

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

التعليم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

عمار تليجي

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

:

Département : Science de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière
Filière : chimie
Option : Chimie Moléculaire et Matériaux Inorganique

Présenté par :

ATTIA AMINA

THEME

**Elaboration et caractérisation de revêtements à
base de zinc par voie électrochimique**

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de:

Melle . Batana FZ

MAA

Présidente

Mr. Sebian Sofian

MAA

Examineur

Mme. Hamdi FZ

MAA

Examineur

Dr. Hamdi A

MCB

Encadreur

Promotion :2016/2017

Remerciements

*Nous remercions avant tout Dieu qui nous a guidé vers la lumière
du savoir, sans lui nous n'en serons pas là*

*Je remercie les membres du jury qui ont contribués à l'élaboration
de ce modeste travail.*

*Je Tiens aussi à exprimer mon gratitude le plus profond Mon
encadreur Dr : Hamdi Ahmed*

*A tous mes profs fendant mes études de l'Université Ammar Téliidji
de Laghouat*

*Ne pas oublier, ainsi que tous les remerciements et sa gratitude aux
personnels de la bibliothèque de l'université et tous
les travailleurs*

*Enfin, je remercie ceux qui ont contribues de près ou de loin
à la réalisation de ce travail.*

Dédicace

Je dédie ce mémoire

** A mes chers parents ma mère et mon père Pour leur patience ,leur amour ,leur soutien et leurs encouragements.*

** A mes frères, mes sœurs et leurs conjoints.*

** A toute la famille ATTIA et OTHMANE.*

** A tout mes amis cher.*

** Sans oublier tout les professeurs que ce soit du primaire ,du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur ,et Spécialement mon encadreur Dr : Hamdi Ahmed.*

** A tous mes camarades de la promotion chimiques et physiques 2017 pour les bons moments qu'on a passé ensemble, ces moments resteront gravé à tout jamais.*

AMINA

Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Première partie

« Etude bibliographique »

I.1. Introduction	02
I.1.1. Définition de revêtement	02
I.1.1.2.Revêtement métallique	02
I.1.1.2.a. Les revêtements cathodiques	02
I.1.2.Revêtement non métallique	03
I.2.Techniques de revêtement métallique	03
I.2.1.Les dépôts électrolytiques	03
I.2.2.Les dépôts chimiques (ou auto catalytique)	03
I.2.3.Les dépôts en phase vapeur	04
I.2.4.Les dépôts par immersion	04
I.2.5.Les dépôts par projection à chaud	04
I.3.Rappels théoriques sur électrodéposition	04
I.3.1.Définition	04
I.3.2. Mécanisme d'électrodéposition	04
I.3.2.1. Le transfert de masse	05

I.3.2.2. Le transfert de charge	05
I.3.2.3. L'électrocristallisation	05
I.3.3.Principe d'électrodéposition et loi de Faraday	06
I.3.4.Méthodes d'élaboration et caractérisation de revêtements	07
I.3.4.1.Méthodes d'élaboration	08
I.3.4.2.caractérisation de revêtements	10
I.3.5.L'électrodéposition des oxydes	11
I.3.5.1.Électrodéposition cathodique	11
I.3.5.2. Électrodéposition anodique	12
I.3.6 : L'oxyde de zinc	13

Deuxième partie

« Expérimentale »

II. Introduction	15
II.1. Matériel et méthode	15
II.1.1.Matériels utilisés	15
II.1.2. Produits chimiques	15
II.1.3. Le dispositif expérimental	16
II.1.3.1. Cellule électrochimique	16
II.1.3.2. Appareillage et montage électrochimique	17

II.1.3.3.Bain d'électrodéposition.....	18
II.1.4. Protocole utilisé	18
II.2. Résultats et discussion	19
II.2.1. Techniques électrochimiques	19
II.2.2. La voltamètre cyclique.....	19
II.2.3.L'effet de la vitesse de balayage	20
II.2.4. La chronoampérométrie	20
II.2.5.L'effet de la vitesse de balayage	21
II.2.6.L'effet de l'addition de Thioacétamide.....	22
II.2.7.Elaborations de revêtement d'oxyde de zinc par chronoampérométrie	23
II.2.8.Caractérisation des dépôts par la polarisation.....	24
II.2.9.Discussion sur les branche anodiques	26
Conclusion générale.....	27
Références Bibliographiques	28

Liste de figure

Liste des Figures

La figure	Le titre de figure	La page
I.1	Etapes élémentaires lors de la croissance électrochimique	06
I.2	<i>L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.</i>	08
I.3	<i>Cellule typique pour électrodéposition cathodique</i>	12
I.4	<i>Cellule typique pour électrodéposition anodique. E.T: anode. C.E: cathode</i>	13
I.5	Structure cristalline de l'oxyde de zinc	13
II.1	schéma de la cellule électrochimique	16
II.2	type d'échantillon.	16
II.3	polisseuse utilisé dans le polissage mécanique	17
II.4	Schéma du dispositif expérimental utilisé	17
II.5	Courbe Voltamètre Cyclique de substrat de cuivre dans une solution de nitrate de Zinc	19
II.6	Courbe Voltamètre Cyclique de dépôt de Zinc	20
II.7	courbe de courant de dépôt d'oxyde de Zinc	20
II.8	courbe de Cho Am de dépôt de Zn	21
II.9	courbe de VC de électrode dans quatre vitesses différent	22
II.10	Courbe Voltamètre Cyclique La différence de l'électrode de cuivre dans la solution nitra de Zinc avec Thioacémide et dans la solution pur	22
II.11	courbe de Chronoampérométrie De dépôt différence à trois masse	23
II.12	Courbes de polarisation du cuivre dans NaCl 3% en présence des dépôts de Zinc et Oxyde de Zinc a température ambiantes	24
II.13	courbe $\log I = f(E)$ et droites de Tafel	26
II.14	courbes de corrosion de dépôt différence le trois masse	26

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Le tableau	Le titre de tableau	La page
II.1	Produits chimiques utilisées	15
II.2	Les compositions chimiques de bain	18
II.3	Paramètres physiques choisis pour l'électrodéposition des revêtements.	18
II.4	paramètres cinétiques i_{corr} , $E_{i=0}$ et R_p déduits des droites de Tafel des dépôts dans une solution de NaCl 3%.	25

Liste des d'abréviations

CVD :	Chimique en phase vapeur
Epa, Epc	potentiels de pic anodique et cathodique
Epa/2, Epc/2 :	potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodique
F :	constante de Faraday
i :	densité de courant (A/ cm ²)
I :	intensité de courant de l'électrolyse imposé pour déposer le métal M (A)
Ipa, Ipc :	courants de pic anodique et cathodique
n :	nombre de moles d'électrons échangés dans la réaction de réduction (égal à la valence pour un ion simple)
m :	masse déposée (g)
M :	masse molaire de l'espèce réduite au cours de la réaction (g. <i>mol</i> ⁻¹)
n :	nombre de moles d'électrons échangés dans la réaction de réduction (égal à la valence pour un ion simple)
S :	superficie de l'électrode (cm ²)
t :	durée du dépôt (sec)
TAA :	Thioacétamide
<i>Q_M</i> :	Quantité d'électricité dépensée pour le métal
<i>Q_R</i> :	Quantité d'électricité résiduelle
UV :	Radiation visible
V :	La vitesse d'électrodéposition
ΔEp :	différence de potentiel entre Epa et Epc.

Introduction générale

Introduction générale

Une grande variété de matériaux et de méthodes est utilisée pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces métalliques. Certaines existent depuis très longtemps. L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mises en œuvre pour leur réalisation. Les procédés d'élaboration des couches minces par voie électrochimique sont connus depuis plus d'un siècle. Leur domaine d'application est très large; en effet leur utilisation passe du domaine des revêtements métalliques, à leur utilisation dans le monde de la microélectronique et de nos jours dans les nanotechnologies. L'oxyde de zinc ZnO, est l'un des matériaux les plus prometteurs au vu de son prix de revient relativement faible et surtout de sa disponibilité [03].

Le domaine d'application des l'oxydes de zinc est large et varié. Il peut être des films transparents conducteurs, cellules solaires, de la catalyse, il est aussi utilisé dans l'émission de la radiation UV, différentes méthodes ont été utilisées pour préparer des films de ZnO, telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), l'oxydation thermique, l'ablation laser, la pulvérisation magnétron et l'électrodéposition.

Notre étude est consacrée à l'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc par électrodéposition sur cuivre. Ensuite, l'influence de l'ajout du Thioacétamide sur la formation des dépôts a été examinée.

Le mémoire est structuré en deux parties, débutés par une introduction générale et clôturé par une conclusion générale.

La synthèse bibliographique présentée à la première partie.

La seconde partie est consacrée à la méthodologie expérimentale et les résultats obtenus et leurs interprétations .

Première partie

Première partie : Etude bibliographique.

Le dépôt électrolytique est l'un des traitements des surfaces les plus couramment utilisés dans l'industrie métallique. Ces traitements mettent nécessairement en œuvre des réactions électrochimiques.

Dans cette Partie on va présenter les différents types de revêtements (revêtements métalliques et non métalliques) et les techniques de revêtements métalliques dans un milieu sec et un autre humide.

I.1. Définition de revêtement

Un revêtement joue un rôle de barrière physique qui isole le métal du milieu corrosif et prévient, en théorie, le passage des agents promoteurs de la corrosion (eau, ions, agents chimiques...). Le choix des matériaux constitutifs des revêtements et la qualité de l'application jouent un rôle essentiel dans la réussite de ce type de protection [1].

On distingue deux types de revêtements :

I.1.1. Revêtement métallique

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets.

D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques [2].

I.1.1.1. Les revêtements anodiques

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus qu'une absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement [3].

I.1.1.2. Les revêtements cathodiques

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le

rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial [3].

