.3.3.	Concentration de l'électrolyte.....	16
II.3.3.4.	pH de la solution.....	16
II.3.3.5.	Température.....	16
II.3.3.6.	Agitation.....	16
II.3.3.7.	Densité de courant.....	17
II.3.3.8.	Conductibilité e l'électrolyte.....	17
II.4.	Les applications pratiques d'électrodéposition.....	18

Chapitre III : Elaboration, caractérisation, résultats et discussions

III.1.	Introduction.....	20
III.2.	Elaboration des dépôts.....	20
III.2.1.	Les produits chimiques.....	20
III.2.2.	Matériels utilisés.....	22
III.2.3.	Matériaux.....	24
III.2.3.1.	Substrat utilisé.....	24
III.2.3.2.	Plaques de zinc.....	24
III.2.4.	Procédure expérimentale.....	25
III.2.5.	Préparation des échantillons.....	25
III.2.5.1.	Polissage.....	25
III.2.5.2.	Dégraissage électrolytique.....	26
III.2.5.3.	Décapage chimique.....	27
III.2.5.4.	Rinçage.....	27
III.2.6.	Bain électrolytique.....	27
III.2.6.1.	Bain de Zn-Mn.....	27
III.3.	Caractérisation des dépôts.....	31
III.3.1.	Diffraction des rayons X (DRX).....	31
III.3.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	33
III.4.	Résultats et discussion.....	34
III.4.1.	L'analyse par diffraction des rayons X.....	34
III.4.2.	Méthode microscopie électronique à balayage (MEB).....	37
	Conclusion générale	39

Référence bibliographique

Résumé

ملخص

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur la corrosion

Figure I.1	Corrosion Uniform.	4
Figure I.2	Corrosion galvanique.	4
Figure I.3	Corrosion caverneuse.	5
Figure I.4	Corrosion par piqûre de l'aluminium.	5
Figure I.5	Corrosion sélective.	6
Figure I.6	Revêtements cathodique (cas du nickel sur fer).	8
Figure I.7	Revêtements anodique (cas du zinc sur fer).	8

Chapitre II : Préparation de surface et procédé d'électrodéposition

Figure II.1	Equipements agricoles et accessoires e jardinage.	18
Figure II.2	Appareils ménagers, Chauffage, ventilation.	18
Figure II.3	Pièces automobiles panneaux de circuits.	19
Figure II.4	Boucles d'attaches et les bijoux.	19

Chapitre III : Elaboration, caractérisation, résultats et discussions

Figure III.1	Sulfate de zinc.	20
Figure III.2	Sulfate de manganèse.	20
Figure III.3	Citrate de sodium.	21
Figure III.4	Acide borique.	21
Figure III.5	Hydroxyde de sodium.	21
Figure III.6	Sulfate de sodium.	22

Figure III.7	Générateur de courante.	22
Figure III.8	pH-Mètre.	23
Figure III.9	Agitateur mécanique.	23
Figure III.10	Balance électronique.	23
Figure III.11	Thermomètre.	24
Figure III.12	Substrat de cuivre.	24
Figure III.13	Plaques de zinc.	25
Figure III.14	Photos de papier abrasif.	25
Figure III.15	Schéma de montage de dégraissage électrolytique.	26
Figure III.16	Schéma de montage de décapage chimique.	27
Figure III.17	Schéma de montage d'électrodéposition.	29
Figure III.18	Les étapes d'obtention des revêtements de zinc.	30
Figure III.19	Diffraction par le rayon X.	31
Figure III.20	Schéma représentent le principe de la diffraction des rayons X par le plan réticulaires d'indice h, k et l.	32
Figure III.21	Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre rasant de rayons X.	32
Figure III.22	Microscopie électronique à balayage (MEB).	33
Figure III.23	Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.	34
Figure III.24	Spectres de diffraction des rayons X des dépôts composites Zn-Mn en différentes densité de courant : (a) 1 A/dm ² , (b) 3 A/dm ² , (c) 5 A/dm ² .	36
Figure III.25	Caractérisations morphologique des revêtements de Zn-Mn en différentes densité de courant : (a) 1 A/dm ² , (b) 3 A/dm ² , (c)5 A/dm ² .	38

Liste des tableaux

Chapitre I : généralités sur la corrosion

Tableau I.1	Types de revêtements.	7
--------------------	-----------------------	---

Chapitre III : Elaboration, caractérisation, résultats et discussions

Tableau III.1	Composition du bain de Zn-Mn .	28
----------------------	--------------------------------	----

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état original d'oxyde, carbonate, plus stable par rapport au milieu considéré, et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés. Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable, étant donnée l'utilisation de plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne [1].

La protection contre la corrosion consiste en plusieurs actions, à savoir : le choix judicieux des matériaux, la forme adaptée des pièces, l'ajout d'inhibiteurs aux circuits, l'utilisation de revêtements, la protection électrochimique, etc. [2].

Le cuivre est l'un des matériaux les plus caractéristiques mécaniques et physicochimiques, mais qui malheureusement vu réactivité avec le milieu extérieur se détériore rapidement par attaque corrosive du milieu s'il n'est pas protégé. Son utilisation est surtout dictée par des raisons économiques [3].

Ces dernières années, l'électrodéposition est de plus en plus utilisée car elle présente certains avantages. Elle est plus économique de point de vue matériaux et équipement. Elle est aussi simple à utiliser et permet de réaliser de grandes surfaces de formes géométriques complexes. C'est aussi une technique adaptable à l'industrie. L'électrodéposition des métaux sur différents substrats a été largement étudiée [4].

L'objectif de notre travail est la caractérisation des dépôts composites Zinc-manganèse, sur un substrat en cuivre. Ces dépôts sont obtenus en utilisant un bain de sulfate, dans lequel ont été introduites en suspension les ($\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) avec différentes densité du courant (1,3 et 5 A/dm^2). La technique DRX a été utilisé pour la structure d'analyse, et la méthode microscopie électronique à balayage (MEB).

Ce travail est subdivisé en trois chapitres : Le premier chapitre est une étude bibliographique concernant la généralité sur la corrosion et les moyens de protection. Le deuxième chapitre est divisé en deux parties : dans la première, nous avons décrit les principales étapes de la préparation d'une surface. La seconde est réservée à une étude sur l'électrodéposition des métaux et leur principe général, Pour le troisième chapitre une synthèse des couches sera élaborée ainsi que les différents résultats obtenus.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

Chapitre I :
Généralités sur la corrosion

I.1. Introduction

L'importance considérable de la corrosion dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle) n'est plus à démontrer. En effet, ce phénomène touche pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes au plus petites : production de l'énergie, construction, transport, secteur médical, l'électronique, etc. Dans les pays industrialisés les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans le coût économique (gaspillage de matière première, énergie et temps) mais également dans les accidents que peut provoquer (sécurité public en jeu) ainsi que le mauvais impact sur l'environnement [5].

Dans ce chapitre, on va rappeler certaines notions de base sur la corrosion des métaux, et les moyennes de protection.

I.2. Définition

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer. En effet, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés (physicochimiques, mécaniques, etc.) par interaction chimique avec le milieu environnant.

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible car il détruit le matériau et réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Mais d'un autre point de vue la corrosion est un phénomène bien venu, voir souhaité, car elle détruit et élimine un nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion (anodisation de l'aluminium, polissage électrochimique, etc.)[5].

I.3. Processus de corrosion

Les phénomènes de la corrosion sont régis par des réactions hétérogènes ayant lieu à la surface de séparation métal-milieu ambiant. D'après leurs caractères physico chimiques, les processus de corrosion peuvent être chimiques, biochimiques ou électrochimique [6].

I.3.1. Processus chimique

Un tel processus se fait principalement sans échange d'électrons. Mais le plus souvent, les réactions chimiques font intervenir des échanges d'électrons. De ce fait, il est très difficile de distinguer une corrosion chimique d'une corrosion électrochimique.

Cependant, les spécialistes considèrent certains cas de corrosion tels que l'attaque d'un métal par des solutions nom aqueuses est aussi considère comme corrosion chimique [6].

I.3.2. Processus biochimique

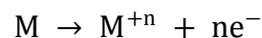
Il est généralement spécifique les matériaux entrés tels que les canalisations. Il se résume dans l'attaque de telles structures par certains types de bactéries. Ces dernières utilisent quelques éléments chimiques se trouvant dans le matériau pour leurs transformations métaboliques où secrètent des produits chimiques, de nature agressive et qui attaquent les zones du voisinage [6].

I.3.3. Processus électrochimique

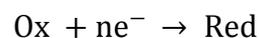
La corrosion d'un matériau métallique entraîne le passage partiel ou total de celui-ci sous forme d'ions. Deux réactions distinctes interviennent alors sur le métal qui constitue ainsi l'électrode avec des sites anodiques et des sites cathodiques.

