

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليدي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOuat
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie inorganique

Présenté Par :

Karmi Hadjer et Mabssout Tourckia

THEME

Étude d'électrodéposition des alliages Zn-Fe

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. Hamdi. Ah

M.C (A)

Président

Mr. Sebiane. S

M.A (A)

Examineur

Mme. Bouziane. A

M.A (A)

Examinatrice

Mme. Hamdi. FZ

M.A (A)

Rapporteur

Année Universitaire : 2018- 2019

Remerciements

Tout d'abord, je voudrais remercier mon Dieu qui nous a donné force, courage et prospérité pour mener à bien ce travail.

Je voudrais remercier notre enseignante **M^{me}. HAMDI.F. Z. Karima** pour sa confiance dans l'apprentissage de la véritable recherche. Je lui souhaite du succès dans sa vie pratique et sociale, ainsi que pour son aide scientifique, ses encouragements et son soutien moral, ainsi que pour sa contribution importante au développement de ce travail.

Nous remercions le **Dr. HAMDI AHMED**, qui nous a aidés à résoudre certains des problèmes auxquels nous avons été confrontés dans nos recherches et nous lui souhaitons le meilleur des succès. Nous remercions également **SEBIANE SOFIANE**. Et lui souhaitons beaucoup de succès dans sa carrière. Nous voudrions aussi remercier un **BOU ZIANE**.

Nous remercions également le **Dr. FERHAT Mahmoud**, pour nous, la faveur de l'enseignant. Le but de tous les étudiants est de nous donner un coup de main et de nous fournir la science avec tout l'amour qui nous a inspiré. En dépit de cela, nous connaissons également certaines des personnes de qualité de son professeur et une demande dans notre quête de les rechercher, distingué le **Dr. DOULACHE**.

Je voudrais remercier **GERGER Louisa** et **KACEMI Houda** de son département de l'Université de Tamanrasset, pour leur permettre de réussir dans leur vie et de faciliter la recherche, ainsi que tous ceux qui nous ont aidés à mener à bien cette étude.

Enfin, je remercie le comité de discussion d'avoir accepté cette discussion.

Dédicace

Nous avons commencé plus que les mains et les plus difficiles d'entre elles et nous avons beaucoup de difficultés et aujourd'hui nous sommes reconnaissants envers Dieu, nous passons la nuit et des journées fatiguées et la conclusion de notre voyage entre les profondeurs de cet travail.

- ✚ Au phare de la science et de l'imam Mustafa à l'analphabète qui a enseigné aux instruits au maître de la création notre maître Muhammad, la paix soit sur lui.
- ✚ A la fontaine qui ne se lasse pas de donner à ceux qui ont tissé mon bonheur avec des fils tissés de son cœur à ma chère mère.
- ✚ À ceux qui ont cherché et souffert pour jouir du réconfort et de la joie qui n'ont rien épargné pour me pousser dans la voie du succès, ce qui m'a appris à monter les échelons de la vie avec sagesse et patience à mon cher père
- ✚ À ceux qui les aiment dans mes veines et les guident dans leurs souvenirs, je me tourne vers mes sœurs, mes frères, mes oncles et mes descendants.
- ✚ Nous parcourons ensemble la route qui mène au succès et à la créativité et nous travaillons main dans la main. Nous cueillons des fleurs et apprenons à mes amis (Roukia, Faiza, Fatima, Messaouda, Safia) et à mes collègues.
- ✚ À ceux qui nous ont appris les lettres d'or et les mots et expressions des expressions les plus hautes et les plus belles de la science à ceux qui nous enseignent les lettres et leurs pensées phare nous éclairent la biographie de la science et le succès de nos professeurs distingués.

Krami Hadjer et Mabssout Tourckia

Liste de figure

Partie I : synthèse bibliographique

Figure	Titre	Page
Fig.I.1.	Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.	4
Fig.I.2.	Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse.	5
Fig.I.3.	Diagramme d'équilibre E-pH du système zinc-eau, à 25°C [13].	9
Fig.I.4.	Diagramme d'équilibre E-pH du système fer-eau, à 25°C [13].	10

Partie II : Résultats et discussion

Figure	Titre	Page
Fig.II.1	Schéma d'une électrode au calomel saturé.	11
Fig.II.2	L'électrode auxiliaire.	12
Fig.II.3	Schéma d'une électrode de travail (cuivre et l'acier).	12
Fig.II.4	Schéma du montage expérimental utilisé pour l'élaboration des films minces de Zn-Fe.	13
Fig.II.5	Polisseuse à disque (FORCIPOL 2V).	13
Fig.II.6	L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.	16
Fig.II.7	Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.	17
Fig.II.8	Voltampérogramme cyclique d'une électrode de cuivre dans un électrolyte contenant 0.2M de Na ₂ SO ₄ et H ₃ BO ₃ à V=20mv/s.	18
Fig.II.9	Voltampérogrammes cyclique électrode de cuivre dans un électrolyte contenant 0.2M Na ₂ SO ₄ , 0.2M H ₃ BO ₃ , a) 0.1M (ZnSO ₄ , 7H ₂ O), b) 0.1M (FeSO ₄ , 7H ₂ O) et c) alliage (0.1M Zn-0.1M Fe) avec une vitesse de balayage de 20 mv/s et à pH=4.	20
Fig.II.10	Voltampérogrammes cyclique obtenus à différentes vitesses de balayage.	21

Fig.II.11	Courbes de voltammétrie cyclique lors de l'électrodéposition d'alliage Zn-Fe pour différentes concentrations en FeSO ₄	22
Fig.II.12	Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de Zn-Fe sur le cuivre à différentes concentrations de fer. Condition opératoire : t=3min, E=-1270 mV.	23
Fig.II.13	Courbes de voltammétrie cyclique lors de l'électrodéposition d'alliage Zn-Fe sans et avec l'acide borique (0.2M). La solution (0.1M Zn, 0.1M Fe et 0.2M Na ₂ SO ₄).	24
Fig.II.14	Courbes de voltammétrie cyclique lors de l'électrodéposition d'alliage Zn-Fe sans et avec Na ₂ SO ₄ (0.2M). La solution (0.1M Zn, 0.1M Fe et 0.2M H ₃ BO ₃).	25
Fig.II.15	Courbes de voltammétrie cyclique lors de l'électrodéposition d'alliage Zn-Fe sur des substrat en cuivre et en acier. La solution (0.1M Zn, 0.1M Fe, 0.2 M Na ₂ SO ₄ et 0.2M H ₃ BO ₃).	26
Fig.II.16	Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de Zn-Fe sur le cuivre à différents potentiels de déposition. Condition opératoire : solution (0.1M ZnSO ₄ , 0.1M FeSO ₄ , 0.2M H ₃ BO ₃ , 0.2M Na ₂ SO ₄), t=3min.	27

Liste de tableaux

Partie I : synthèse bibliographie

Tableau	Titre	Page
Tableau.I.1.	Quelques caractéristiques du Fer et du Zinc.	9

Partie II : Résultats et discussions

Tableau	Titre	Page
Tableau.II.1	Propriétés chimiques des produits.	14

Sommaire

Remerciement

Dédicaces

Sommaire

Liste d'abréviation

Liste de figure

Liste de tableau

Introduction générale.....1

Partie I : Synthèse bibliographique.

I.1. Introduction.....3

I.2. Couches minces.....3

I.2.1. Notion de couche mince3

I.2.2. Étapes de formation d'une couche mince.....3

I.2.3. Méthodes d'élaboration des couches minces.....3

I.3. Électrodéposition.....4

I.3.1. Mécanisme d'électrodéposition.....4

I.3.1.1. Transfert de masse.....5

I.3.1.2. Transfert de charge.....5

I.4. Principe d'électrodéposition et loi de Faraday.....6

I.5. Facteurs thermodynamiques affectant l'électrodéposition des alliages.....7

I.5.1. Composition.....7

I.5.2. Concentration.....	7
I.5.3. Conductivité.....	7
I.5.4. pH du bain.....	7
I.5.5. Température.....	8
I.5.6. Additifs.....	8
I.5.7. Nature du substrat.....	8
I.6. Electrodeposition des alliages.....	8
I.7. Electrodeposition des alliages Zn-Fe.....	8
I.7.1. Propriétés et diagrammes E-pH du Zn et de Fe.....	9
I.7.1.1. Propriétés.....	9
I.7.1.2. Diagramme E-PH.....	9
a. Diagramme E-pH du zinc.....	9
b. Diagramme E-pH du fer.....	10