I.1.2.Revêtement non métallique

Il s'agit principalement des peintures et des matières plastiques. Elles doivent posséder un certain nombre de qualités, imperméabilité à l'eau et aux gaz, grande adhérence, stabilité chimique [3].

I.2.Techniques de revêtement métallique

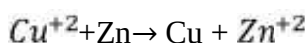
Suivant le type de matériau à protéger et le matériau de revêtement envisagé, différentes techniques de mise en place peuvent être utilisées. les méthodes les plus couramment employées sont:

I.2.1.Les dépôts électrolytiques

Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution. C'est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...). De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles. Par exemple, lors de la galvanisation de l'acier, on atteint des vitesses de dépôt de l'ordre de $1 \mu\text{m.s}^{-1}$ sur des tôles se déplaçant dans l'électrolyte à une vitesse supérieure à 1 m.s^{-1} . Les inconvénients majeurs de cette méthode sont l'importance de l'état de surface des pièces à revêtir et la nécessité d'avoir parfois recours à des sous couches [4].

I.2.2.Les dépôts chimiques (ou auto catalytique)

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à réduire les ions en solution du métal à déposer soit par réaction avec la surface du matériau à recouvrir, soit par réaction avec un autre corps présent dans la solution. Dans le premier cas par exemple on déposera du cuivre sur un substrat d'acier selon la réaction :



Le deuxième procédé sert sur tout à effectuer un revêtement de nickel à l'aide d'une solution contenant un sel de nickel et de l'hypophosphite de sodium comme agent réducteur. L'avantage de cette méthode de dépôt est que, contrairement à la méthode électrolytique, elle peut s'appliquer à des matériaux non conducteurs comme les polymères [5].

I.2.3.Les dépôts en phase vapeur

Le dépôt en phase gazeuse d'un métal ou d'un composé réfractaire du type carbure, nitrure, ou borure, peut se faire soit par voie physique PVD (PhysicalVapourDeposit), soit par voie chimique CVD (ChemicalVapourDeposit). Parmi les dépôts PVD, la pulvérisation cathodique est le plus important : les atomes du matériau à déposer sont expulsés d'une cible par un bombardement de particules (par exemple des ions argon). La vitesse de dépôt est lente

(3 à 30 nm.min⁻¹) mais on obtient une bonne adhérence et un bon recouvrement. [5].

I.2.4.Les dépôts par immersion

C'est une des méthodes de protection la plus ancienne qui consiste à plonger le métal à recouvrir dans un bain fondu du métal de revêtement. C'est un procédé classique permettant de recouvrir l'acier de zinc (galvanisation). D'autres métaux à bas point de fusion peuvent aussi être déposés par ce procédé tel que l'étain, le plomb, ou l'aluminium. L'épaisseur du dépôt obtenu est en général fonction 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 [5].

I.2.5.Les dépôts par projection à chaud

La matière, sous forme de poudre, fil, ou cordon, est fondue au chalumeau ou à l'arc et projetée sur le substrat au moyen d'un pistolet. Les épaisseurs déposées vont de quelques dizaines de micromètres à quelque millimètre avec une porosité résiduelle de 1 à 10% [5].

I.3.Rappels théoriques sur électrodéposition

I.3.1.Définition

L'électrodéposition est une technique électrochimique de formation de films métalliques et de leur forme d'oxydes. Si un électrolyte contient le sel d'une électrode métallique, il est possible à un potentiel déposer ce métal par l'application d'un potentiel cathodique [6].

I.3.2. Mécanisme d'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électro cristallisation peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes [7-8] :

➤ Le transfert de masse

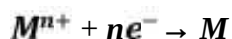
Outre la réaction électrochimique de transfert de charge, une ou plusieurs étapes de transport de matière peuvent se produire et réguler le déplacement des espèces vers l'interface électrochimique. Ce transport peut se faire par migration, convection et diffusion.

Trois facteurs conjugués 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 d'espèces due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode ;
- ✓ La convection de la solution (agitations mécanique, thermique...) ;
- ✓ Forme géométrique complexe du substrat [9].

➤ Le transfert de charge

Dans le cas d'un dépôt métallique réalisé par voie électrochimique, le métal se dépose sur la cathode selon la réaction d'équation suivante :



Où M^{n+} , est l'ion métallique et n, sa valence.

Le transfert de charge au cours de l'électrocristallisation correspond à l'association des électrons du métal aux ions métalliques se trouvant au voisinage de la surface (dans le plan de Helmholtz).[9]

➤ L'électrocristallisation

Le processus de dépôt cathodique d'un métal peut être, dans une certaine mesure, assimilé à un processus de cristallisation et a donc été appelé « électrocristallisation ». Il se fait en deux temps bien distincts: Formation de germes et croissance de ces derniers pour former des cristaux plus ou moins bien constitués.

Ces deux phases de la cristallisation se produisent indépendamment l'une de l'autre et se sont leurs vitesses relatives qui déterminent le type du dépôt métallique formé à la cathode. Certaines observations relatives à la croissance cathodique permettent de conclure que les germes à l'origine de l'électrocristallisation sont la couche de croissance dont les dimensions sont de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-4} cm d'épaisseur et peuvent varier dans de larges limites (10^{-5} - 10^{-2} cm) . C'est à partir de cette couche que les atomes déchargés s'incèrent

graduellement dans le réseau cristallin du substrat.

La figure (I.1) montre un schéma représentant les deux grandes étapes de la réduction du métal sur le substrat. Ceci peut être décrit par les deux équations suivantes :

- Adsorption des ions métalliques à la surface du cuivre (l'équation. I.): Par diffusion vers le substrat ensuite un transfert de charges à la surface [10].



- Réduction en atomes métalliques, ce qui est décrit par l'équation (II):

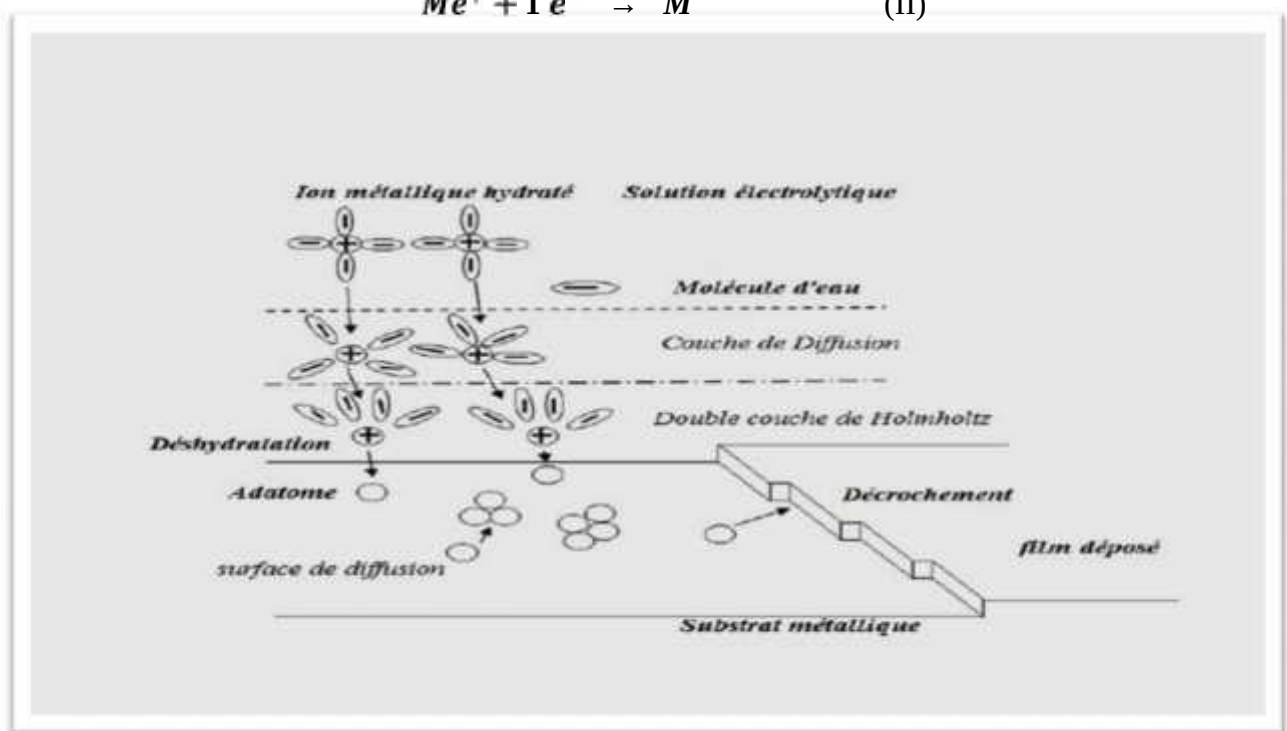


Figure I.1 : Etapes élémentaires lors de la croissance électrochimique.

I.3.3.Principe d'électrodéposition et loi de Faraday

Le but de l'électrodéposition est de déposer un métal (couche superficielle) ou un film passif sur un autre métal pour donner à cette surface les différentes modifications et propriétés désirées.

Soit un dépôt électrochimique effectué à un courant I imposé permettant la réduction du métal. L'analyse de la réponse $E=f(t)$ enregistrée au cours d'une déposition permet de calculer la quantité de charges q qui traverse la cellule et d'en déduire la masse et l'épaisseur du dépôt .[9]

$$q=It \quad (1)$$

Lorsqu'on dépose un élément de masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions de valence n , la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée par la loi de Faraday, si toute fois le rendement en courant est de 100% :

$$m = \frac{Mit}{nF} = \frac{Mist}{nF} \quad (2)$$

Où

m : masse déposée (g) ;

M : masse molaire de l'espèce réduite au cours de la réaction (g. mol^{-1}) ;

I : intensité de courant de l'électrolyse imposé pour déposer le métal M (A);

t : durée du dépôt (sec) ;

i : densité de courant (A/cm^2) ;

S : superficie de l'électrode (cm^2) ;

n : nombre de moles d'électrons échangés dans la réaction de réduction (égal à la valence pour un ion simple) ;

F : constante de Faraday.