Les équilibres électrochimiques à l'interface métal/solution où se produisent les transferts d'électrons sont :

La réaction anodique ou réaction d'oxydation :



Et la réaction cathodique ou réaction de réduction :



Ces réactions d'oxydoréduction engendrent un courant anodique d'intensité I_a correspondant à l'oxydation du métal et un courant cathodique, d'intensité I_c correspondant à la réduction de l'espèce en solution. À l'équilibre, ces deux intensités de courant sont égales en valeur absolue ($I_a = I_c$), il s'agit de la corrosion naturelle [6].

I.4. Types de corrosion électrochimique**I.4.1. Corrosion uniforme**

La corrosion généralisée ou uniforme est une corrosion progressant approximativement à la même vitesse sur la totalité de la surface d'un métal donné en contact avec un milieu environnant corrosif. C'est la forme de corrosion la plus simple [5].



Figure I.1:Corrosion Uniform [5].

I.4.2. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique ou bimétallique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur. Ce contact conduit à la formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux ou alliage. Le métal le moins résistant, moins noble, se dégrade et sa dégradation s'intensifie avec le temps [5].



Figure I.2 : Corrosion galvanique [5].

I.4.3. Corrosion caverneuse

En général, la corrosion caverneuse résulte de l'hétérogénéité des propriétés physiques ou chimiques du milieu corrosif, ce qui conduit à la formation d'une couple et par conséquent à la formation d'une pile : le cas le plus fréquent de ce type est celui de la corrosion par aération différentielle [7].



Figure I.3 : Corrosion caverneuse [5].

I.4.4. Corrosion par piqûre

C'est une forme de corrosion qui se produit par certains anions, notamment les ions chlorures, sur les métaux dit « passivables » (aluminium, chrome, cobalt, cuivre, acier inoxydable, acier dans le béton, etc.) qui sont protégés par un film d'oxyde passif.

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse, l'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. L'installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de la structure apparaisse [5].

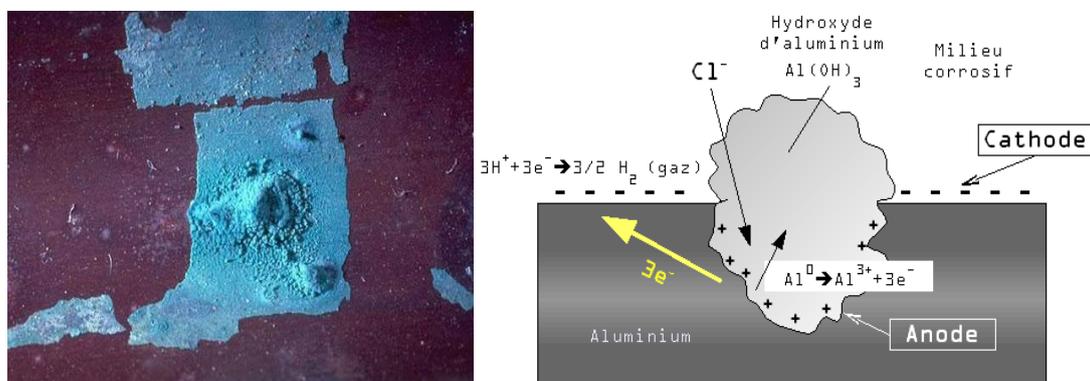


Figure I.4 : Corrosion par piqûre de l'aluminium [5].

I.4.5. Corrosion sélective

Avec certains alliages exposés à des ambiances agressives, un des constituants peut subir une attaque préférentielle. L'attaque peut être localisée et conduite à des perforations, ou répartie uniformément et aboutit à une chute des caractéristiques mécaniques. Dans le second cas les dégradations peuvent échapper à l'observation visuelle, la pièce conservant sa forme et son état de surface initial.

Les différents cas de corrosion sélective sont classés suivant la nature des alliages considérés :

- délignification des laitons, corrosion sélective du zinc (ou corrosion de l'alliage puis redéposition du cuivre). le laiton prend la teinte rouge du cuivre.
- Graphitisation des fontes : corrosion du fer, le graphite n'étant pas attaqué. Avec les fontes à graphite lamellaire, l'attaque progresse en profondeur sans dégradation visible à l'œil nu [6].



Figure I.5: Corrosion sélective [5].

I.5. Potentiel de corrosion

C'est le potentiel mixte pris par un métal plongeant dans un électrolyte qui est le milieu corrosif. C'est une grandeur cinétique qui dépend de l'élément métallique, mais aussi des paramètres du milieu corrosif. On peut accéder à sa valeur par la loi de Butler-Volmer ou sous certaines conditions par la loi de Tafel appliquée au système métal – électrolytique [8].

I.6. Moyens de protection contre la corrosion

I.6.1. Protection par revêtements

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant les revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques (Tableau I.1) [3].

Tableau I.1: Types de revêtements.

revêtements métalliques	revêtements non métalliques	
	organique	inorganique
- Chrome	- Peintures	- Couches de conversion
- Aluminium	- Vernis	- Couches étrangères au substrat
- Plomb	- Laques	
- Etain	- Résine	
- Cadmium	- Graisses	
- Cuivre	- Cires	
- Nickel		
- Argent		
- Or		

I.6.1.1. Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leur effet anti-corrosion, remplissent souvent une fonction décorative comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome [9].

A. Revêtements cathodique(ou noble)

Le métal à protéger est moins noble que le revêtement. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile qui se forme peut conduire à la perforation rapide du métal de base, celui-ci corrode localement et joue un rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut [9].

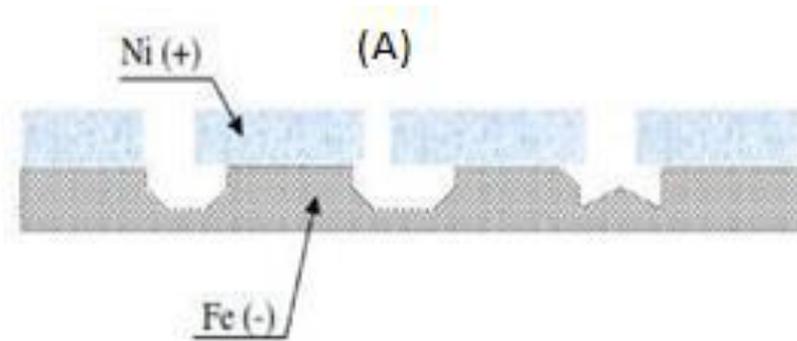


Figure I.6: Revêtements cathodique (cas du nickel sur fer) [9].

B. Revêtements anodique(ou sacrificiels)

Le substrat est plus noble que le revêtement. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). Le phénomène s'inverse, le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat cathode reste protégé. Dans ce cas, la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur ce qui implique très souvent l'augmentation de l'épaisseur du revêtement [9].

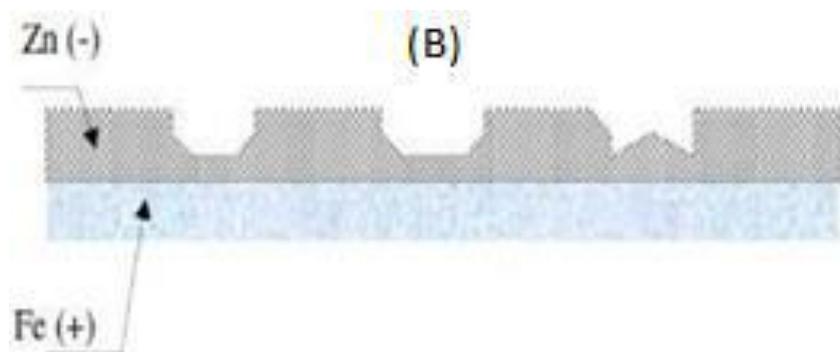


Figure I.7: Revêtements anodique (cas du zinc sur fer) [9].

I.6.1.2. Revêtements non métalliques**A. Revêtements organique**

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le métal et le milieu électrolytique. Ils sont classés en trois familles :

- Les revêtements en bitume (protection des structures enterrées),
- Les revêtements polymériques,
- Les peintures et vernis [8].

B. Revêtements inorganique

Parmi les revêtements inorganiques ; on distingue deux types :

- les couches de conversion,
- les couches étrangères au substrat.

Les couches de conversion sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi. Elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. Les couches étrangères au substrat sont, en revanche, fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas une réaction du substrat, tels les procédés PVD et CVD ou l'émaillage. La composition des couches est alors indépendante de celle de substrat [10].

Chapitre II :
Préparation de surface et
procédé d'électrodéposition

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les étapes de préparation de surface (polissage, dégraissage, décapage,...etc.), une généralité sur le procédé d'électrodéposition (principe d'électrodéposition, influence des différents facteurs sur l'électrodéposition, ...). Enfin en donnera les domaines d'application.