Partie II : Résultats et discussion

II.1. Introduction.....	11
II.2. Dispositif expérimental.....	11
II.2.1. Cellule électrochimique.....	11
II.2.2. Electrodes.....	11
II.2.2.1. L'électrode de référence (ER).....	11
II.2.2.2. L'électrode auxiliaire (contre électrode).....	12
II.2.2.3. L'électrode de travail (ET).....	12
II.2.3. Montage et appareillage électrochimique.....	12

II.2.4. Préparation de surface des substrats.....	13
II.2.5. Bains d'électrodéposition.....	14
II.2.5.1. Produits chimiques utilisée.....	14
II.2.5.2. Solution Blanc.....	14
II.2.5.3. Bain d'électrodéposition de Zinc.....	14
II.2.5.4. Bain d'électrodéposition de fer.....	15
II.2.5.5. Bain d'électrodéposition d'alliage Zinc-fer.....	15
II.3. Méthodes électrochimiques.....	15
II.3.1. Voltamétrie cyclique.....	15
II.3.2. Chronoampérométrie.....	16
II.4. Résultats et discussion.....	18
II.4.1. Etude électrochimique.....	18
II.4.1.1. Voltammétrie cyclique de solution blanc.....	18
II.4.1.2. Voltammétrie cyclique de Zinc, Fer et alliage Zn-Fe.....	19
II.4.1.3. Influence de la vitesse de balayage.....	20
II.4.2. Etude de l'influence de quelques paramètres d'élaboration sur l'électrodéposition de l'alliage Zn-Fe	21
II.4.2.1. Influence de la concentration de fer.....	21
a. Voltammétrie cyclique.....	21
b. Chronoampérométrie.....	22
II.4.2.2. Influence de l'acide borique (H₃BO₃).....	23
II.4.2.3. Influence du Sulfate de sodium (Na₂SO₄).....	24
II.4.2.4. Influence du substrat.....	25

II.4.2.5. Influence du potentiel déposition.....	26
Conclusions générales.....	28
Références bibliographiques.....	29

Liste d'abréviation

C : Concentration.

CVD : Chemical V a pour De posit.

D : Coefficient de diffusion.

E_{pa} : Potentiel de pic anodique.

E_{pc}: Potentiel de pic cathodique.

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

F : Constant de Faraday.

I : Courant de l'électrolyse imposé pour déposer le métal M(A).

I_{pa} : Courant de pic anodique.

I_{pc} : Courant de pic cathodique.

M : La masse molaire (g/mol).

PVD : Physiquical V a pour De posit.

S : Superficiel de l'électrode (cm²).

T : Température.

V : La vitesse d'électrodéposition (m/s).

m: La masse déposée (g).

n : Nombre de moles d'électrons échangés dans la réaction de réduction (égale à la valence).

i : Densité de courant (A/cm²).

q : Quantité de charge.

t: Temps (durée du dépôt) (sec).

ΔE_p: Potentiel de pic.

ρ : La masse volumique.

ε : L'épaisseur du film métallique.

List d'abréviation

C : Concentration.

CVD : Chimique V a pour De posit.

D : Coefficient de diffusion.

Epa : Potentiel de pic anodique.

Epc: Potentiel de pic cathodique.

Epa/2, Epc/2 : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

F : Constant de Faraday.

I : Courant de l'électrolyse imposé pour déposer le métal M(A).

Ipa : Courant de pic anodique.

Ipc : Courant de pic cathodique.

M : La masse molaire (g/mol).

PVD : Physiqucal V a pour De posit.

S : Superficiel de l'électrode (cm²).

T : Température.

V : La vitesse d'électrodéposition (m/s).

V/ECS : volt électrode calomel sature.

V/ENH : volt électrode naturel hydrogène.

m: La masse déposée (g).

n : Nombre de moles d'électrons échangés dans la réaction de réduction (égale à la valence).

i : Densité de courant (A/cm²).

q : Quantité de charge.

t: Temps (durée du dépôt) (sec).

ΔE_p : Potentiel de pic.

ρ : La masse volumique.

ε : L'épaisseur du film métallique.

Introduction générale

Il existe différentes manières de protéger les métaux et d'acquérir des propriétés chimiques et physiques, notamment les revêtements protecteurs, en particulier ceux obtenus par électrodéposition. Cette dernière est une technologie puissante et multidisciplinaire, comprenant principalement la chimie électromécanique des solutions, la chimie physique des surfaces et les métaux.

La déposition électrochimique des métaux et des alliages sur des substrats métalliques joue un rôle très important dans différents domaines de la technologie moderne. Elle est utilisée très largement dans diverses applications potentielles telles que : la microélectronique, les dispositifs électro-optiques, la prévention des corrosions chimiques, les biotechnologies, les cellules solaires, l'isolation thermique, la décoration, etc. Ces dernières années, l'électrodéposition des métaux sur différents substrats a été largement étudiée [1-2].

La méthode électrochimique présente deux avantages majeurs : l'avantage économique due au faible coût en comparaison avec les méthodes classiques dites physiques et la possibilité de travailler dans les conditions ambiantes de pression et de température, de plus, cette technique est sans danger pour l'environnement.

Le zinc est un métal de plus en plus utilisé étant donné sa faible densité et ses bonnes propriétés mécaniques. Il est l'élément le plus électropositif parmi les métaux industriels (magnésium, aluminium, cadmium, fer, plomb, étain, nickel, cuivre, argent or et platine). Lorsqu'il est utilisé comme revêtement, il se comporte comme une anode sacrificielle et protège le substrat contre la corrosion.

Récemment, l'intérêt des revêtements des alliages de Zn-Ni et Zn-Co a augmenté en raison de leurs propriétés mécaniques et à la corrosion par rapport aux revêtements de zinc pur [3, 4].

L'objectif de ce travail est donc d'obtenir par électrodéposition des alliages zinc-fer sur cuivre et d'étudier l'influence de quelques paramètres sur l'électrodéposition de ces alliages.

Pour cela nous avons structuré ce mémoire de la manière suivante :

La première Partie est consacrée à une synthèse bibliographique sur le processus d'électrodéposition des métaux et alliages

La deuxième partie comporte les méthodes et les différentes techniques utilisées pour la réalisation de ce travail et aux Les résultats et leurs discussions.

Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus et les perspectives pour la poursuite de ce travail.

Partie I :
SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

Nombreuses technologies de dépôt permettent de déposer un matériau à la surface d'une pièce pour changer leurs propriétés de surface. Parmi les techniques les plus utilisées nous pouvons citer : l'électrodéposition, les dépôts chimiques, l'immersion dans un bain de métal en fusion, les dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur et la projection thermique. Les Applications de ces dépôts concernent essentiellement la protection contre l'usure et la corrosion, la décoration ou la réalisation de dépôts à propriétés physiques spécifiques (électrique, magnétique et thermique...).

I.2. Couches minces

I.2.1. Notion de couche mince

La couche mince est une pellicule fine d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé substrat dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche son caractère quasi bidimensionnel, cela entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident qu'à chaque épaisseur plus faible, cet effet de bidimensionnelle sera plus important. Ce pendant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil ; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [5].

I.2.2. Étapes de formation d'une couche mince

Le processus de dépôt d'une couche mince s'effectue en trois étapes [5,6] :

- Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

I.2.3. Méthodes d'élaboration des couches minces

Il existe de nombreuses techniques de dépôt des couches minces qui sont réparties en général classées en deux grandes familles : méthodes physiques et méthodes chimiques. La figure I.1, résume le classement de toutes ces méthodes.