La vitesse V d'électrodéposition peut être déduite de l'expression précédente ; ainsi si on appelle ε l'épaisseur du film métallique déposé pendant un temps t , la vitesse en m/s est donnée par :

$$V = \frac{\varepsilon}{t} \quad (3)$$

La masse m est calculée, connaissant la masse volumique du métal déposé :

$$m = \rho S \varepsilon \quad (4)$$

De (2) et (4) on obtient,

$$V = \frac{Mi}{nF\rho} \quad (5)$$

I.3.4.Méthodes d'élaboration et caractérisation de revêtements

Les techniques d'analyse électrochimiques peuvent être classées en deux catégories : **stationnaires** et **dynamiques**, ces méthodes permettent la connaissance des caractéristiques courant-potentiel d'une électrode solide en contact d'un électrolyte. Le principe consiste à mesurer **le courant** qui résulte d'une **réaction électrochimique** qui a lieu à l'interface électrode/solution en fonction du **potentiel appliqué** sur cette électrode ou vis et versa (**appliquer un courant et mesurer un potentiel**) , Dans ce paragraphe, nous traiterons les techniques d'analyse électrochimiques utilisées

I.3.4.1.Méthodes d'élaboration

I.3.4.1.a. Voltamètre cyclique :

La voltampérométrie cyclique est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [11].

La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique (voltampérogramme) les courbes d'oxydation et de réduction. L'allure générale de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure ci-dessous ((Figure I.2).

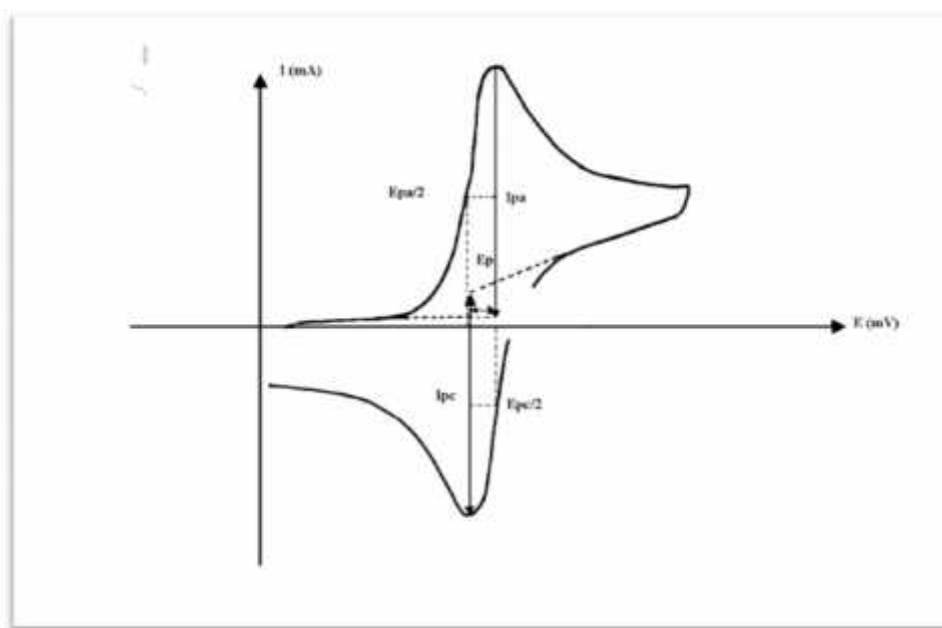


Figure I.2 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

Avec :

I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique.

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

ΔE_p : différence de potentiel entre E_p et E_c .

I.3.4.1.b. voltamètre linéaire :

Cette technique consiste à imposer , entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, une variation de potentiel $E(t)$ linéaire et à enregistrer la réponse en courant $i(t)$ que circule entre l'électrode de travail et la contre électrode.

Cette technique sera utilisée pour évaluer le comportement électrochimique du zinc. Le potentiel initial correspond au potentiel d'abonde relevé juste après immersion de l'électrode dans la solution. La polarisation cathodique permet d'obtenir une information sur la réduction des espèces électro actives formées sur la surface de l'électrode [12].

I.3.4.1.c. La chronoampérométrie :

La chronoampérométrie est une technique de mesure électrochimique qui est classée parmi les techniques transitoires, son principe consiste, à suivre l'évolution du courant en fonction du temps, lorsqu'on impose un potentiel à l'électrode de travail. Une analyse des courbes $i(t)$ à différents potentiels nous permet d'avoir une connaissance du potentiel le plus approprié pour le dépôt de notre alliage, ainsi que la vitesse de la réaction électrochimique. Par ailleurs, cette technique nous permet également de mettre en évidence les phénomènes transitoires de nucléation et de croissance cristalline lors des premiers stades de dépôt.

L'analyse des premiers temps du dépôt permet de déterminer:

- Le type de la nucléation (**instantané ou progressive**)
- La nature de la croissance des germes : bidimensionnelle(2D) ou tridimensionnelle (3D)
- Les paramètres cinétiques (**vitesse de nucléation, coefficient de diffusion, ...**)

Dans une expérience chronoampérométrique on peut agir sur le potentiel et le temps[12].

I.3.4.1.d .La chronopotentiométrie:

La Chronopotentiométrie est un test à courant constant couramment utilisé pour la caractérisation des super condensateurs et des batteries [13]. Cette technique consiste à suivre l'évolution du potentiel de la cellule au cours du temps lorsqu'on lui applique un créneau de courant, en charge ou en décharge. La mesure de tension se poursuit après l'interruption du courant, ce qui permet de recueillir des informations sur le comportement de la cellule en régime libre .

La Chronopotentiométrie utilisées pour déterminer les caractéristiques de base de la cellule (capacité et résistance série équivalente) ou d'autres paramètres dans le cas d'un modèle plus détaillé et la détermination de la capacité et de la résistance dépend, par conséquent, de la plage

de tension choisie, d'où la nécessité d'une procédure normalisée pour caractériser les cellules [14].

I.3.4.1.e. La Coulométrie :

La coulométrie est une méthode d'électrolyse exhaustive qu'on peut réaliser en imposant soit un courant, soit un potentiel à l'électrode de travail. Cette méthode permet d'évaluer la quantité de substance en partant de nombre de coulomb dépensé pour sa transformation électrochimique. La méthode coulométrique est basée sur la loi de Faraday pour mesurer la quantité d'électricité (Q) nécessaire à la réaction électrochimique, et sa mise en œuvre n'est possible que dans le cas où la totalité de l'électricité est dépensée pour la réaction d'électrode considérée, c'est-à-dire lorsque le rendement en courant de cette réaction est égale à 100%.

Quand cette condition est remplie, on peut après avoir mesuré la quantité d'électricité mise en jeu, trouver la quantité de substance QT. La quantité d'électricité mise en jeu dans l'électrolyse est déterminée par la relation :

$$Q_T = Q_M + Q_R$$

où

Q_M : Quantité d'électricité dépensée pour le métal.

Q_R : Quantité d'électricité résiduelle[15].

I.3.4.2.caractérisation de revêtements

I.3.4.2.a .La microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage (**MEB**) est une technique d'observation de la **topographie** ou du **relief des surfaces** avec une résolution importante (**quelques nanomètres dans les meilleures conditions**). Elle est basée sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon [12].

I.3.4.2.b. Diffraction des rayons X (DRX) :

Cette technique a pour but d'obtenir des informations sur la structure et la nature du dépôt obtenu. L'appareil utilisé pour notre étude est de type Bruker Advance AXS et un faisceau de rayons X provenant de la raie K α du Cuivre a été utilisé ($\lambda_{K\alpha Cu} = 0,154056$ nm). L'analyse est réalisée selon la méthode dite symétrique (analyse en $\theta/2\theta$) qui permet de détecter les plans parallèles à la surface de l'échantillon. Un faisceau parallèle de rayons X

monochromatique de longueur d'onde λ généré par la source arrive sous une incidence égale à l'angle de Bragg θ sur le matériau polycristallin. Ce faisceau se réfléchit sous le même angle θ sur une famille de plans réticulaires (hkl) de distance réticulaire d_{hkl} [16].

I.3.4.2.c. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE):

La SIE est la technique électrochimique la plus utilisée pour l'étude des processus de corrosion et de protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtements). C'est une méthode non destructive qui permet de suivre l'évolution d'un système au cours du temps. Elle permet d'identifier les mécanismes se déroulant à l'interface métal/solution et de proposer des modèles cinétiques [17].

I.3.5.L'électrodéposition des oxydes

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

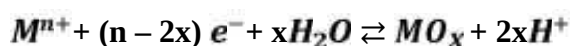


Avec P (M) : précurseur de métal et P (O) : précurseur de l'oxygène. Ces derniers doivent être dissous dans une solution électrolytique. [18]

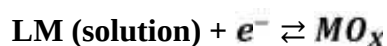
I.3.5.1. Électrodéposition cathodique :

Le mécanisme d'électrodéposition cathodique des oxydes peut être divisé en deux catégories différentes selon le mécanisme recherché:

- Dans un précurseur : le précurseur du couple oxydoréduction est une espèce du métal par exemple un ion métallique:

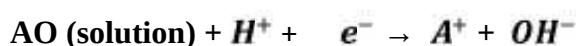


Le précurseur du métal peut être aussi une espèce complexe LM (L : ligand) :



Généralement L est un peroxyde et LM est le per oxo de l'espèce.