II.2. Préparation de surface

II.2.1. 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 :

- Protection contre la corrosion ;
- Décoration (coloration, dépôt brillant, etc.) ;
- Techniques (phosphatation) ;
- Mécaniques (chromage dur, nickelage chimique) [9].

II.2.2. Polissage

II.2.2.1. Polissage mécanique

Le polissage est un usinage de surface, au moyen papier d'abrasifs de plus en plus fins. Il consiste à polir les surfaces par la suppression des anfractuosités et des aspérités superficielles à l'aide des machines rotatives.

Les abrasifs sont collés sur des disques de bois ou de feutre animés d'un mouvement de rotation rapide, comme les meules .L'état de la surface à polir dépend de la dureté du métal et la qualité finale désirée.

Cette technique de préparation est indispensable pour des revêtements protecteurs durables [11].

II.2.2.2. Polissage électrolytique

L'échantillon à polir est placé en position d'anode dans un électrolyte qui permet une dissolution préférentielle des aspérités de la surface (région où la densité du courant est la plus importante) [11].

II.2.2.3. Polissage chimique

Le polissage chimique est en fait une attaque chimique contrôlée de la surface par une solution dont la composition dépend du matériau à polir (par exemple, pour l'acier : solution aqueuse d'acier oxalique et d'eau oxygénée) [11].

II.2.3. Nettoyage des surfaces

II.2.3.1. 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 [12].

A. Dégraissage chimique

Il est très souvent utilisé, mais pour qu'il s'avère efficace, il doit être parfaitement adapté au matériau à dégraisser, car son rôle n'est pas uniquement de nettoyer la surface, mais aussi de la conditionner au traitement ultérieur.

Les produits dégraissant couramment utilisés peuvent être classés en deux catégories. D'une part, le dégraissant à base de solvants organiques (trichloréthylène, perchloréthylène, benzène,...) qui assurent un pré dégraissage de la surface par solubilisation des matières grasses, plus spécialement les huiles minérales non saponifiables. D'autre part, des solutions alcalines de pH 7 à 14 (soude, carbonate de soude ...) qui enlèvent la salissure (graisses animales saponifiables) suivant un processus plus complexe.

Le choix du dégraissant dépend essentiellement de la nature de la salissure et du matériau. Après un dégraissage, il faut éliminer tous les produits et ceux formés lors des réactions. Cette étape est très importante, car il n'est pas toujours facile d'éliminer ces produits comme par

exemple les composés colloïdaux hydrophiles. Aussi, les conséquences d'un mauvais dégraissage peuvent être plus catastrophiques que celles de la pollution initiale [9].

B. Dégraissage électrolytique

La différence principale avec le dégraissage chimique réside dans le fait que la solution aqueuse de dégraissage est utilisée comme électrolyte dans une cellule où les pièces à dégraisser sont placées soit en position d'anode, soit en position de cathode.

Au niveau de ces électrodes, il se produit un dégagement gazeux, oxygène à l'anode, hydrogène à la cathode.

Ces dégagement, générateurs d'une agitation locale, associés aux propriétés dégraissantes du bain, assure un excellent nettoyage de la surface et des microfissures sous-jacentes.

Cette technique donne de très bons résultats, cependant certains effets secondaires sont parfois néfastes (formation d'oxydes à l'anode, attaque du métal par la solution basique à la cathode, fragilisation du substrat par hydrogène, redéposition d'impuretés à partir de bain pollué).

Pour pallier ces inconvénients, il existe des systèmes qui permettent d'alterner périodiquement les polarités des pièces à dégraisser. Les principaux produits alcalins utilisés sont là encore, la soude caustique, les carbonates, les phosphates et divers silicates, etc. Le choix du bain, comme pour le décapage chimique, est lié à la nature du substrat à nettoyer [1].

II.2.3.2. Décapage

A. Décapage mécanique

Le but de cette opération est d'éliminer les couches chimiques, adhérentes à la surface telles que les oxydes, produits de corrosion revêtements de protection anciens...

Le décapage mécanique peut être réalisé de diverses façons : grattage, grenaille, microbillage, brossage, sablage,.... Ces opérations peuvent s'opérer à sec comme la grenaille ou par voie humide comme le sablage humide.

L'abrasif utilisé lors du grenailage peut être des plusieurs divers : grenailles métalliques, abrasif minéraux naturels (sable, silex), abrasif synthétiques (verre, nylon) [1].

B. Décapage ionique

Le principe de ce décapage est le même que celui du décapage mécanique de microbillage. Il s'effectue grâce à des ions de gaz rare, focalisés sous forme d'un faisceau qui balaie la surface à nettoyer. Ce type de décapage est le plus intéressant [1].

C. Décapage chimique

Le but de cette opération, comme la précédente, est d'éliminer les produits de surface indésirables (en particulier les oxydes). Dans le cas des aciers ordinaires, acier inoxydable, cuivre et alliage cuivreux, nickel, titane et leurs alliages. On utilise généralement une solution aqueuse acide (mélange d'acide sulfurique, chlorhydrique ...) pour enlever les couches organiques, les huiles ou les anciennes couches de peinture, il n'est guère possible d'utiliser des solutions acides, il est préférable d'utiliser alors, soit des solutions aqueuses alcalines, soit des solvants organiques. Parfois, le décapage chimique est effectué par voie électrolytique.

L'électrolyte est soit une solution acide (sulfurique et / ou nitrique), soit une solution neutre (sulfate de sodium par exemple), la pièce à décaper constitue alors l'anode de la cellule d'électrolyse. Les pointes en relief sont dissoutes préférentiellement. Il est nécessaire de faire suivre ce décapage chimique d'un excellent rinçage afin d'éliminer toutes traces de produit corrosif [1].

II.2.4. Lavage, rinçage

Les lavages éliminent les éléments solubles ou les particules peu adhérentes de la surface. Après un traitement en phase liquide, les rinçages arrêtent la réaction et évitent le transfert de matière [11].

II.3. Procédé d'électrodéposition

II.3.1. Principe d'électrodéposition

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques.

M^{n+} de charge positive et la polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



La réduction de l'ion M^{n+} et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. L'équation susmentionnée est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (II.2)$$

Où

E° : le potentiel standard du couple ox/red (V),

R : la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$),

T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K),

n : le nombre d'électrons mis en jeu,

F : la constante de Faraday ($96485,338 \text{ C / mole d'électrons}$),

a : l'activité du réactif ou du produit ($a = \gamma \cdot \text{concentration} [\text{mol. L}^{-1}]$, où γ n'est que très rarement égal à un [10]).

II.3.2. Mécanisme d'électrodéposition

Dès lors que l'on modifie l'équilibre établi par la équation (II.1) dans le sens 1, soit en polarisant l'électrode soit en appliquant un courant d'électrolyse, les ions métalliques sont réduits et le métal se dépose sur la cathode. Ce processus, appelé électrocristallisation, se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation [10].

II.3.2.1. Transfert de 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 [10]:

a)-La migration: Les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.

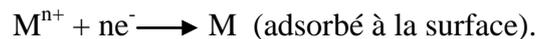
b)-La diffusion : Les ions se déplacent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.

c)-La convection : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique...

II.3.2.2. Transfert de charge

Les théories actuelles sur la formation des dépôts confirment le processus dit de neutralisation. En effet, il a été remarqué que le centre de l'ion positif se trouve lors de cette réaction situé à plusieurs angströms du réseau cristallin. Au cours du transfert de charge, il ne se formerait pas d'atomes proprement dits.

En fait, on schématise le mécanisme de transfert de charge à l'interface électrode-solution comme suit :



M ne représente peut-être pas un atome, on le désigne sous le nom d'adion, par abréviation d'ion adsorbé [9].

II.3.3. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition

II.3.3.1. 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 suivant la structure, leur attitude à donner des dépôts plus au moins fin [13].

Le premier groupe correspond aux métaux qui se déposent avec de très faible surtension et des densités de courant élevé donnent des dépôts grossiers, citons : Ag, Pd, Sn, Hg.

Le second correspond aux métaux qui donnent des dépôts grossiers mais compacts : Cu, Zn, Cd.

Le troisième est celui qui donne des dépôts très fin : Fe, Co, Ni.

Les dépôts du troisième groupe s'accompagnent d'une surtension importante et il est indispensable de considérer la décharge simultanée de l'hydrogène et la théorie du blocage des centres actifs.

II.3.3.2. 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 [13].

II.3.3.3. Concentration de l'électrolyte

En général, une augmentation de la concentration conduit à une meilleure microcristallisation, 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. Cependant, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [14].

II.3.3.4. pH de la solution

Il 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 de substances tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [9].