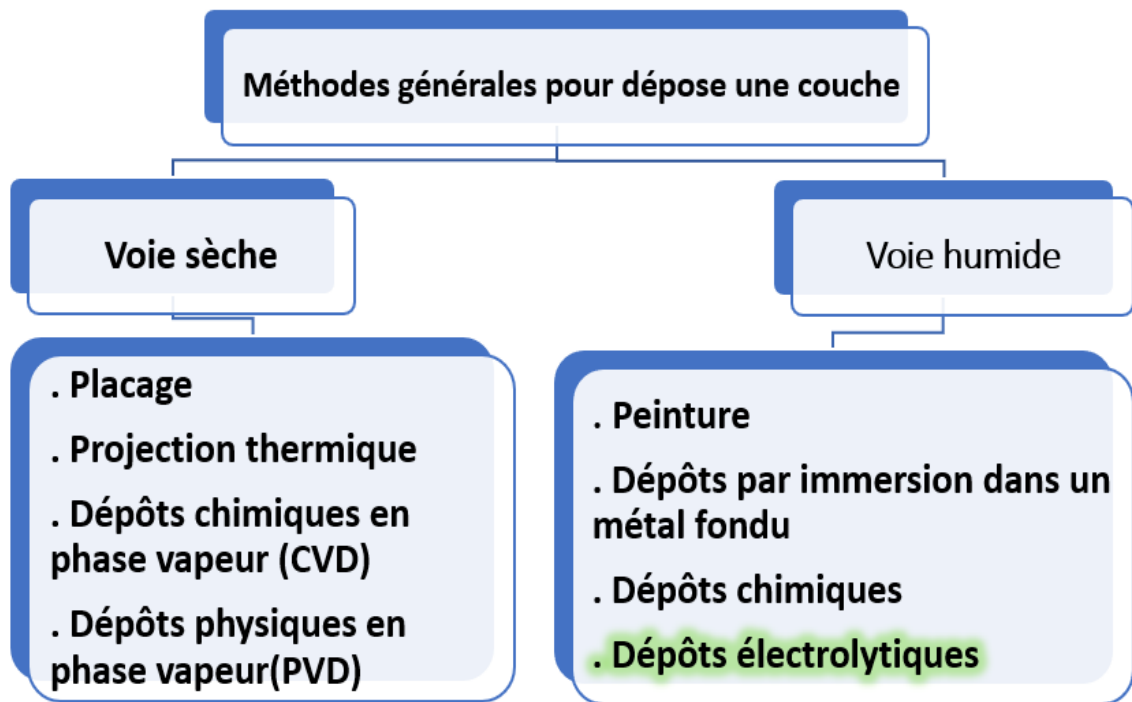


Figure I.1: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

I.3. Électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité du courant, ...), il est possible d'obtenir des tailles de grains nanométriques. Durant ces dernières années, cette technique de synthèse a été souvent utilisée pour l'élaboration des nanostructures. Cette large utilisation de la voie électrochimique est due aux faibles coûts, facilité et rapidité de mise en œuvre de cette dernière technique. L'électrodéposition permet d'obtenir des structures de très bonne qualité cristalline, comparable aux techniques sophistiquées travaillant sous ultravide. Il est aussi possible d'obtenir des revêtements présentant une texture plus ou moins marquée. Cette technique d'élaboration peut présenter l'inconvénient d'incorporer dans le revêtement des impuretés présentes dans la solution électrolytique. Ces impuretés sont alors susceptibles d'influencer fortement le comportement physico-chimique du dépôt [7, 8].

I.3.1. 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'électrocristallisation peut être décrit de manière simplifiée par les deux étapes suivantes :

I.3.1.1. 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...).

I.3.1.2. 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].

La figure I.2, récapitule les différents types de transfert au cours d'une électrolyse.

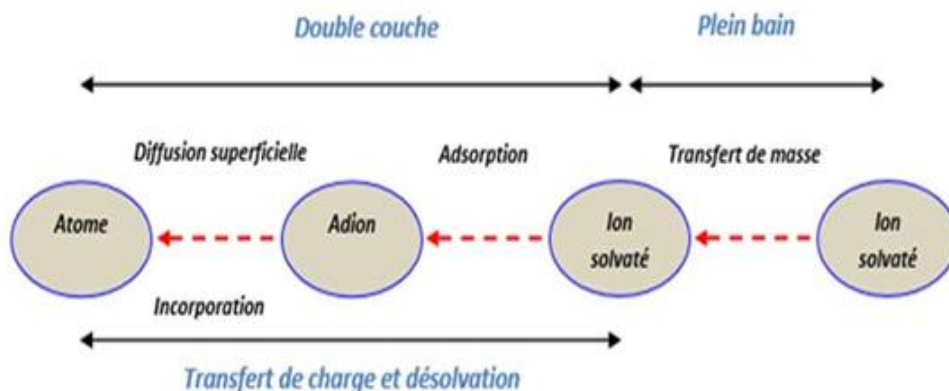


Figure I.2: Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse.

I.4. 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 les 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].

$$q = i.t \quad (2)$$

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% :

$$m = M.I.t/n. F = M.i.s.t/n.F \quad (3)$$

Où

m : masse déposée (g).

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

I : 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 :

$$V = \varepsilon/t \quad (4)$$

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

$$m = \rho.S.\varepsilon \quad (5)$$

De (3) et (5) on obtient :

$$V = M.i/n.F.\rho \quad (6)$$

I.5. Facteurs thermodynamiques affectant l'électrodéposition des alliages

La réaction de déposition électrolytique et la qualité du dépôt engendré (propriétés physico-chimiques et mécaniques) dépendent essentiellement de l'action exercée par la modification des divers paramètres, tels que (la concentration, composition, conductivité, pH du bain, température, additifs et nature du substrat ...) [10] :

I.5.1. La composition

Le métal à déposer peut-être introduit sous forme de cations hydratés ou d'anions complexes. Dans le premier cas, il faut que la réaction d'électrode provoque d'abord leur transfert puis leur déshydratation avant la décharge ; leur concentration est généralement assez élevée pour une question de réserve en métal dissous et de conductivité suffisante de la solution.

I.5.2. La concentration

Cette caractéristique de la solution joue un rôle essentiel sur la conductivité et la cristallisation du métal déposé. En ajoutant que la taille des cristaux métalliques dépend des valeurs relatives de la vitesse de germination V_g et de la vitesse de croissance des cristaux V_{cr} . L'augmentation de la concentration en cations métalliques entraîne un accroissement de la vitesse de cristallisation, d'où une évolution vers les dépôts à grains grossiers. En général, on désire dans la pratique obtenir des dépôts lisses à grains fins. Il est donc souhaitable de travailler avec des solutions de concentration faible.

I.5.3. La conductivité

Elle doit être la plus élevée possible pour diminuer la consommation spécifique d'énergie. Néanmoins, la résistance de l'électrolyte permet au bain d'être maintenu à une certaine température grâce aux calories libérées par effet Joule. La conductivité peut être ajustée par la teneur en sels métalliques de base et éventuellement par des électrolytes d'appoint (acides, bases et sels alcalins).

I.5.4. Le pH du bain

Le pH est à maintenir dans des limites compatibles avec la stabilité en solution du cation métallique ou du sel complexe. Il doit être stabilisé notamment si la réaction d'électrode est accompagnée d'une réaction acido-basique consommant ou libérant des H^+ (ou des OH^-).

I.5.5. La température

L'élévation de température améliore la conductivité de la solution et diminue les tensions internes dans les dépôts cathodiques. Autrement dit, elle diminue la surtension puisque la température agit toujours dans le sens d'une accélération de la cinétique.

I.5.6. La Additifs

En dehors des sels métalliques de base, il y a toujours d'autres additifs à incorporer dans les bains. Il peut s'agir d'additifs minéraux tels que des acides, des bases, des mélanges tampons ou des sels d'alcalins.

I.5.7. La 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 [11]. 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.

I.6. Électrodéposition des alliages

Pour que deux ou plusieurs éléments soient réduits simultanément à l'interface de l'électrode, il est nécessaire qu'ils se trouvent sous formes ioniques telles qu'ils aient un même potentiel de déposition. Ainsi, ce potentiel dépend du potentiel d'oxydoréduction des éléments chimiques. Pour rapprocher le potentiel d'oxydoréduction, diverses solutions peuvent être envisagées, telles que l'utilisation d'agents complexants (inorganiques alcalins et organiques) ou d'additifs (organiques et minérales).

I.7. Électrodéposition des alliages Zn-Fe

L'objectif visé dans ce travail est d'étudier l'effet de quelques paramètres sur l'élaboration des couches minces de type Zn-Fe. Cette étude impose tout d'abord de connaître la structure de ce type d'alliage.

En général, les alliages métalliques sont la combinaison de deux ou plusieurs métaux sous forme de couches minces métalliques, par exemple les alliages de type : Zn-Fe, Fe-Co-Ni, Zn-Ni....

Les alliages de zinc avec le groupe des métaux (Ni, Co et Fe...) ont attiré beaucoup d'intérêt parce que ces alliages présentent de manière significative une résistance à la corrosion supérieure à celle du zinc pur et ont une possibilité de remplacer le revêtement de cadmium car il est toxique. L'électrodéposition de ces alliages est classée comme anormale par Brenner [12].

I.7.1. Propriétés et diagrammes E-pH du Zn et de Fe

I.7.1.1. Propriétés

Les principales caractéristiques de ces deux éléments sont représentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau I.1 : Quelques caractéristiques du Fer et du Zinc

Element	Zn	Fe
Numéro atomique	30	26
Masse atomique (g/mol)	65,38	55,845
Structure électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
Masse volumique (g/cm ³)	7,1	7,874
Structure cristallographique	Hexagonal	α (CC), γ (CFC)*, δ (CC)*
Rayon α (Å)	1,35	1,27
Température de fusion (°C)	419,5°C	1535
Couleur	Gris-bleuté	blanc argenté

I.7.1.2. Diagramme E-pH

a. Diagramme E-pH du zinc

D'après le diagramme de Pourbaix de zinc à 25 °C représenté sur la figure I.3, le domaine de stabilité du zinc métallique ne comporte aucune zone commune avec celui de l'eau. Cemétal est ainsi non noble. Le zinc peut être oxydé avec formation d'oxyde de zinc Zn(OH)₂.