- Dans le deuxième cas ; le précurseur d'oxydoréduction est l'oxygène précurseur (AO distingué) tels que, O_2 , NO_3 , H_2O_2 , ou tout autre espèce oxygénée:



En présence de l'espèce du métal dissoute dans la solution et du fait de l'augmentation locale du pH à la surface de la cathode, les ions métalliques précipitent directement sur la surface de l'électrode comme un oxyde ou un hydroxyde et forment un film qui couvre l'électrode. Dans ce cas, on peut citer le cas de l'électrodéposition cathodique des **oxydes de Zinc**,

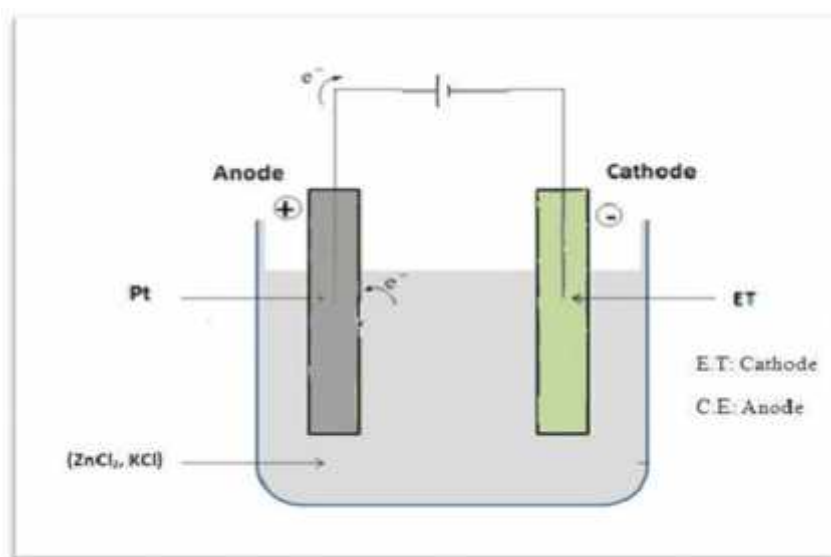


Figure I.3 : Cellule typique pour électrodéposition cathodique.

I.3.5.2. Électrodéposition anodique :

L'oxydation anodique, appelée également oxydation ou dépôt anodique est une technique électrochimique efficace pour la formation des dépôts d'oxydes de métal . L'anodisation ou oxydation anodique d'un métal est essentiellement basée sur le principe: Si un métal est placé à l'anode d'une cuve d'électrolyse contenant un acide dilué, il réagit avec l'eau pour former à sa surface une couche d'oxydes, lui conférant dans certains cas une bonne résistance à la corrosion. Le processus anodique de la formation de l'oxyde est gouverné par la concurrence entre la formation du film et sa dissolution chimique. Deux méthodes peuvent être utilisées pour un dépôt anodique d'oxydes; on implique l'oxydation du métal de l'anode pour former l'oxyde, l'oxydation d'une espèce en solution à un état d'oxydation inférieur vers un état d'oxydation plus élevé, c'es le cas de la formation des oxydes de Sn, Mn, Ni par exemple. [19-20]

Dans le cas de l'électro-formation de ZnO sur un substrat en zinc, les réactions mises en jeux présent être les suivantes :

A la cathode, la réduction de l'eau est le phénomène prépondérant :



A l'anode, le processus d'électrodéposition se fait en trois étapes :

$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e^-$: Oxydation électrochimique.

$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$: Précipitation chimique : (ZnO , (H_2O) d'oxyde hydratés).

$\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$: Déshydratation de l'oxyde.

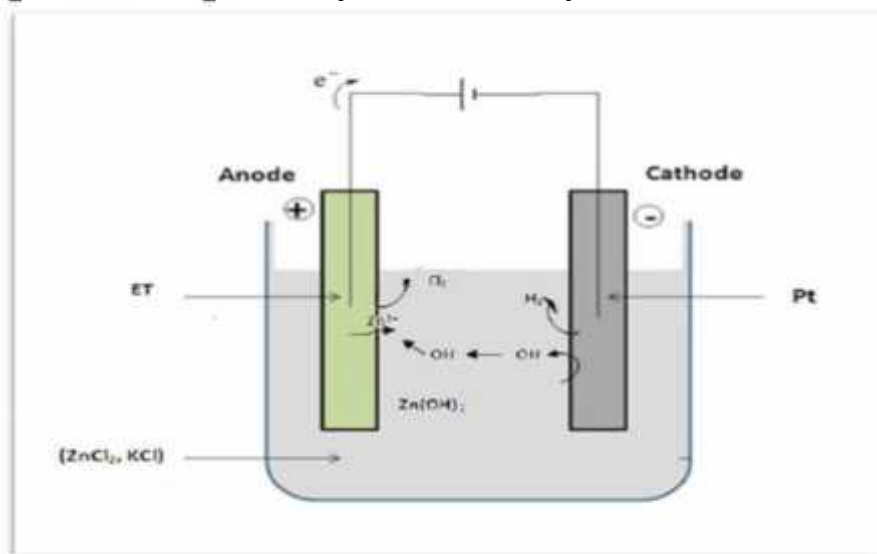


Figure I.4 : Cellule typique pour électrodéposition anodique. E.T: anode. C.E: cathode.

I.3.6 : L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel [21] , cristallise selon la structure hexagonale compacte du type wurtzite représentée figure I, les paramètres de maille a et c sont respectivement 0,325 nm et 0,521 nm. Le ZnO appartient au groupe d'espace $P6_3mc$ [22].

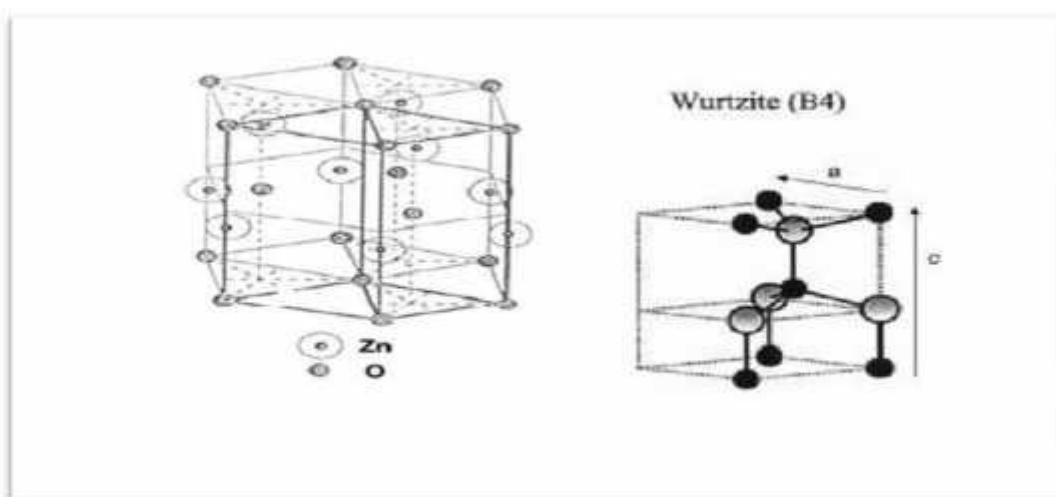


Figure I.5 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 ,[23] . Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons; ce phénomène correspond à de la luminescence .

En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm).

Le but des recherches en photoluminescence est d'obtenir un matériau pouvant émettre dans l'ultraviolet par suite de transitions entre la bande de conduction et la bande de valence [24].

Deuxième partie

Deuxième partie : Partie expérimentale

Dans cette partie 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.

D'autre part, on va présenter les résultats obtenus en menant notre étude expérimentale.

II.1. Matériel et méthode

II.1.1. Matériels utilisés

Un Potentiostat modèle (PGZ 402).

Une cellule électrochimique à 3 électrodes.

Agitateur mécanique avec barreau magnétique.

Balance électronique.

pH-mètre (inoLab pH 7110).

II.1.2. Produits chimiques

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

Tableau. II.1 : Produits chimiques utilisées

Conditions Les produits Utilisées	Masse molaire [g/mol]	La pureté (P)
Nitrate d zinc $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297.48	98%
Potassium chloride (KCl)	74.55	~100%
Chlorure de sodium (NaCl)	58.44	99.7%
Acide sulfurique (H_2SO_4)	98.04	98 %
Thioacétamide (C_2H_5NS)	75.13	~100%

II.1.3. Le dispositif expérimental

II.1.3.1. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est en verre pyrex à trois électrodes (**Figure II.1**), une électrode de travail, une contre électrode (auxiliaire) en platine et une électrode de référence au calomel saturé (ESC). Elle est munie d'un couvercle à trois orifices permettant le passage des électrodes. Sa capacité est de 100mL. Tous les dépôts électrochimiques sont réalisés à température ambiante.

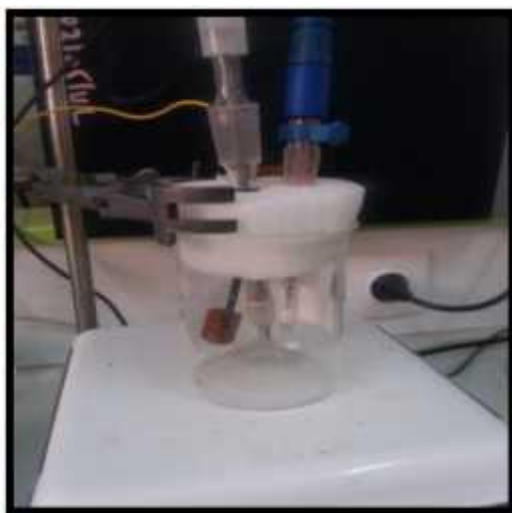


Figure II.1 : schéma de la cellule électrochimique.

➤ Substrat

Comme substrat, nous avons utilisé Une plaque circulaire de cuivre de surface active égale 0.5 cm^2 .