II.3.3.5. 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 microcristallisation. 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 [9].

II.3.3.6. Agitation

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 [9].

II.3.3.7. Densité de courant

C'est le nombre d'ampères qui traverse l'unité de surface active de l'anode. C'est donc l'intensité de courant par unité de surface [9]:

$$J = \frac{I}{S}$$

Avec :

J: densité de courant (A/dm²).

I: intensité de courant (A).

S: surface active de l'anode (dm²), c'est la surface commune de contact entre l'anode et la pièce à revêtir (la cathode).

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.

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.

II.3.3.8. 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 [15].

II.4. Les applications pratiques d'électrodéposition

❖ **Equipements agricoles et accessoires de jardinage**



Figure II.1: Equipements agricoles et accessoires e jardinage.

❖ **Appareils ménagers, Chauffage, ventilation**



Figure II.2: Appareils ménagers, Chauffage, ventilation.

❖ **Pièces automobiles panneaux de circuits**



Figure II.3: Pièces automobiles panneaux de circuits.

❖ **Boucles d'attaches et les bijoux**



Figure II.4: Boucles d'attaches et les bijoux.

Chapitre III :
Elaboration, caractérisation,
résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre on va décrire d'une part le dispositif expérimental d'électrodéposition, la procédure expérimentale (préparation des surfaces, composition des bains utilisés, conditions opératoires, etc.) ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les différents revêtements réalisés DRX et MEB. Ces techniques étant complémentaires, chacune d'elles nous permettent de déduire les propriétés des revêtements que les autres ne les procurent pas.

III.2. Elaboration des dépôts

III.2.1. Les produits chimiques

- Sulfate de Zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)



Figure III.1: Sulfate de zinc.

- Sulfate de Manganèse ($\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)



Figure III.2: Sulfate de manganèse.

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



Figure III.3: Citrate de sodium.

- Acide borique (H_3BO_3)



Figure III.4: Acide borique.

- Hydroxyde de sodium (NaOH)



Figure III.5: Hydroxyde de sodium.

- Sulfate de sodium (Na_2SO_4)



Figure III.6: Sulfate de sodium.

- Acide chlorhydrique (HCl)
- Acéton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)

III.2.2. Matériels utilisés

- Générateur de courant (model GPS-1850D)



Figure III.7: Générateur de courant.

- pH-mètre (model HANNA.HI2210)



Figure III.8: pH-Mètre.

- Agitateur magnétique



Figure III.9: Agitateur magnétique.

- Balance électronique



Figure III.10: Balance électronique.

- Thermomètre



Figure III.11: Thermomètre.

III.2.3. Matériaux

III.2.3.1. Substrat utilisé

Comme substrat, nous avons utilisé des skeets de cuivre à une forme cylindrique.



Figure III.12: Substrat de cuivre.

III.2.3.2. Plaques de zinc

Nous avons utilisé deux plaques de Zinc sous forme rectangulaire. Les plaques de Zinc sont utilisées comme des anodes pour l'enrichissement le bain par les ions de Zn^{2+} .

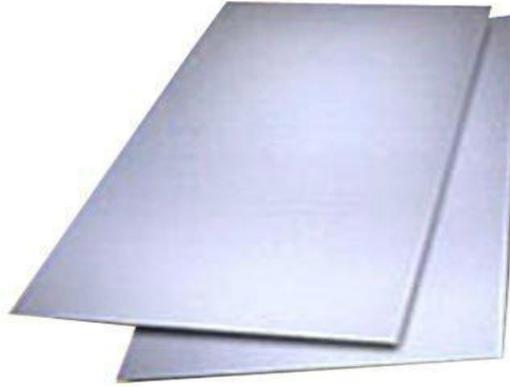


Figure III.13: Plaques de zinc.

III.2.4. Procédure expérimentale

Avant toute déposition, les substrats ont subis un traitement de surface. La solution est soumise à l'agitation pendant 24h pour assurer une bonne dispersion des particules. Les conditions d'élaboration sont déterminées en fonction des propriétés recherchées.

III.2.5. Préparation des échantillons

Avant de commencer le processus de traitement de surface, nous définissons l'espace sur le substrat à travailler par 2 cm.

III.2.5.1. Polissage

Les substrats ont été polis à l'aide d'un papier abrasif de différentes granulométries a été utilisée.



Figure III.14 : Photos de papier abrasif.

a. L'intensité qui applique sur le générateur de courant :

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

b. La surface immersion :

$$S = S_1 + S_2$$

$$S = \pi r^2 + 2\pi r h \quad \text{avec } h = 2 \text{ cm} = 0,2 \text{ dm} \quad \text{et } r = 1,8 \text{ mm} = 0,018 \text{ dm}$$

$$S = 0,023 \text{ dm}^2$$

Donc

$$I = 0,023 \times 1 = 0,02 \text{ A}$$

$$I_{\text{dégraissage}} = 0,023 \times 2 = 0,04 \text{ A}$$

$$I = 0,023 \times 3 = 0,07 \text{ A}$$

$$I = 0,023 \times 5 = 0,11 \text{ A}$$

III.2.5.2. Dégraissage électrolytique

L'électrode à nettoyer (skeets de cuivre) 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).

- Hydroxyde de sodium [NaOH] 30g/l
- Carbonate de sodium [Na_2CO_3] 10g/l

Cette opération est réalisée pendant 3 minutes sous une densité de courant de l'ordre de 2 A/dm^2 et à une température d'environ 30 °C.

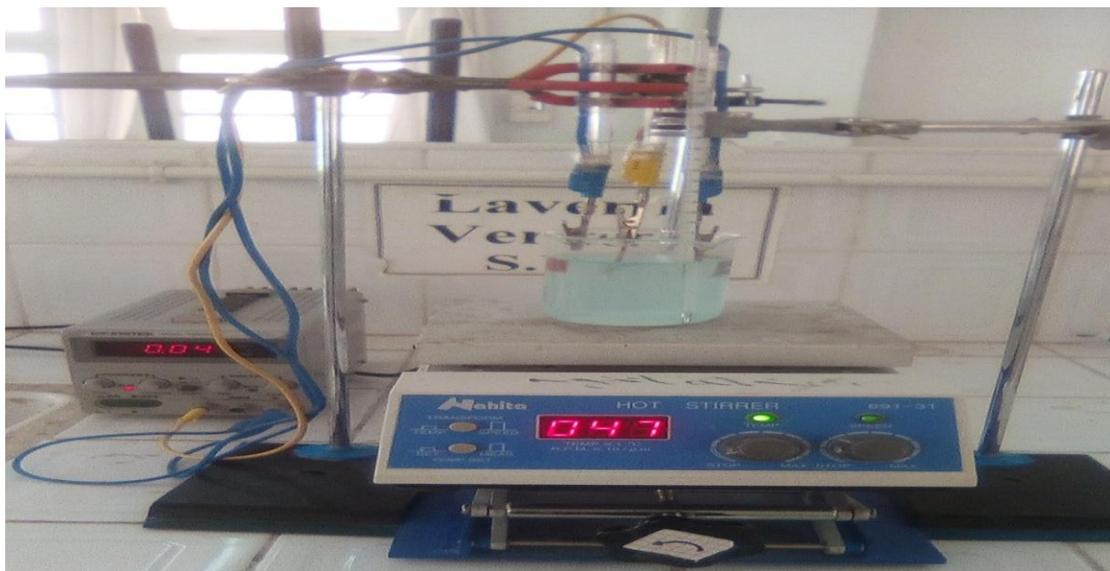


Figure III.15: Schéma de montage de dégraissage électrolytique.

III.2.5.3. Décapage chimique

Le décapage chimique des échantillons a été réalisé dans l'acide chlorhydrique (HCl) bouillant en 10% (en volume). Les substrats de cuivre ont été totalement immergés dans la solution acide pendant 2min.



Figure III.16: Schéma de montage de décapage chimique.

III.2.5.4. Rinçage

Après le décapage, les échantillons sont suivis d'un rinçage avec l'eau distillé et l'acétone pour éviter le reste des oxydes adhérents sur le substrat.

III.2.6. Bain électrolytique

Le bain électrolytique est un mélange complexe d'espèces solubles du métal déposer, d'électrolyte et de différents additifs permettant d'obtenir les propriétés et les caractéristiques désirées.

III.2.6.1. Bain de Zn-Mn

Nous avons ajouté 0.2 mol/l de sulfate de manganèse ($\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) au bain précédent. Les bains obtenus sont soumis à l'agitation pendant une durée de 24 heures pour obtenir une bonne dispersion et les conditions opératoires suivantes : pH=3 à 4 à $T=30^\circ\text{C}$, et différent de densité de courant 1,3 et $5\text{A}/\text{dm}^2$, à $t=30\text{min}$.