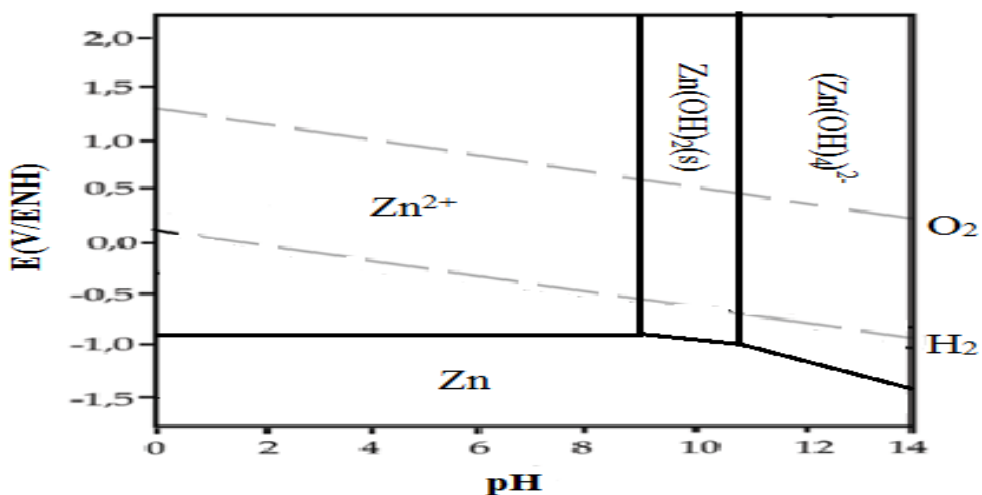


Figure I.3: Diagramme d'équilibre E-pH du système zinc-eau, à 25°C [13].

b. Diagramme E-pH du fer

D'après le diagramme de Pourbaix de fer à 25 °C représenté sur la figure I.4, le fer est quant à lui nettement plus noble que le zinc. Le fer peut être oxydé avec formation d'oxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

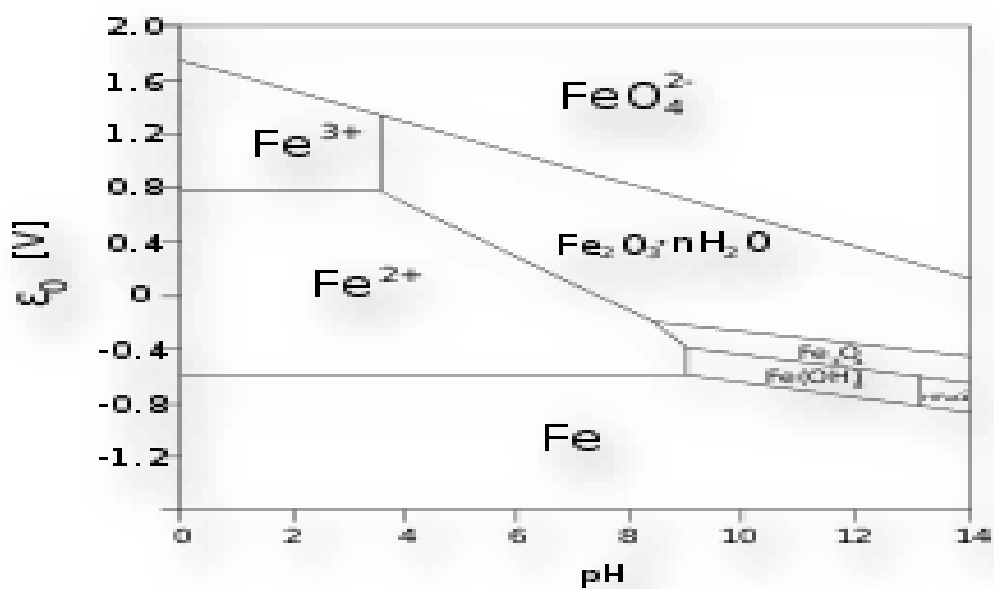


Figure I.4: Diagramme d'équilibre E-pH du système fer-eau, à 25°C [13].

Partie II :

EXPERIMENTALE

II.1. Introduction

Il est cette partie nous présentons les produits chimiques, l'appareillage, les méthodes et des différentes techniques utilisées, mis en œuvre pour l'étude des dépôts électrolytiques Zn, Fe et l'alliage Zn-Fe sur des substrats en cuivre et en acier.

II.2. Dispositif expérimental

II.2.1. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est constituée d'une cellule en verre PYREX d'une capacité de 250ml contenant un électrolyte (dont nous donnerons la composition plus loin) dans lequel plongent les électrodes de travail, auxiliaire et de référence :

II.2.2. Electrodes

Nous avons utilisé trois électrodes:

II.2.2.1. L'électrode de référence (ER)

Est au calomel saturé (ECS: Hg /Hg₂Cl₂ /KCL). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) à température 25°C est égal à 0.244 V/ENH (figure II.1).

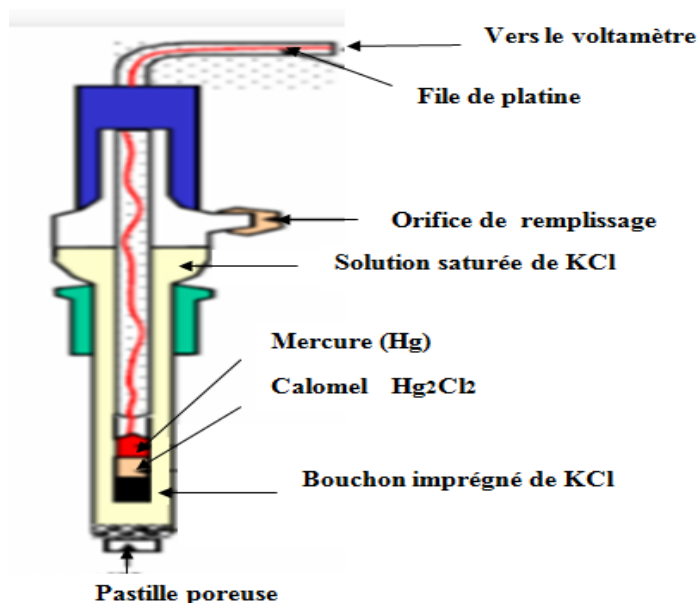


Figure II.1: Schéma d'une électrode au calomel saturé.

II.2.2.2. L'électrode auxiliaire (contre électrode)

Elle est en général en métal inerte comme le platine et le graphite. Dans notre cas, nous avons utilisé une contre électrode en platine de surface d'environ 1 cm^2 (figure II.2).



Figure II.2: L'électrode auxiliaire.

II.2.2.3. L'électrode de travail (ET)

Nous avons utilisé deux types de substrats : une plaque de cuivre de surface 0.5 cm^2 et une plaque d'acier de surface de 1 cm^2 (figure II.3).



Figure II.3: Schéma de l'électrode de travail (cuivre et l'acier).

II.2.3. Montage et appareillage électrochimique

Les électrodes sont reliées directement avec le potentiostat-galvanostat de type VOLTALABPGZ 401 piloté par un microordinateur qui enregistre les données et on peut ainsi reconstituer les courbes du dépôt en exploitant les deux techniques électrochimique utilisées à savoir la Voltampérométrie et la chronoampérométrie. La figure II.4 illustre ce montage expérimental.

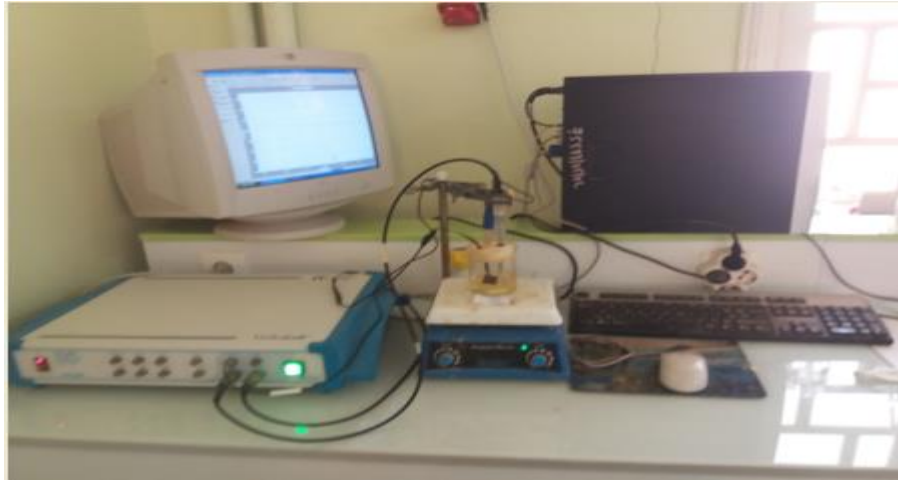


Figure II.4: Schéma du montage expérimental utilisé pour l'élaboration des films minces de Zn-Fe.