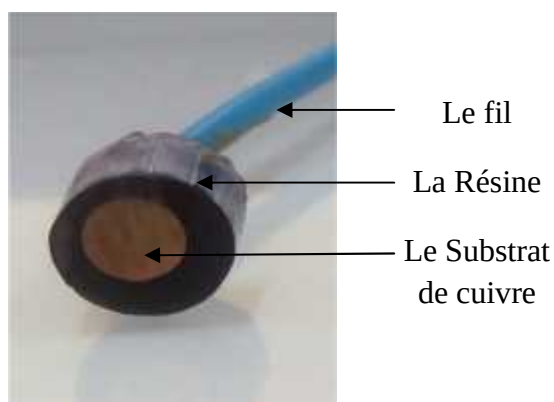


Figure II.2: type d'échantillon.

Avant chaque essai, et afin d'avoir des résultats reproductibles, l'électrode de cuivre est soumise aux opérations de prétraitement suivantes :

- Polissage mécanique au moyen d'une polisseuse (figure II.3) munie d'un disque rotatif de papier abrasif de granulométrie 800, 1200, 2000 μ . Pour éviter un échauffement de l'échantillon lors de son polissage sur l'abrasif, on le lubrifie avec de l'eau.
- Rinçage à l'acétone puis à l'eau distillée (élimination des matières abrasives).



Figure II.3 : polisseuse utilisé dans le polissage mécanique.

II.1.3.2. Appareillage et montage électrochimique

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat modèle (PGZ 402) ; ils sont pilotés par un micro-ordinateur doté du logiciel *Voltamaster 4.0*.

Le montage électrochimique utilisé pour l'élaboration des revêtements ainsi que leur étude électrochimique est montré ci-dessous (**Figure II.4**).



Figure. II.4: Schéma du dispositif expérimental utilisé.

II.1.3.3. Bain d'électrodéposition

A partir des résultats issus de l'étude bibliographique de la synthèse des films minces de zinc et de l'oxyde de zinc, nous avons choisi le milieu suivant :

Tableau(II.2): Les compositions chimiques de bain

	Concentration mol/l	Volume [ml]	Masse [g]
Nitrate d zinc $Zn(NO_3)_2, 6H_2O$	0.1	100	2.97
Potassium chloride (KCl)	0.01	100	0.075
Acide sulfurique (H_2SO_4)	0.5	2 goutte	-
Thioacétamide (C_2H_5NS)	0.001	100	0.0075
	0.01	100	0.075
	0.1	100	0.75

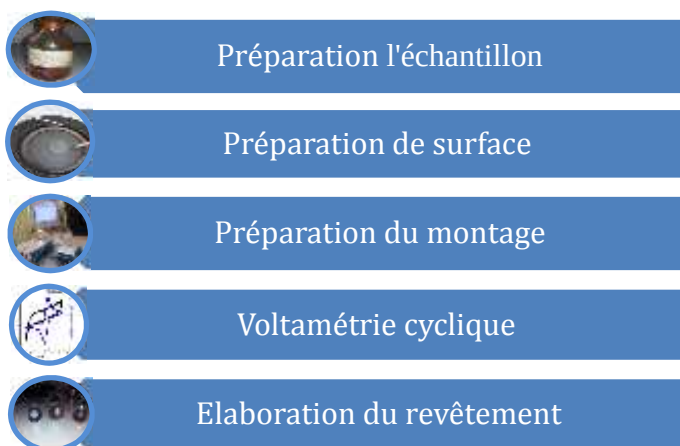
Les paramètres physiques sont présentés dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Paramètres physiques choisis pour l'électrodéposition des revêtements.

Température	20°C
PH	4
volume	100 ml

II.1.4. Protocole utilisé :

Une procédure d'élaboration des revêtements a été mise en place, décrit par les étapes suivante:



II.2. Résultats et discussion :

II.2.1. Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques retenues dans ce travail sont la voltammetrie linéaire et cyclique et la chronoamperometrie.

II.2.2. La voltamétrie cyclique (voltampérométrie) :

La voltamètre cyclique consiste un balayage de potentiel à 50 mV/min depuis le potentiel initial de (100 mV jusqu'à -1600 mV) suivi d'un balayage jusqu'au potentiel initial.

Un voltammogramme cyclique (1 cycle) à été réalisé selon des conditions opératoires sont identiques aux précédentes : pH=4, température=20°C (ambient). Le balayage en potentiel a été réalisé dans le sens anodique, puis vers le sens cathodique.

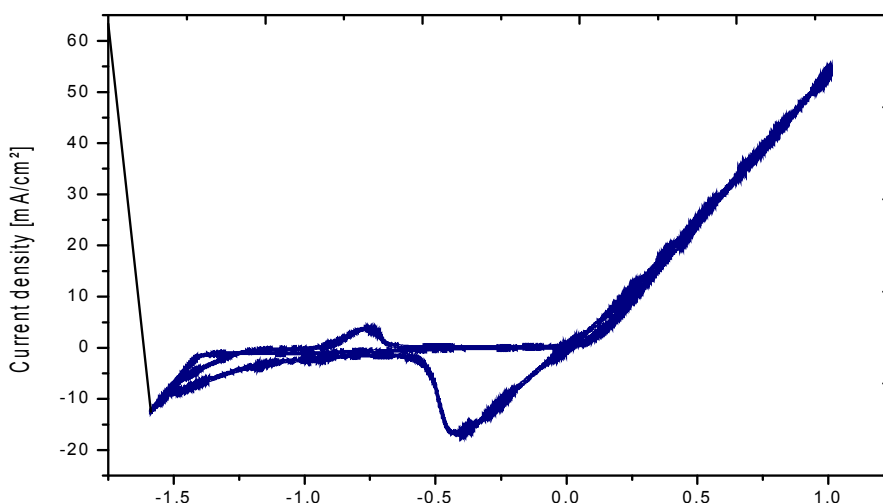


Figure II.5: Voltamétrie Cyclique de substrat de cuivre dans une solution de nitrate de Zinc.

Un petit pic anodique apparaît, il correspond à l'oxydation de Zinc en Zn^{+2} (pic 1), son potentiel de pic se situe à environ (-0.75 V), un deuxième pic cathodique est obtenu au balayage retour à (-0.4 V), il correspond à la réduction des ions de zinc en zinc métallique, il est suivi par une chute importante du courant qui est dû au fort dégagement de l'hydrogène à ces potentiels.

✓ Formation de dépôts de Zinc sur l'électrode du cuivre :

Voltamétrie cyclique :

Nous avons étudié initialement des dépôts de Zinc sur un substrat de cuivre de surface 0.5 cm² par voltamètre cyclique tracé avec une vitesse de balayage de 50 mV/s dans un domaine de potentiel compris entre (0.3 V à -1.8 V/ECS) .

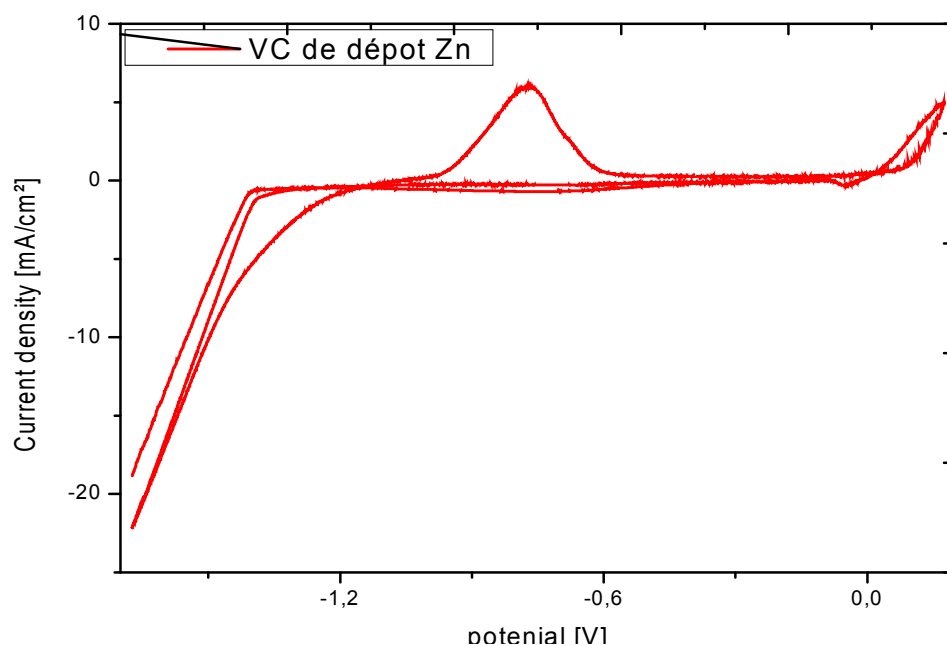


Figure II.6 : Voltamétrie Cyclique du cuivre en présence de nitrate de zinc.

II.2.4. La chronoampérométrie :

En exploitant les résultats du voltamètre cyclique, nous avons pu choisir les meilleurs paramètres (le potentiel à appliquer et le temps nécessaire) qui nous permettent la formation de dépôts de bonne qualité.

La figure suivant présente la courbe de dépôt de Zinc.