Le tableau suivant récapitule la composition et les concentrations utilisées:

Tableau III.1: Composition du bain de Zn-Mn.

Compositions	Concentrations (g/l)	Concentrations (mol/l)
ZnSO ₄ .7H ₂ O	57.5	0.2
MnSO ₄ .2H ₂ O	37.4	0.2
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	56.8	0.2
H ₃ BO ₃	9.3	0.15
Na ₂ SO ₄	56.8	0.4

1. La source principale d'ions Zn⁺² est constituée par le sulfate de zinc qui favorise la dissolution anodique par réduction de la polarisation anodique. Elle accroît aussi la conductivité, le pouvoir de répartition et influence l'interface cathodique.
2. Acide Borique (H₃BO₃) faiblement ionisé : $\text{H}_3\text{BO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+$
 - Il agit comme tampon dans les électrolytes de zinc.
 - Il agit en régulant le pH dans le film cathodique.
 - Il évite la précipitation d'hydroxyde de Zinc [Zn(OH)₂]. Son effet est maximal autour de pH 4±1.
 - Il minimise le dégagement d'hydrogène dans le voisinage immédiat de la cathode et permet ainsi de fixer le pH de la solution.
3. On ajoute un sel neutre comme le sulfate de magnésium, sulfate de sodium ou chlorure de sodium pour améliorer la conductivité du bain [16].
4. Citrate de sodium évite la précipitation d'hydroxyde de zinc.



Figure III.17: Schéma de montage d'électrodéposition.

On peut résumer les étapes d'obtention des revêtements de zinc dans la figure suivante :

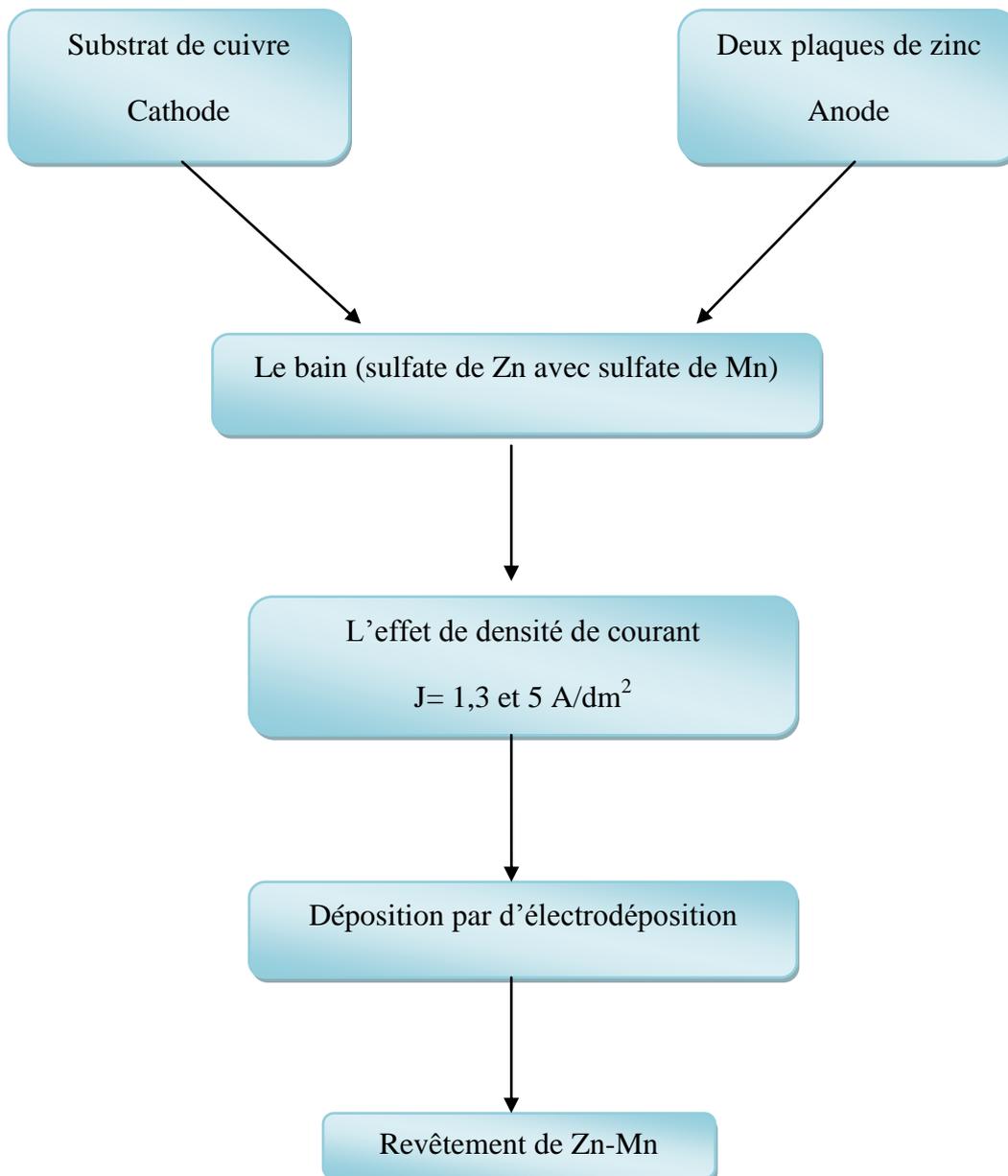


Figure III.18: les étapes d'obtention des revêtements de zinc.

III.3. Caractérisation des dépôts

III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie par rayon X est une méthode d'identification des phases cristallines. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographique [2].



Figure III.19: Diffraction par le rayon X.

Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistrer l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premières plans de l'échantillon (Figure III.20).

Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractométrie enregistré (Figure III.21). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [10]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

θ : l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

d_{hkl} : distance entre les plans.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

n : Nombre entier positif.

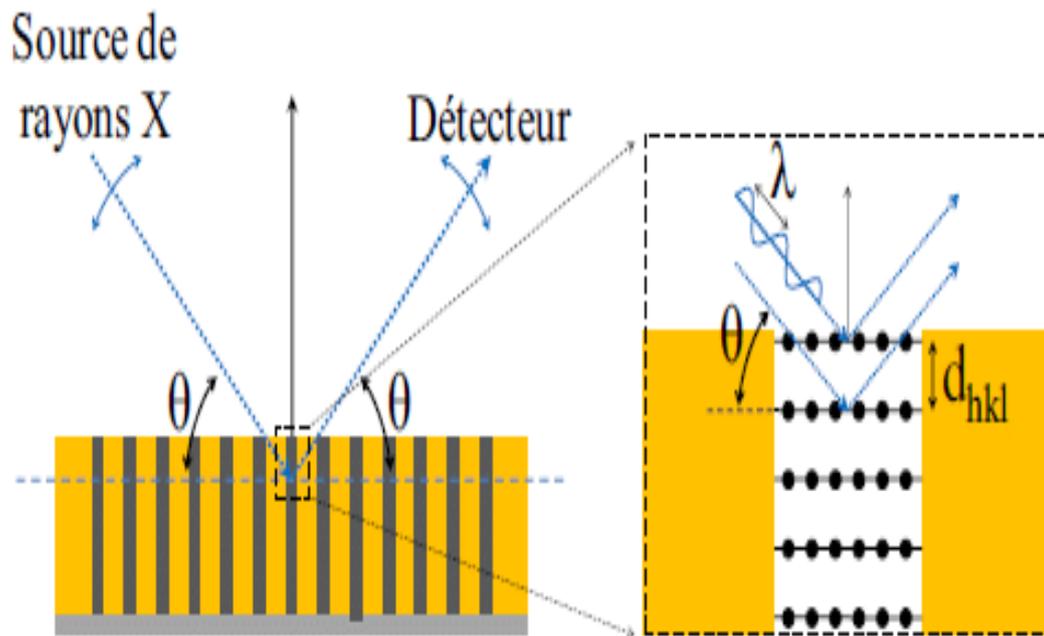


Figure III.20: Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par le plan réticulaires d'indice h, k et l.