II.2.4. Préparation de surface des substrats

Toutes les électrodes d'étude ont été polies mécaniquement avec une polisseuse à disque (figure.II.5). Le polissage mécanique consiste à frotter l'échantillon successivement sur papier abrasifs à granulométrie (P1200, 2000).Ce traitement permet d'obtenir une surface plane et brillante .pour évite un échauffement de l'échantillon lors de son polissage sur papier abrasif on le lubrifie avec l'eau, suivi un rinçage avec l'éthanol et l'eau distillée.



Figure II.5: Polisseuse à disque (FORCIPOL 2V).

II.2.5. Bains d'électrodéposition

Nous avons élaboré des dépôts par la méthode chronopotentiométrique en bain sulfatée des sels de zinc et de fer.

II.2.5.1. Produits chimiques utilisée

Les produits chimiques utilisés dans notre travail sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau II.1: Propriétés chimiques des produits.

<i>Composition</i>	<i>Concentration (mol/l)</i>	<i>La masse molaire (g/mol)</i>	<i>Formules</i>	<i>La pureté %</i>
<i>Sulfate de zinc hydrate</i>	0.1	287.55	ZnSO ₄ ,7H ₂ O	99.5
<i>Sulfate de fer hydrate</i>	0.1	151.9	FeSO ₄ ,7H ₂ O	98.5
<i>Sulfate de sodium</i>	0.2	142.04	Na ₂ SO ₄	99.9
<i>Acide sulfurique</i>	0.2	98,079	H ₂ SO ₄	98
<i>Acide borique</i>	0.2	61.83	H ₃ BO ₃	99.5
<i>Hydroxyde de sodium</i>	0.1	39,997	NaOH	98

II.2.5.2. Solution Blanc

- ❖ Sulfate de sodium (Na₂ SO₄) 0.2M.
- ❖ Acide borique (H₃BO₃) 0.2M.
- ❖ Eau distiller 100 ml.
- ❖ pH = 4, Temperature ambiante.

II.2.5.3. Bain d'électrodéposition de Zinc

- ❖ Sulfate de sodium (Na₂ SO₄) 0.2M.
- ❖ Acide borique (H₃BO₃) 0.2M.
- ❖ Sulfate de zinc hydraté (ZnSO₄.7H₂O) 0.1M.
- ❖ Eau distiller 100 ml.
- ❖ pH = 4, Temperature ambiante.

II.2.5.4. Bain d'électrodéposition de fer

- ❖ Sulfate de sodium ($\text{Na}_2 \text{SO}_4$) 0.2M.
- ❖ Acide borique (H_3BO_3) 0.2M.
- ❖ Sulfate de fer hydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.1M.
- ❖ Eau distiller 100 ml.
- ❖ pH = 4, Température ambiante.

II.2.5.5. Bain d'électrodéposition d'alliage Zinc-fer :

- ❖ Sulfate de sodium ($\text{Na}_2 \text{SO}_4$) 0.2M.
- ❖ Acide borique (H_3BO_3) 0.2M.
- ❖ Sulfate de fer hydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.1M, 0.2M, 0.3M et 0.4M.
- ❖ Sulfate de zinc hydraté ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.1M.
- ❖ Eau distiller 100 ml.
- ❖ pH = 4, Temperature ambiante.

Le pH a été ajusté par l'ajout de l'acide sulfurique H_2SO_4 (0.1M) et hydroxyde de sodium NaOH (0.1M).

II.3. Méthodes électrochimiques

Les connaissances des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se font par la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué (voltampérométrie), ou par la variation du courant en fonction du temps (chronoampérométrie) aux bornes d'une cellule d'électrolyse. Dans ce paragraphe, nous allons présenter le principe de fonctionnement de ces deux techniques.

II.3.1. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. La voltamétrie cyclique repose sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant la mesure des courbes $i = f(E)$ pour l'oxydation et la réduction du composé. Cette technique permet de calculer le potentiel de corrosion (E_{corr}), le courant de corrosion (I_{corr}) et la résistance à la polarisation (R_p). Ces trois grandeurs sont déterminées en utilisant la méthode de polarisation linéaire à partir des courbes de voltamétrie cyclique (courbes densité de courant – potentiel) à l'aide d'un montage

potentio-dynamique à trois électrodes. E_{corr} correspond au potentiel à partir duquel le film de passivation s'altère et de ce fait la corrosion du biomatériau permet de déterminer l'intensité de courant critique (I_c) ou la densité de courant critique (i_c) qui sont les valeurs à atteindre pour passiver le matériau [14]. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure II-6.

Avec :

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

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

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

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

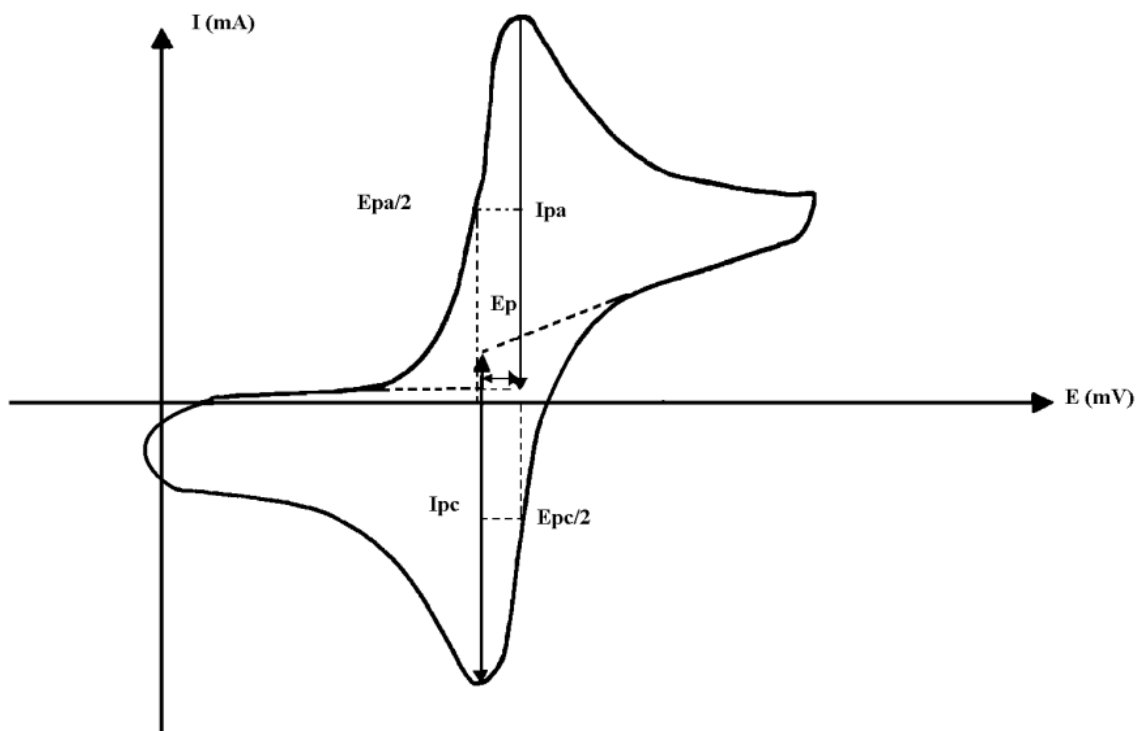


Figure II.6: L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs Caractéristiques.

II.3.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide

des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [15]. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrel comme suit :

$$i = n \cdot F \cdot C (D/\pi t)^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

Où:

i : densité du courant.

n : nombre d'électrons échangés.

F : constante de Faraday.

D : coefficient de diffusion.

C : concentration.

t : temps.

Le schéma théorique (figure II. 7) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

Zone I : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

Zone II: Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

Zone III : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé.