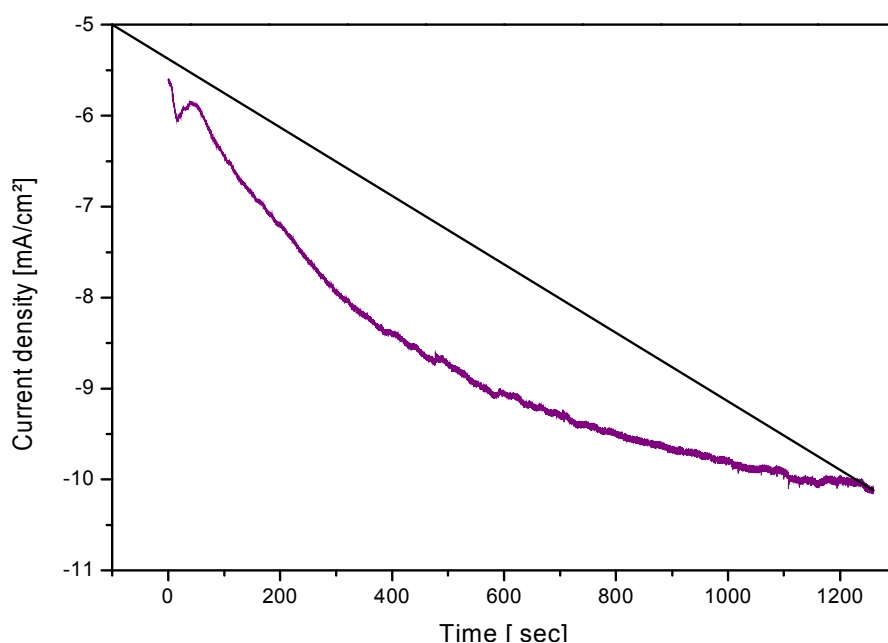


Figure II.7: Chronoampérométrie d'électrodéposition de zinc à un potentiel de (-750 mV).

En exploitant les résultats du voltamètre cyclique de la figure (II.5), nous avons pu choisir le courant à appliquer pour déposer de dépôt de Zinc avec une bonne adhérence.

Le potentiel du pic cathodique du voltamètre cyclique est (-0.4 mV / ECS) et le temps qui appliqué cette E égale à 16 min ; ce pic est caractéristique de la réduction des ions de Zinc.

En nous basant sur ces résultats nous avons pu déposer des films minces de Zinc sur l'électrode de cuivre.

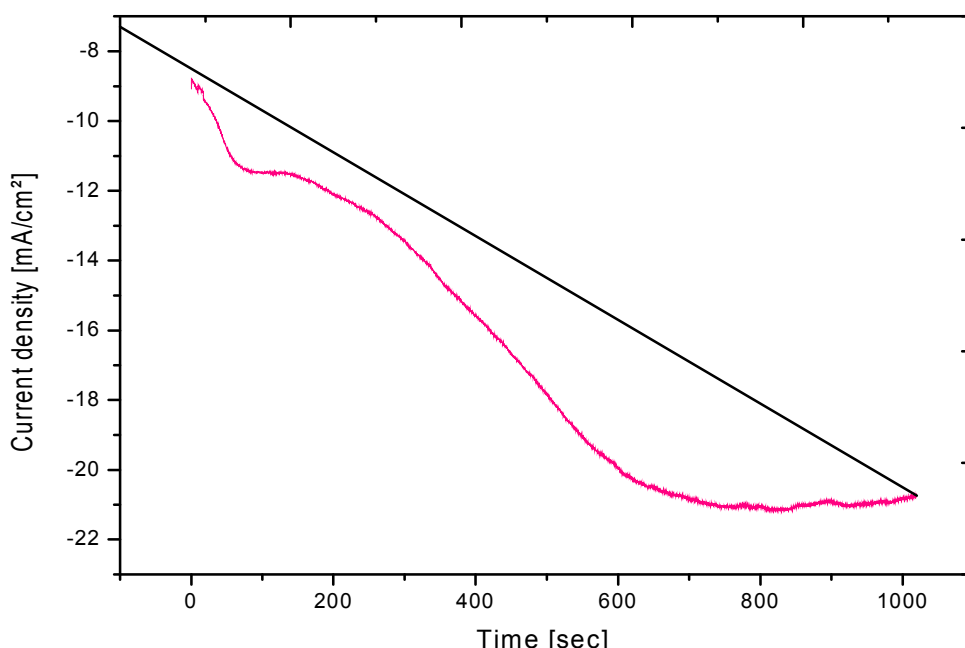


Figure II.8 : Chronoampérométrie d'électrodéposition de zinc à un potentiel de (-400 mV).

II.2.5.L'effet de la vitesse de balayage :

La figure suivante présente les courbes de voltamètre cyclique réalisées dans le bain d'électrodéposition avec quatre Vitesse différentes: 25mV/s, 50mV/s , 75mV/s et 100mV/s .

Le suivi de l'étude cinétique de notre système est un moyen important qui nous permet de définir les étapes l'imitant et le processus réactionnel dans notre milieu. Nous avons réalisé une étude par voltamètre cyclique à différentes vitesses de balayage, à savoir : (25, 50, 75 et 100 mV/s) ; le balayage du potentiel a été effectué dans le sens cathodique, de domaine (0 à -2,5 V). Les voltammogrammes obtenus sont présentés dans la figure suivant :

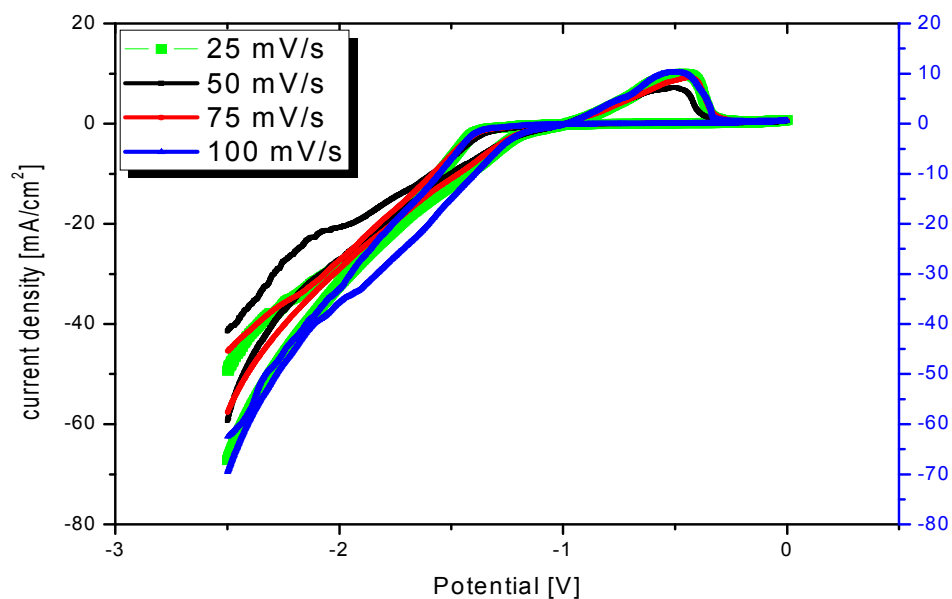


Figure II.9: courbe de VC de électrode dans quatre vitesses différent .

II.2.6.L'effet de l'addition de Thioacétamide :

Tracé plusieurs voltamètre cyclique de l'électrodéposition de zinc sur du cuivre dans la solution nitrate de zinc et avec le produit Thioacémide dans la solution nitrate de zinc.

tracés la courbe sont présentés sur la figure suivant :

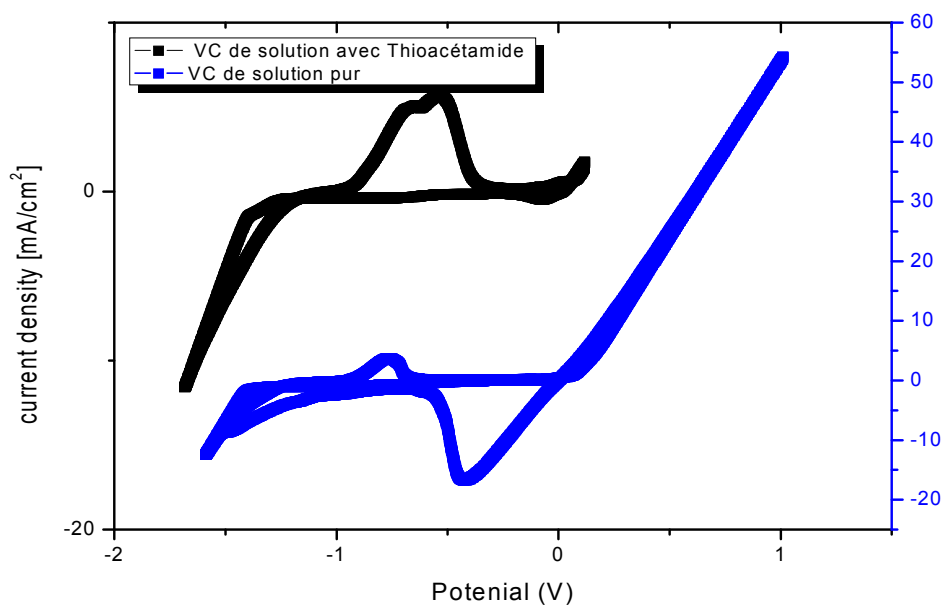


Figure II.10 : Courbe Voltamètre cyclique la différence de l'électrode de cuivre dans la solution nitra de Zinc avec Thioacémide et dans la solution pur.

Dans la solution nitrate de Zinc pur : Un petit pic anodique apparaît, il correspond à l'oxydation de Zinc en Zn^{2+} (pic 1), son potentiel de pic se situe à environ (-0.75 V), un deuxième pic cathodique est obtenu au balayage retour à (-0.4 V), il correspond à la réduction des ions de zinc en zinc métallique, il est suivi par une chute importante du courant qui est dû au fort dégagement de l'hydrogène à ces potentiels.

Par à pour dans la solution nitrate de Zinc avec le produite Thioacétamide :

Deux pic anodique apparaît, il correspond à l'oxydation de Zinc en Zn^{2+} (pic 1), son potentiel de pic se situe à environ(-0.5 et -0.7 V), un deuxième pic cathodique est obtenu au balayage retour à (-0.1 V), il correspond à la réduction des ions de zinc en zinc métallique, il est suivi par une chute importante du courant qui est dû au fort dégagement de l'hydrogène à ces potentiels.