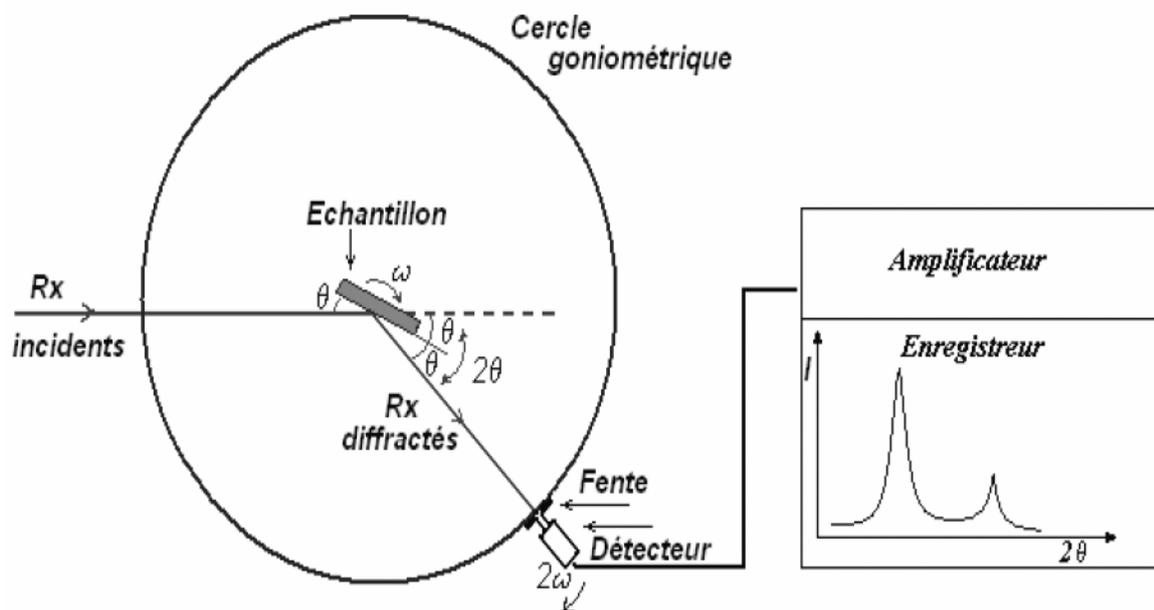


Figure II.21 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre rasant de rayons X.

III.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon [18].



Figure III.22: Microscopie électronique à balayage (MEB).

Le principe de balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement avec celui du faisceau incident. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point de la surface de l'électrode. La microscopie électronique à balayage est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface en utilisant un faisceau d'électrons [19].

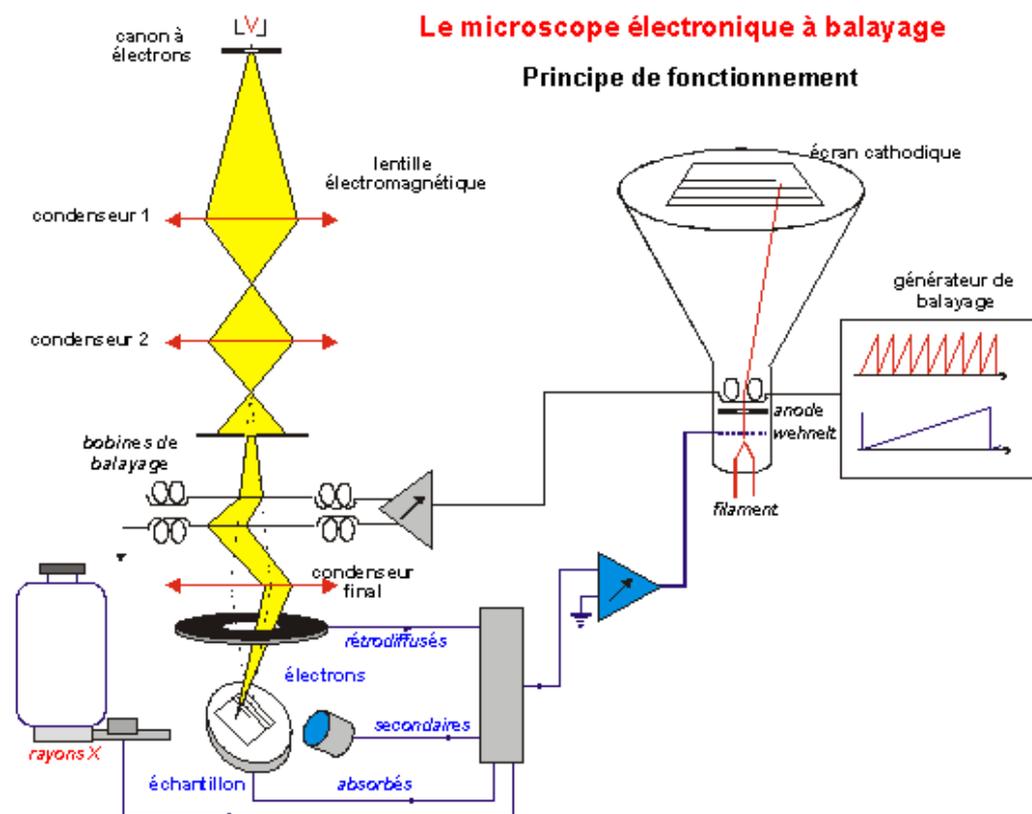


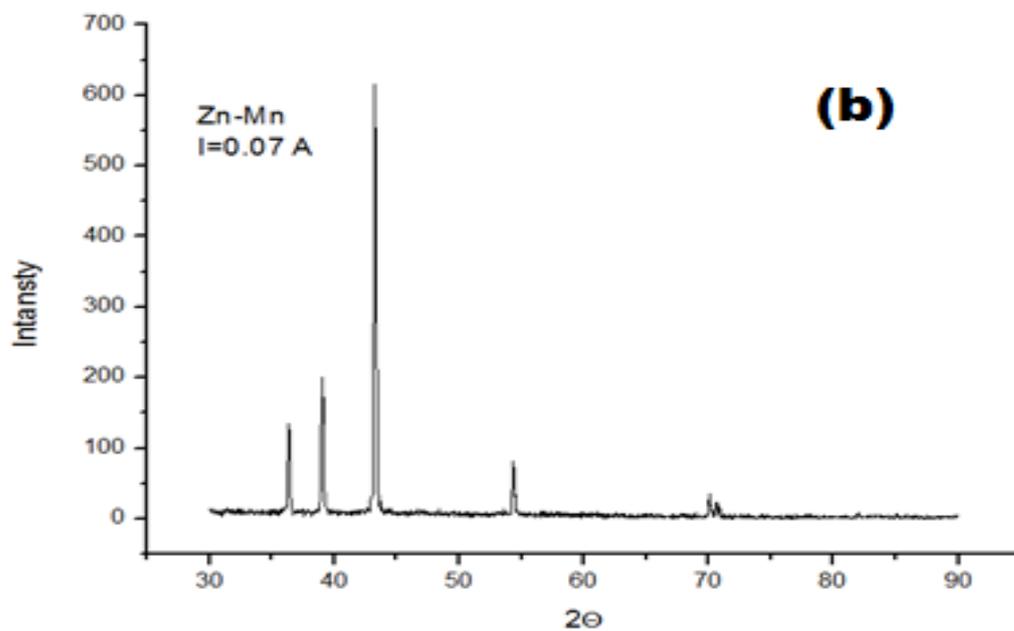
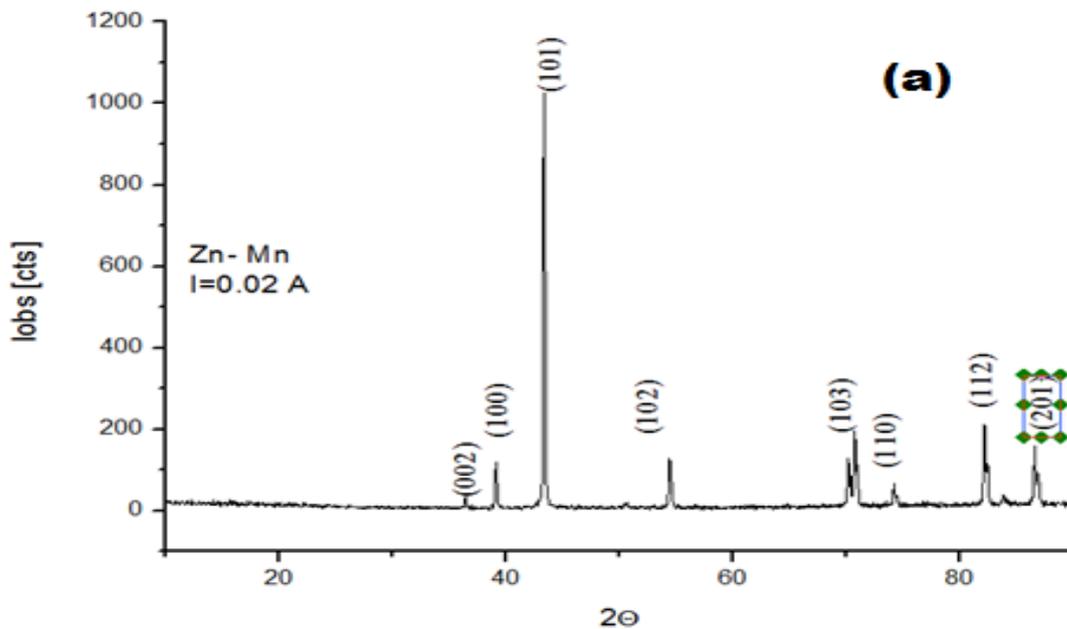
Figure III.23 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

III.4. Résultats et discussion

III.4.1. L'analyse par diffraction des rayons X

Les schémas de diffraction des rayons X des revêtements obtenus à différentes densités de courant sont représentés à la Figure III.19 (a, b, c). Selon le diagramme de phases Zn – Mn et les recherches antérieures [20,21], la figure III.19(a) montre les diagrammes de diffraction X des revêtements composites au zinc. Les pics Zn sont présents dans les deux revêtements composites mais sont plus intenses dans les revêtements composites Zn – Mn. La densité de courant ($1A / dm^2$) indique le nombre de pics aigus qui confirment sa bonne cristallinité. Les résultats observés montrent que la technique électrochimique aide les ions Zn à renforcer la cristallinité et la formation d'une monocouche de Mn [22,23]. Les pics à $2\theta = 36,43 ; 93,13 ; 43,33 ; 54,43 ; 70,72 ; 74,17 ; 82,15$ et $86,56^\circ$ correspondant aux plans (002), (100), (101), (103), (110), (112), (201).