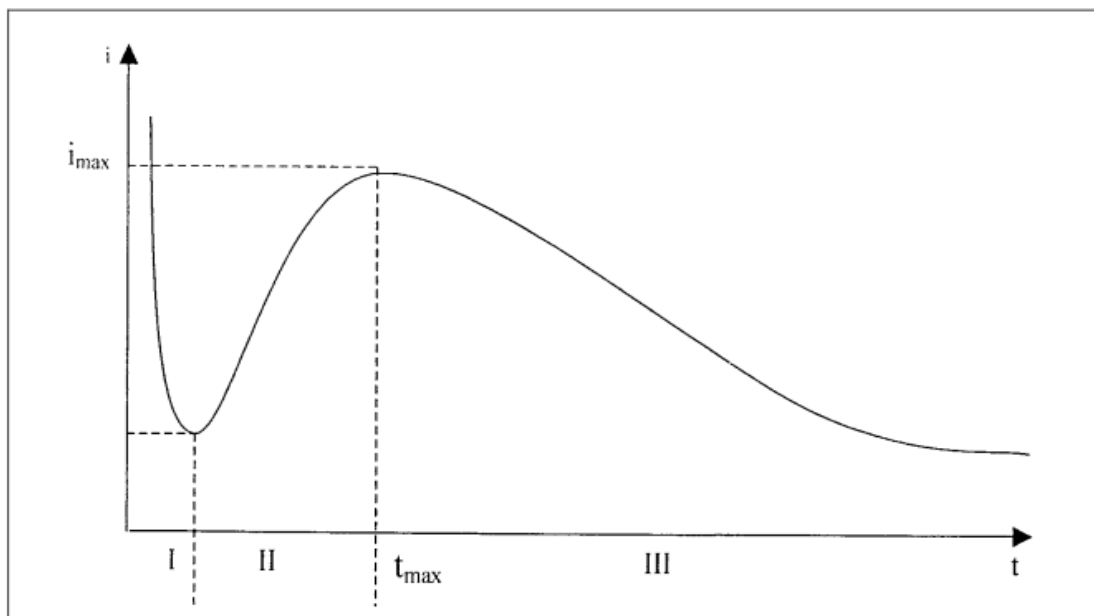


Figure II.7: Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

II.4. Résultats et discussion

Nous allons au cours de cette section présenter les résultats obtenus et leurs interprétations.

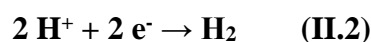
II.4.1. Etude électrochimique

II.4.1.1. Voltammétrie cyclique de solution blanc

Nos premières expériences ont été faites dans le but d'étudier le comportement électrochimique de notre substrat de cuivre et de déterminer son domaine de stabilité.

La figure II.8 présente le voltampérogramme de notre substrat plongé dans une solution contenant seulement l'électrolyte support (0.2M Na₂SO₄ et 0.2 M H₃BO₃), tracé dans un domaine de potentiel allant de -0.1 jusqu'à -1.5 V/ECS.

On note l'absence totale des courants anodiques, ce qui indique que la surface du cuivre est inactive. Un courant cathodique important qui apparaît à partir d'un potentiel de -1.0 V/ECS est attribué à la réduction des protons H⁺ selon :



Ceci anticipe clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux à partir d'une solution aqueuse [16].

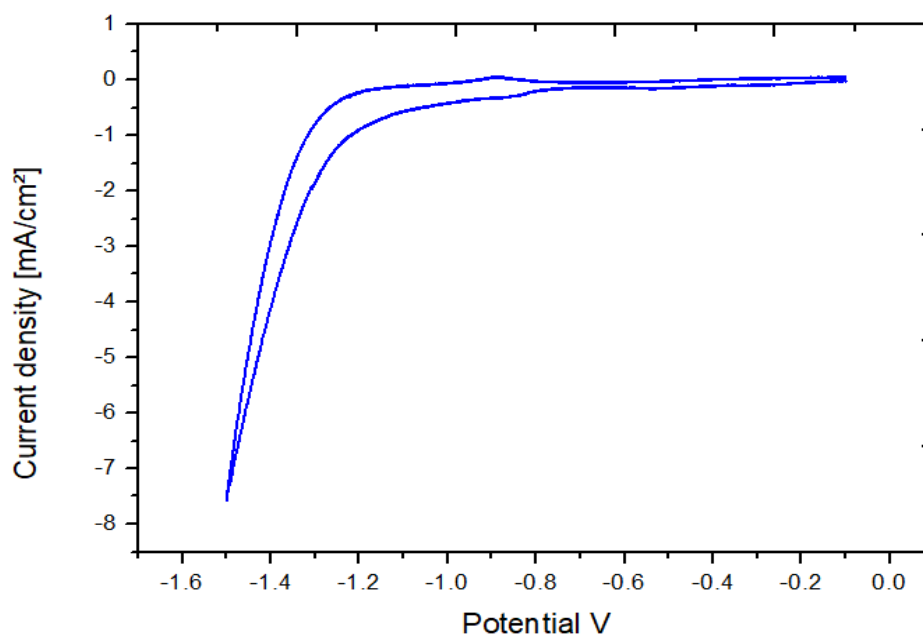


Figure II.8: Voltampérogramme cyclique d'une électrode de cuivre dans un électrolyte contenant 0.2M de Na₂SO₄ et H₃BO₃ à V=20mv/s.

II.4.1.2. Voltammétrie cyclique de Zinc, Fer et alliage Zn-Fe

La figure II.9 montre les voltampérogrammes cycliques pour la déposition des métaux individuels Zn et Fe et celle de Zn-Fe. Pour la solution de ZnSO_4 (Figure II.9a), nous observerons qu'au cours du balayage aller, la réduction des ions Zn^{2+} commence à un potentiel de -1.16 V/ECS et donne un pic cathodique à -1.38 V/ECS. Après ce pic de déposition, le courant augmente jusqu'à un potentiel de -1.5 V/ECS. Cette augmentation est due à la réduction de l'hydrogène sur les germes de zinc déposés sur la surface du cuivre. Au balayage retour, un pic anodique situé à -0.8 V/ECS.

La figure II.9b représente la courbe voltammétrique lors de la déposition de fer à partir d'une solution de FeSO_4 sur le substrat en cuivre. Lors du balayage aller, une augmentation du courant cathodique est observée à partir d'un potentiel autour de -1.0 V/ECS et un pic cathodique à -1.30 V/ECS correspondant à la réduction de Fe^{2+} en Fe métallique. Au balayage retour, un pic anodique situé à -0.39 V/ECS.

La courbe II.9c représente un voltamogramme cyclique d'une solution contenant les ions de Zn^{2+} et Fe^{2+} pour une vitesse de balayage de 20 mV/s. Un seul pic cathodique apparaît au potentiel d'environ -1.25 V, ce qui indique la formation de la couche Zn-Fe sur le substrat (Cu), et deux pics d'oxydation localisés à -0.95 V/ECS et à -0.55 V/ECS l'apparition de ces pics s'explique par la formation de différents phases tel que le pic le plus proche de zinc présente un revêtement riche en zinc alors que le pic qui proche de fer présente une phase plus riche de fer cette suggestion corrobore les résultats des l'expérience sur l'alliage Zn-Fe déposé dans le sorbitol [17] et les travaux de Gomez sur déposition de Zn-Co [18].

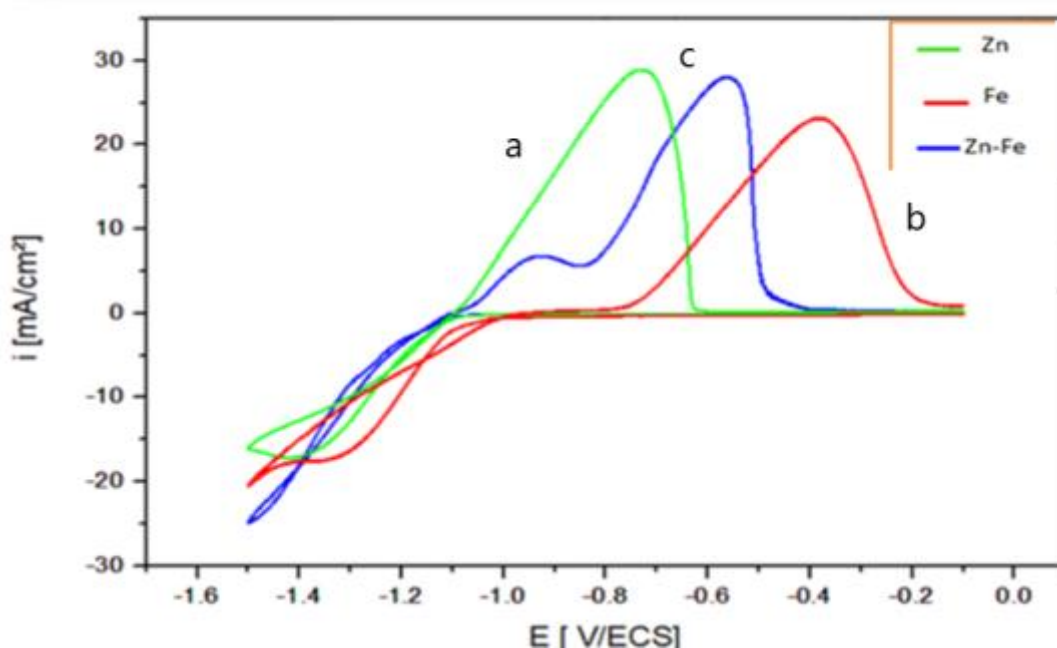


Figure II.9: Voltampérogramme du substrat de cuivre plongé dans : (a) 0.1 M ZnSO₄, (b) 0.1 M FeSO₄ et (c) 0.1 M ZnSO₄ + 0.1 M FeSO₄ avec l'électrolyte support (0.2 M Na₂SO₄ + 0.2 M H₃BO₃), pH = 4.0 et vitesse de balayage de 20 mv/s.