II.2.7.Elaborations de revêtement d'oxyde de zinc par chronoampérométrie :

Le tracé caractéristique peut être divisé en deux intervalles de temps :

Premier étape (0 - 20 Sec) : la diminution de courant correspond à la croissance des germes donc à diminution de la surface active sur l'électrode.

Deuxième étape (20 – 180 Sec) : l'augmentation de la densité de courant. cette augmentation de courant est traduit par le fait de la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé.

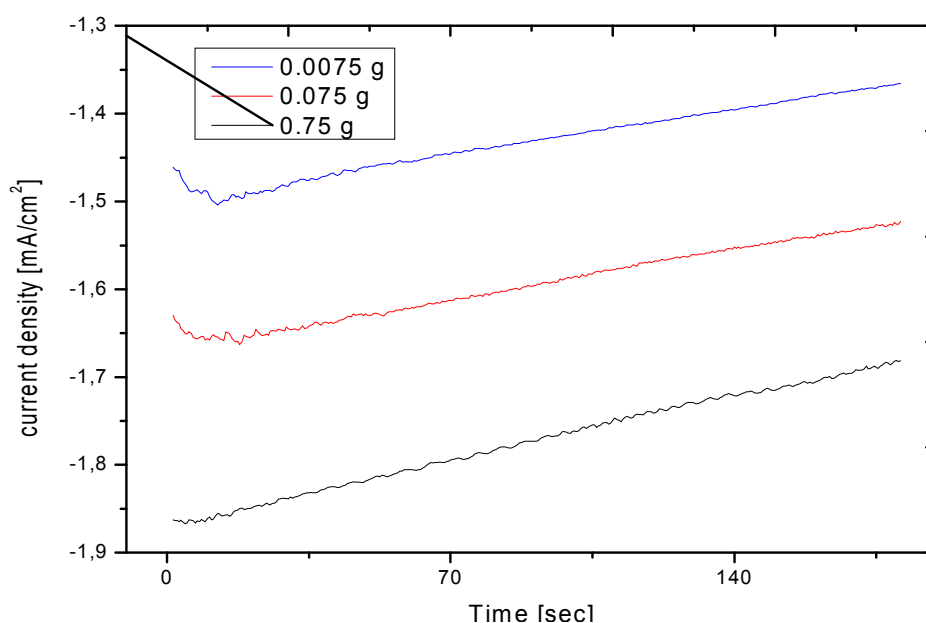


Figure II.11 : courbe de chronoampérométrie De dépôt différence à trois masse.

La différence entre les trois courbes est traduit par l'effet de l'additif thioacétamide qui joue le rôle d'un agent complexant minimise l'évolution de l'hydrogène.

II.2.8. Caractérisation des dépôts par la polarisation :

La résistance ou la corrosion en milieu chloruré des dépôts d'oxyde de Zinc a été évaluée également en traçant les droites de Tafel dans un faible domaine de potentiel de part et d'autre du potentiel E_{corr} . Les valeurs de la densité de courant de corrosion i_{corr} ont été déterminées à partir de l'intersection de la droite anodique avec la droite perpendiculaire issue du potentiel E_{corr} .

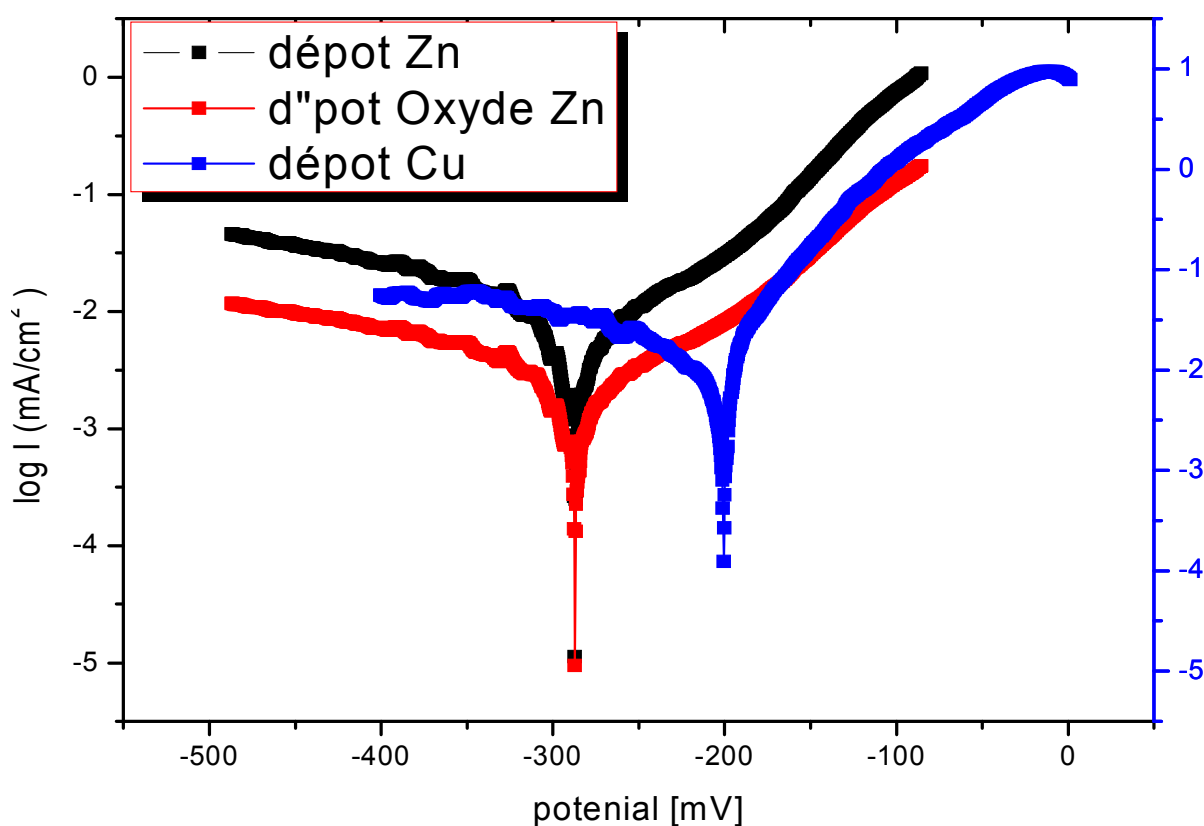


Figure II.12 : Courbes de polarisation du cuivre et les revêtements de zinc et d'oxydes de zinc dans 3% NaCl à température ambiante.

-L'ensemble des valeurs de E_{corr} , i_{corr} et la résistance de polarisation R_p des échantillons est regroupé dans le tableau suivant :

Tableau II.4: paramètres cinétiques i_{corr} , $E_{i=0}$ et R_p déduits des droites de Tafel des dépôts dans une solution de NaCl 3%.

	Substrat de Cu	Dépôt Oxyde de Zn	Dépôt de Zn
$E_{i=0}(\text{mV})$	-200.9	-287.1	-287.1
$i_{corr}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	15.69	4.84	1.8753
$R_p(\text{K}\Omega.\text{cm}^2)$	1.06	2.14	11.53

✓ **Courbes de polarisation de tafel :**

le potentiel libre est le potentiel de corrosion

Le potentiel libre est approximativement proche au potentiel de corrosion c'est le potentiel que prend ton métal quand il est plongé dans une solution NaCl .il peut évoluer dans le temps.

La courbe de polarisation selon la théorie de Tafel, $\log I = f(E)$ donne théoriquement une droite cathodique (réaction de réduction de l'oxygène ou du proton) et une droite anodique (oxydation du métal) de part et d'autre du potentiel de corrosion.

Le courant de corrosion est déduit par les coordonnées du point d'intersection de ces 2 droites.

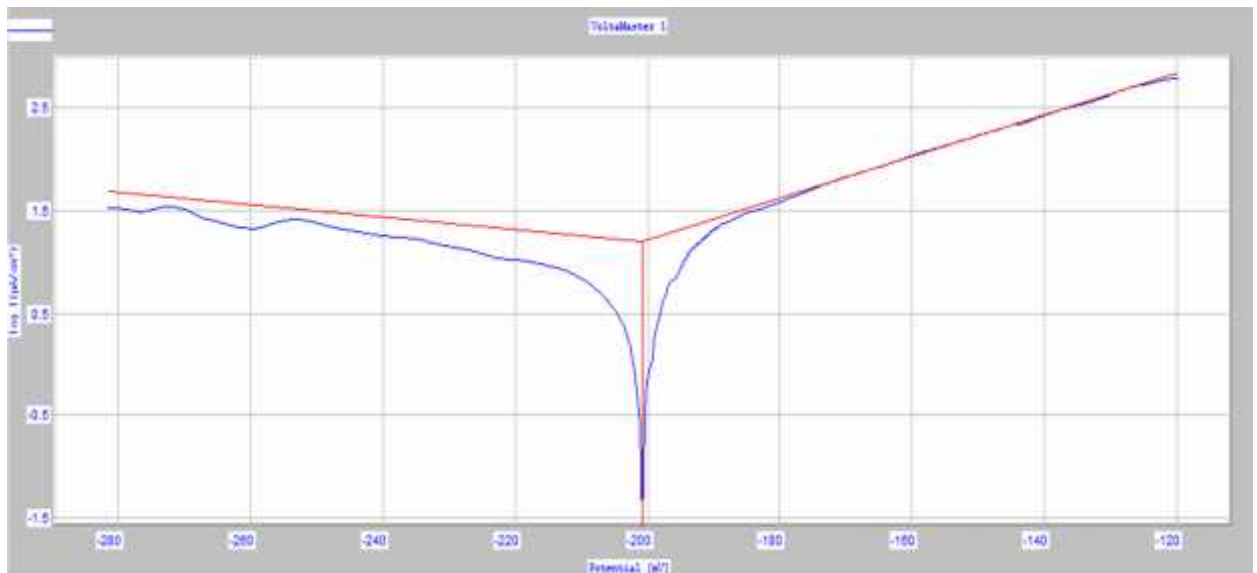


Figure II.13 : courbe $\log |I| = f(E)$.