L'intensité du pic du zinc (101) diminue avec l'augmentation. La densité de courant, ces résultats sont en concordance avec les résultats de la littérature qui ont indiqué un changement de l'orientation préférentiel de la matrice métallique comme résultat des changements dans le mécanisme de la déposition du métal.



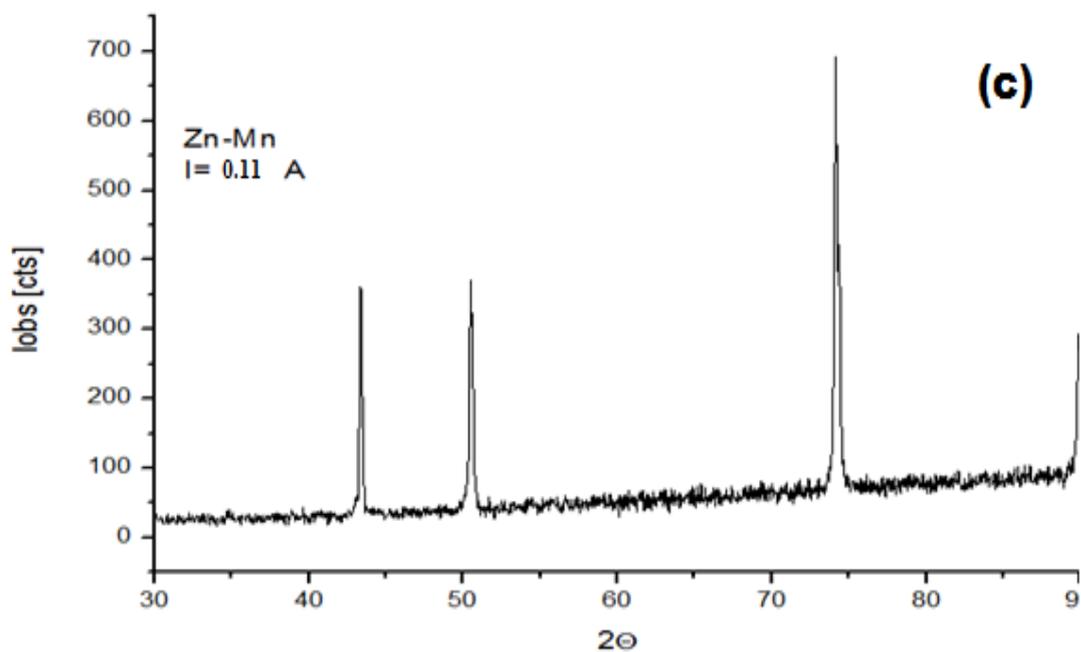
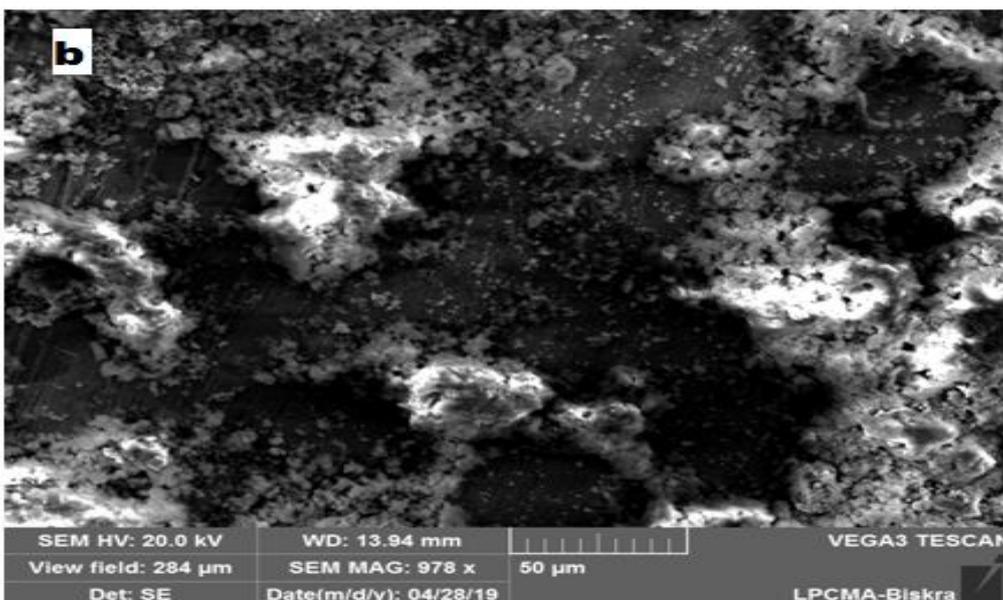
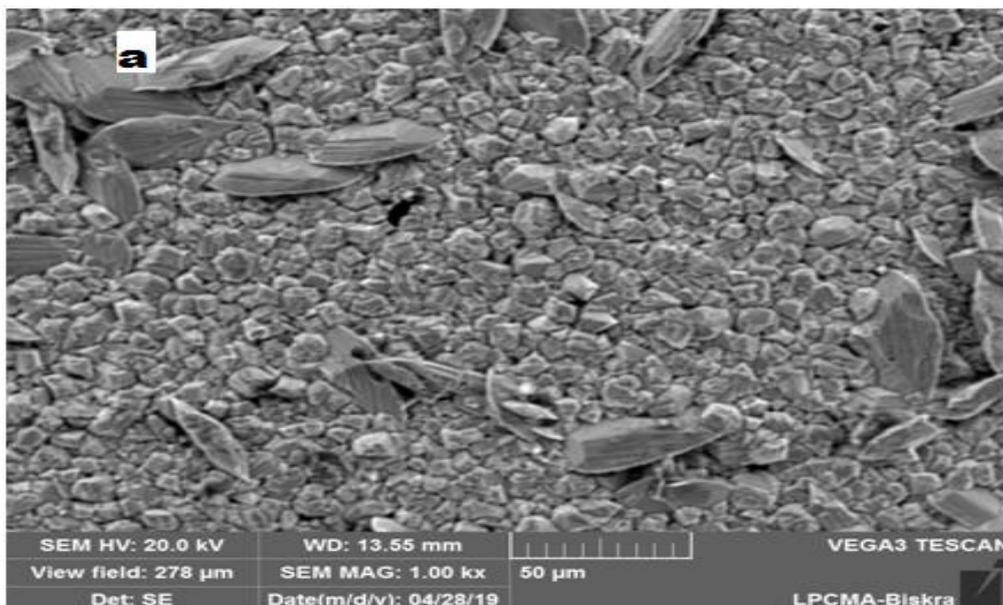


Figure III.24 : Spectres de diffraction des rayons X des dépôts composites Zn-Mn en différentes densité de courant : (a) 1 A/dm², (b) 3 A/dm², (c) 5 A/dm².

III.4.2. Méthode microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies électroniques à balayage des dépôts électrolytiques obtenus à partir es bains de sulfate acide Zn-Mn sont présentées à la figure(III.20). La surface du revêtement en alliage pure Zn-Mn (figure III.20a) est uniforme, homogène et constituée de particules cristallines irrégulières, de couleur gris clair. Il est clair que la taille des grains diminue avec l'augmentation de densité de courant dans le composite Zn-Mn.