II.4.1.3. Influence de la vitesse de balayage

La figure II.10 présente les voltammogrammes cycliques obtenus à différentes vitesses de balayage pour le bain électrolytique de l'alliage Zn-Fe.

On note que lorsque la vitesse de balayage augmente la densité de courant cathodique augmente et les pics de réduction cathodique deviennent de plus en plus intenses. De même dans la zone anodique où les pics d'oxydation dont l'intensité augmente avec la vitesse sont décalés vers des potentiels plus positifs.

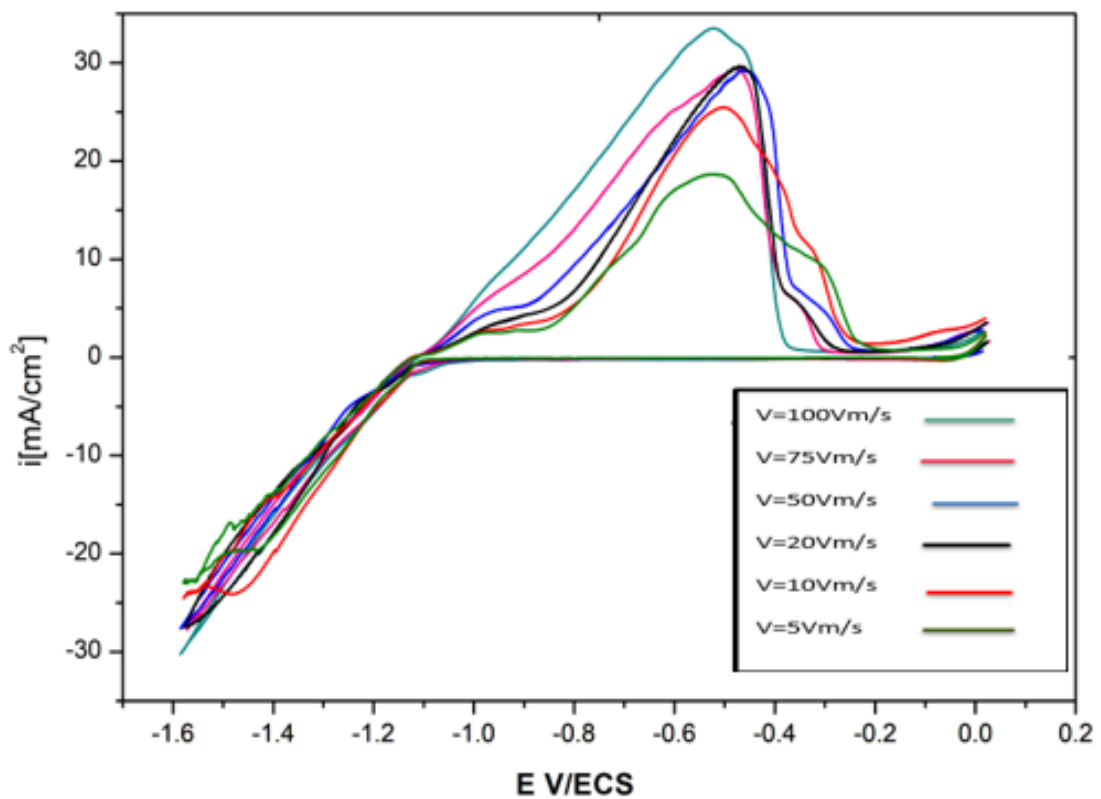


Figure II.10: Voltampérogrammes cycliques obtenus à différentes vitesses de balayage.

II.4.2. Etude de l'influence de quelques paramètres d'élaboration sur l'électrodéposition de l'alliage Zn-Fe

II.4.2.1. Influence de la concentration de fer

a. Voltammetrie cyclique

La figure II.11 présente les courbes voltamétriques enregistrées en présence de différentes concentrations de FeSO_4 . D'après cette figure, il est clair que le courant cathodique augmente avec l'augmentation de la concentration de fer en solution électrolytique. Au balayage inverse l'intensité du pic anodique (a) (phase Zn-Fe riche en Zn) augmente avec la diminution de la concentration de fer par contre l'intensité du pic d'oxydation (b) (phase riche par en fer) augmente avec l'augmentation de la concentration de fer.

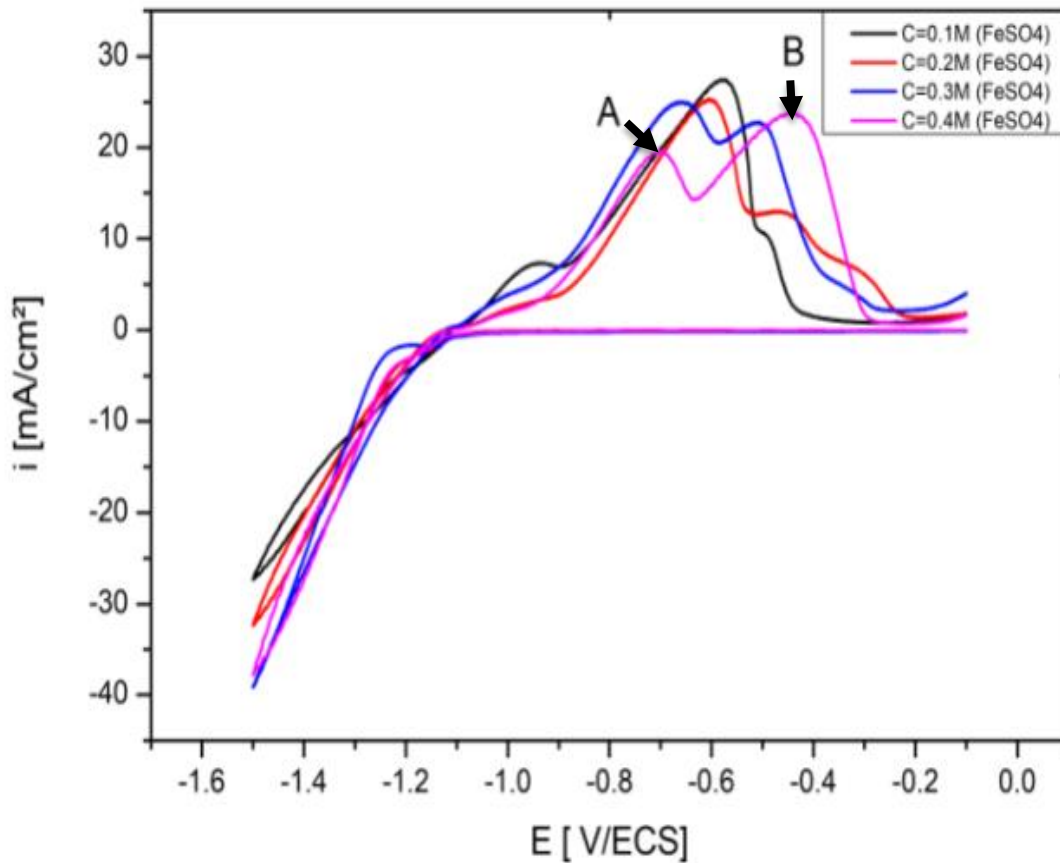


Figure II.11: Courbes de voltammétrie cyclique lors de l'électrodéposition d'alliage Zn-Fe pour différentes concentrations en FeSO_4 .

b. Chronoampérométrie

La figure II.12 montre la dépendance de l'intensité du courant en fonction du temps. Les courbes obtenues montrent des allures similaires. En effet au début de chaque courbe, il y a une diminution du courant qui correspond à la charge de la double couche et donc la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface. En suite, le courant augmente jusqu'à atteindre un maximum i_{max} pendant un temps t_{max} suite à l'augmentation du nombre des germes, puis il diminue pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire.