II.6.9. Discussion sur les branche anodiques :

La figure suivant représente tracés la partie anodique:

La cinétique des réactions d'oxydation de zinc électrodéposé sur le cuivre augmente en fonction de la concentration de TAA et par conséquent l'évolution de la densité de courant en fonction de la concentration pour tensions imposés de trois concentrations différentes, qui suggère l'effet de l'additif sur la qualité de la couche de zinc formée.

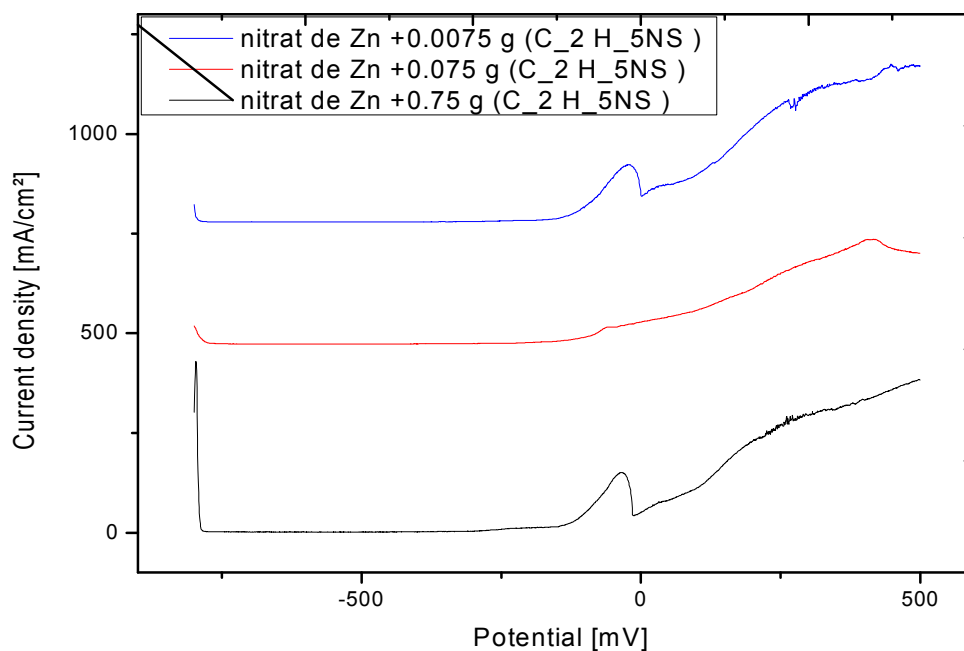


Figure II.14: courbes de corrosion de dépôt différance le trois masse.

Introduction générale

Conclusion générale

Dans ce travail une étude expérimentale des revêtements à base de zinc.

Pour cela, l'influence des concentrations du Zinc a fait l'objet principal.

Les revêtements, qui ont été réalisés par électrodéposition sur des substrats cuivre préalablement traités, ont été étudiés par plusieurs méthodes (voltamètre linéaire, voltamètre cyclique, chronoampérométrieetc.) [12].

Grâce à cette étude, des résultats intéressants ont été obtenus et des conclusions en ont été tirées:

- Le test de qualité de dépôt effectué pour tous les dépôts électrodéposés nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence.
- Le test des différents revêtements électrodéposés montre que ces derniers possèdent une bonne dureté, Cette augmentation est due essentiellement à l'augmentation de la concentration de particules solides (ZnO), et qui a pour effet d'améliorer les propriétés protectrices des dépôts.

Enfin l'électrodéposition reste un sujet très important pour les développements de la technologie, on peut obtenir des films métalliques ou oxyde avec différentes caractéristiques.

Dans ce cas l'électrodéposition est qu' une excellente méthode pour une meilleure électriques d'inter connexions.

Comme perspectives le reste à faire est la caractérisation par le microscope électronique (MEB) pour étudier la morphologie des dépôts ainsi que la DRX et l'EDAX pour l'analyse élémentaire .

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] B. Baroux, La corrosion des métaux, Passivité et corrosion localisée, Dunod, Paris, 2014.
- [2] H.Uhlig, Corrosion et protection, DUNOD, 1970.
- [3] A.MEKKAOUI << Élaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel Déposés Par Voie Electrochimique >> , Mémoire de fin d'étude en Master , Université Mohamed Khider Biskra , (2013).
- [4] H. Ben Temam, Caractérisation de Revêtements Composites Constitués d'une Matrice de Nickel et d'une Dispersion de Particules Solides Obtenus par Voie Electrolytique, Thèse de doctorat, 2007.
- [5] R. François, Corrosion et dégradation des matériaux métalliques Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés, IFP Publications, Editions Technip, 2009.
- [6] F. Cabral, B. Suffredini, A. Pedrosa, T. Tanimoto, A.S. Machado, Appl. Surf. Scienc. 254 (2008) 5612–5617.
- [7] David Talbot., James Talbot, corrosion science and technology, CRC Press LLC, New Yourk, 1999.
- [8] P. de Lima-Neto, A. N. Correia, G. L. Vaz and P.N. S. Casciano, J. Braz. Chem. Soc., V. 21, 2010.
- [9] EL.GUETTAF TEMAM << Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et de ses Composites Ni/Mo Elaborés par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de Corrosion >> , Thèse de doctorat , Université Mohamed Kheider –Biskra , (2015).
- [10] G. Millazzo, Electrochimie, T2, Ed. Dunod, Paris, 1969.
- [11] L. Kavan, J. Koryta, J. Dvorák, principles of electrochemistry, 2ème édition, Edit. J. Wiley and Sons, (1993).
- [12] S. Boudinar , <<Electrodéposition du système manganèse bismuth : cinétique de dépôt >> , Thèse de doctorat , Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou , (2015).

- [13] Nicolas BERTRAND, « Caractérisation électrique , mise en évidence des phénomènes physicochimiques et modélisation fractionnaire des supercondensateurs à électrodes à base de carbone activé », Thèse de doctorat, Université BORDEAUX 1, Avril 2011.
- [14] A. Martinet, « Etude physico-chimique des électrolytes d'hexafluorophosphate de lithium pour une application dans la batterie lithium-ion », Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2001.
- [15] R. MOLINA , Technique de l'ingénieur, (1985) 2.
- [16] A. GODON, << Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique >> , Thèse de Doctorat , l'Université de La Rochelle , (03 décembre 2010).
- [17] Johanna MULLER. Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate .Thèse de Docteur en Sciences 2010.
- [18] Th. Pauporté, A. Goux, A. Kahn-Harari, N. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, J. Rajeshwar, D. Lincot, j. of phys. and chemist. of sol., 64 (2003) 1737-1742.
- [19] G.BLONDEAU, Oxydation anodique aspects fondamentaux, Technique de l'ingénieur, D955, 12(1979)1-21.
- [20] N.AZZOUZ, K.BELMOKRE, H.TAALLAH, J.PAGETTI, J. Chem. Engin., 77 (1999) 522-529.
- [21] Chantal BADRE, thèse pour obtenir le grade de docteur en chimie physique, Université pierre et marie curie, (2007), Paris.
- [21] Abdellah Moustaghfir, thèse pour obtenir le grade de docteur en Chimie, Sciences des Matériaux, Université Blaise Pascal(2004).
- [22] Dimitri Taïnoff, thèse pour obtenir le grade de docteur en physique, L'université Claude Bernard - Lyon 1(2009).
- [24] Y DAHMANE, thèse pour obtenir le titre de docteur en physique, l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1 (2007).

الملخص :

الودائع المعدنية التي تم الحصول عليها من الكهروكيميائي تهدف إلى تحسين خصائص السطح يتم استخدام الزنك ركيزة النحاس لزيادة الحماية من المعدن. تم استخدام اثنين من التقنيات لإيداع فيلم من الزنك على ركيزة النحاس من أميد كمادة مضافة وطلّى بأكسيد الألومنيوم . استخدمت الطرق الكهروكيميائية على أساس الرسم البياني لاستقطاب ($\log i = f(E)$) و تقنية (chronoamperometry) من أجل تحديد الشروط المدروسة.

الكلمات المميزة: الكهروكيميائي/ الودائع المعدنية/ اثنين من تقنية استخدام .

Résumé :

Les dépôts métalliques obtenus par voie électrochimique ont pour objectif l'amélioration des propriétés de surface. Les dépôts électrolytiques de zinc, sur substrat de cuivre permettent d'accroître la protection du métal. Deux techniques ont été utilisées pour déposer un film de zinc sur un substrat de cuivre à partir d'une solution de $Zn(NO_3)_2$, et le thioacétyl-amide comme additif; électrodéposition cathodique et l'anodisation. Des méthodes électrochimiques ont été utilisées basées sur le tracé des courbes de polarisation $\log i = f(E)$ et la chronoampérométrie pour déterminer les conditions optimales d'élaboration de film de zinc.

Mots clés : électrodéposition/ les dépôts métalliques / volumétrie cyclique/chronoampérométrie

Abstract :

Electrochemical metallic deposits aim to improve the surface properties. Electrolytic deposits of zinc onto copper substrate make it possible to increase the protection of metal. Two techniques were used to deposit a zinc film on a copper substrate from a solution of $Zn(NO_3)_2$, and thioacetyl amide as an additive; Cathodic electroplating and anodizing. Electrochemical methods were used based on the plotting of the $\log i = f(E)$ polarization curves and the chrono-amperometry to determine the optimum zinc film-forming conditions.

Keywords: l'électrodéposition /Electrochemical metallic / volumétrie cyclique /chronoamperometry.