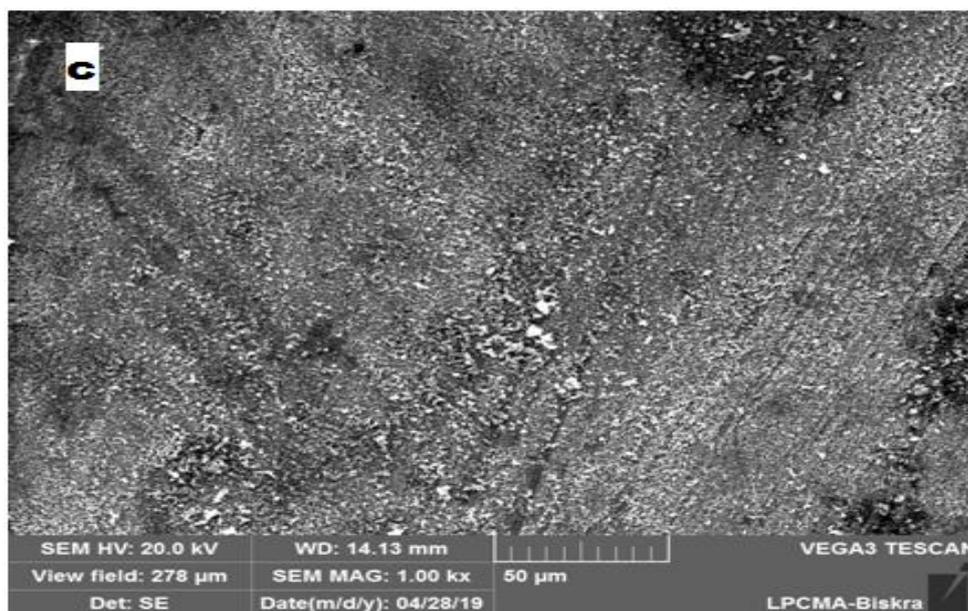


Figure III.25 : Caractérisations morphologique des revêtements de Zn-Mn en différentes densité de courant : (a) 1 A/dm², (b) 3 A/dm², (c) 5 A/dm².

Conclusion générale

Conclusion générale

L'électrodéposition des matériaux composites Zn-Mn dépend d'un grand nombre de paramètres tel que le pH du bain, la densité du courant, la température, le temps,..... etc.

La solution est soumise à l'agitation pendant 24 heures pour assurer une bonne dispersion des particules.

L'optimisation des conditions d'élaboration nous a conduits à réaliser les dépôts à différentes densités de courant de l'ordre de $J = 1 ; 3 \text{ et } 5 \text{ A/dm}^2$, une durée de 30 min, un pH varie entre 3,5 à une température allant de $30 \pm 1 \text{ C}^\circ$. Ces revêtements ont été étudiés par plusieurs méthodes de caractérisation, telles la diffraction par rayons X, la méthode microscopie électronique à balayage (MEB).

Grace à cette étude, on a obtenu les résultats suivants :

- Le DRX précédé montre que : la structure de déférent dépôt est bien cristalline .La cristallisation est parfaite et les pics sont bien résolus pour le revêtement codéposés a la densité de courant 1 A /dm^2 .
- On remarque que l'orientation préférentielle du pic zinc (101) est obtenue pour la valeur de densité du courant 1 A/dm^2 .
- La morphologie des dépôts du zinc, examinée par MEB possède une structure métallique homogènes et compact de plus pour le revêtement codéposés a la densité de courant 1 A /dm^2 , Il est clair que la taille des grains diminue avec l'augmentation de densité de courant dans le composite Zn-Mn.

Référence bibliographique

Références bibliographiques

- [1] A. BEN AISSA, « L'effet de densité du courant sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Zinc-Cobalt », mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2015).
 - [2] W. Herzallah, «Préparation et Caractérisation de Dépôts Composites Electrodeposités en Présence d'Inhibiteurs Organiques », mémoire de magister, Université Mohamed Khider de Biskra, (2006).
 - [3] E. Nouicer, « Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de titane Ti6A14V. Effet des traitements de surface », Thèse de doctorat, université Mentouri-Constantine (2009).
 - [4] B. badreddine, « Dépôt par Electrodeposition Et Caractérisation de matériaux destines A la fabrication de cellules Photovoltaïques A base de couches minces », Mémoire de magister, université Ferhat Abbas-setif.
 - [5] H. BENSABRA, « Cours de Corrosion et Protection des Métaux », Université de JIJEL (2016).
 - [6] R. RETIMA, «Etude de l'effet de la densité de courant sur les dépôts de Nickel élaborés par voie électrolytique », mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2016).
 - [7] S. Boussaggama, «Caractérisations des dépôts Ni-TiO₂ élaboré par la voie électrochimique», mémoire de master, Université de Biskra, (2015).
 - [8] H. MARMI, « Elaboration et caractérisation des dépôts composites Ni-Co par voie électrolytique », Mémoire de magister, université mohamed khider-biskra, (2008).
 - [9] M. ZAROOUR, « Elaboration et caractérisation des dépôts composites Cu/WC électrodéposés », mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2016).
 - [10] S. DERBAL, « Electrodeposition et caractérisation de couche minces métalliques ternaires CuZnSn », Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas-setif, (2014).
 - [11] R. Tournier, « Polissage mécanique », Technique de l'ingénieur, M1495, (2000).
 - [12] M. Wery, « Décapage chimique des surfaces métalliques », Technique de l'ingénieur, Traité Matériaux métalliques-1459.
 - [13] F. HAFIDIA, « Electrodeposition D'alliages Zn-Ni En Milieu Alcalin Et leur propriété Electro-catalytique », Mémoire de magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2010).
-

- [14] Z. Terfas, «L'effet de densité du courant sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Nickel-Zinc », mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2015).
 - [15] Y. Bade, Revêtements métalliques par voie électrolytique, Technique de l'ingénieur, traité matériaux métallique, (2000).
 - [16] L. LEHLALI. « L'effet de concentration de Ni Sur L'électrodéposition d'un dépôt composite Ni-Zi », université mohamed khider-biskra, Mémoire de master, (2015).
 - [17] E. GUETTAF TEMAM, « Electrodeposition et caractérisation des Revêtements de Nickel et des ses Composite Ni/Mo Elaboré par voie électrolytiques en présence d'un Inhibiteur de corrosion », Thèse de doctorat, université mohamed khider-biskra, (2015).
 - [18] W. DJOUDER, K. BOUFASSA, « Electrodeposition de l'alliage Zn-Mn en milieu citrate Application dans le béton armé », Mémoire de master, Université Abderrahmane Mira – Bejaia, (2015).
 - [19] F. YAKOUBI, S.TALBI, mémoire master, Electrodeposition d'oxyde de cuivre, université de Bejaia (2013).
 - [20] N. Boshkova*, K. Petrovb, S. Vitkovaa, G. Raichevskya : Galvanic alloys Zn–Mn composition of the corrosion products and their protective ability in sulfate containing medium ; Surface & Coatings Technology 194 (2005) 276– 282.
 - [21] M. Bucko, J. Rogan, S.I. Stevanovic´, A. Peric´-Grujic´, J.B. Bajat, Initial corrosion protection of Zn–Mn alloys electrodeposited from alkaline solution ; Corrosion Science 53 (2011) 2861–2871.
 - [22] S. Ganesan, P. Branko, N. Popov ;Electrodeposition and characterization of Zn-Mn coatings for corrosion protection ; Surface & Coatings Technology 238 (2014) 143– 151.
 - [23] C. Muller, M. Sarret, T. Andreu ; ZnMn alloys obtained using pulse, reverse and superimposed current modulations ; Electrochimica Acta 48 (2003) 2397_/2404.
-

Résumé

Le but de ce travail est l'étude de l'effet de la densité de courant sur les caractéristiques des dépôts composites électrodéposés de Zn-Mn sur des substrats de cuivre préalablement traités.

Des tests de caractérisation successifs ont été effectués à savoir : La technique DRX a été utilisée pour la structure d'analyse, et techniques microscopie électronique à balayage (MEB), le meilleur revêtement étant observé dans le cas des dépôts composites Zn-Mn, pour la densité de courant de $1A /dm^2$, possède une structure métallique homogènes et compact et bien cristalline.

Mots clés: Electrodeposition; DRX, MEB, composites Zn-Mn.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تأثير كثافة التيار الكهربائي على كل من مميزات مركب Zn-Mn وذلك بتقنية التغليف الكهروكيميائي هذا التغليف تم إنطلاقا من حمام سولفات منغنيز فوق قطعة نحاسية معالجة مسبقا.

من أجل دراسة خصائص هذه الأغشية قمنا بالإختبارات التالية: تقنية الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني الماسح، لاحظنا أحسن عينة في كثافة تيار كهربائي عند $1A/dm^2$ وتحصلنا على بنية معدنية متجانسة وأكثر إنضغاط وبلورة جيدة.

الكلمات المفتاحية: التوضع الكهروكيميائي، الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح، مركب Zn-Mn.