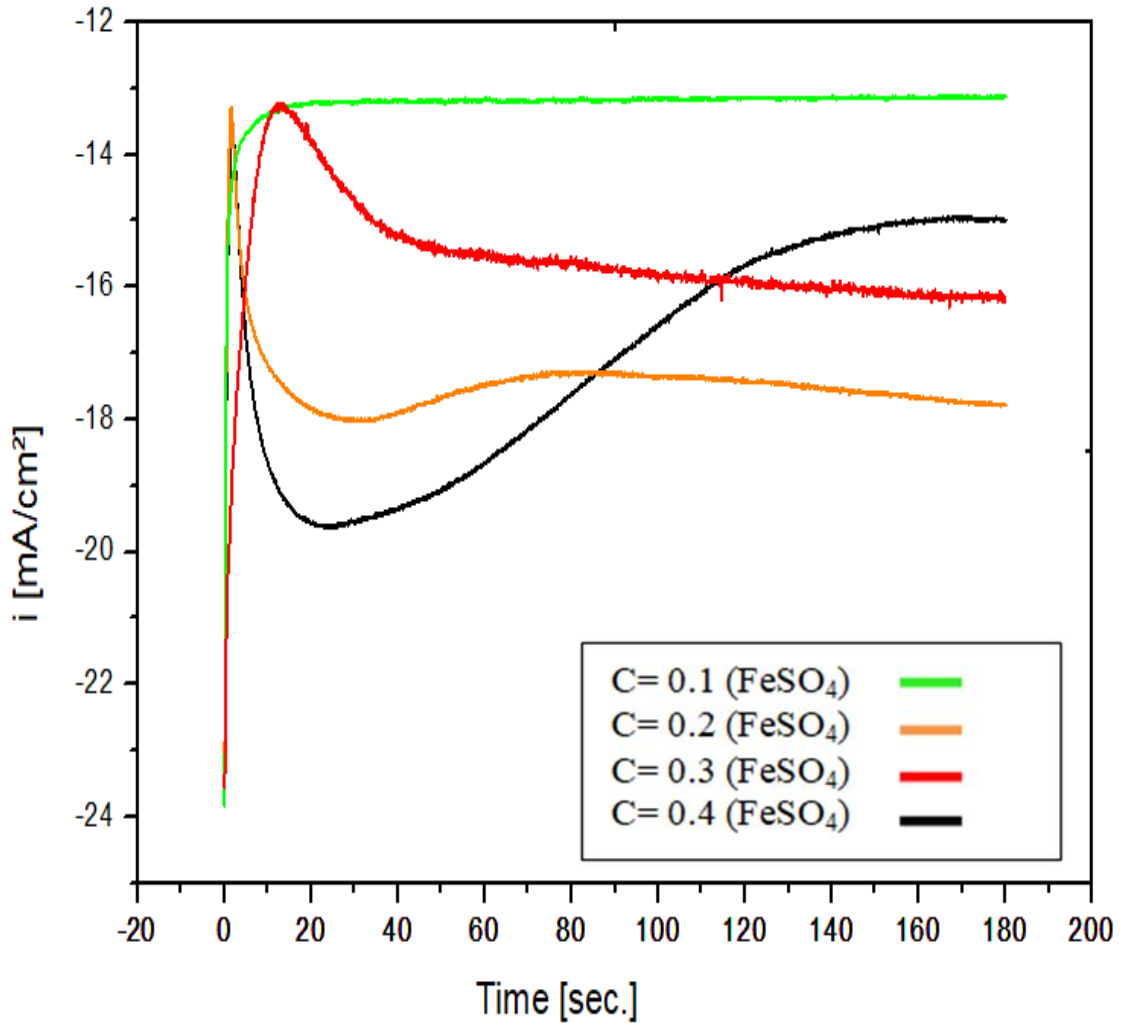


Figure II.12: Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de Zn-Fe sur le cuivre à différents concentrations de fer. Condition opératoire : $t=3\text{min}$, $E=-1270\text{ mV}$.

II.4.2.2. Influence de l'acide borique (H_3BO_3)

La figure II.13 présente les courbes voltamétriques enregistrées en présence et en absence d'acide borique. D'après cette dernière figure, il est clair que l'ajout d'acide borique influence remarquablement sur la réaction de réduction d'hydrogène. On peut remarquer que la réduction des ions H^+ commence à partir de 1.3 V/ECS en absence d'acide borique et est décalée vers le potentiel beaucoup plus cathodique en présence d'acide borique (1.39 V/ECS).

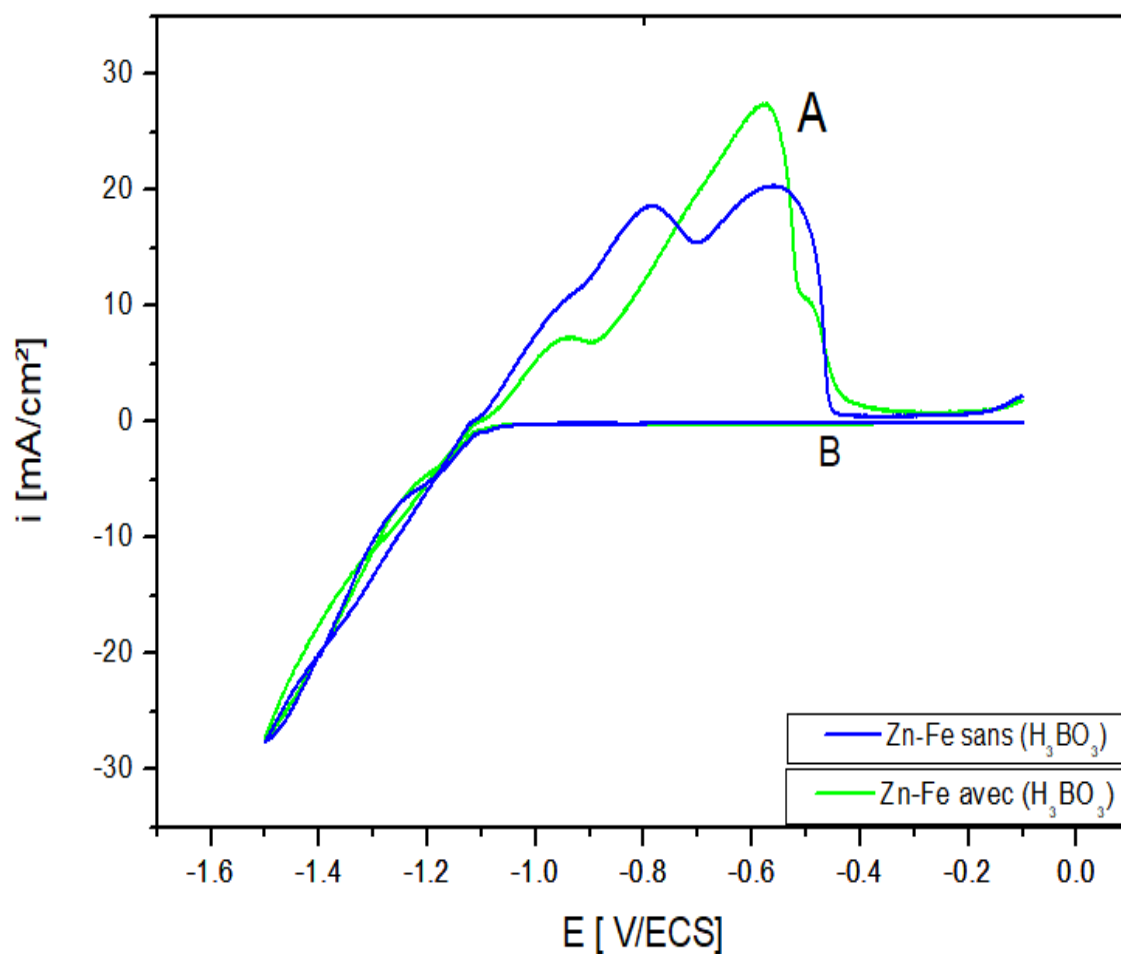


Figure II.13 : Courbes de voltammétrie cyclique lors de l'électrodéposition d'alliage Zn-Fe sans et avec l'acide borique (0.2M) .la solution (0.1M Zn, 0.1M Fe et 0.2M Na₂SO₄).

II.4.2.3. Influence du Sulfate de sodium (Na₂SO₄)

La figure II.14 présente les courbe voltamétriques enregistrées en présence et en absence du sulfate de sodium. D'après cette figure on note un courant cathodique assez important en absence du sulfate de sodium qui est due probablement à une forte décharge des ions H⁺ ; par la suite on enregistre une diminution du courant cathodique en présence du sulfate de sodium qui peut être expliqué par le fait de la réduction des ions H⁺ est inhibée en présence du sulfate de sodium.

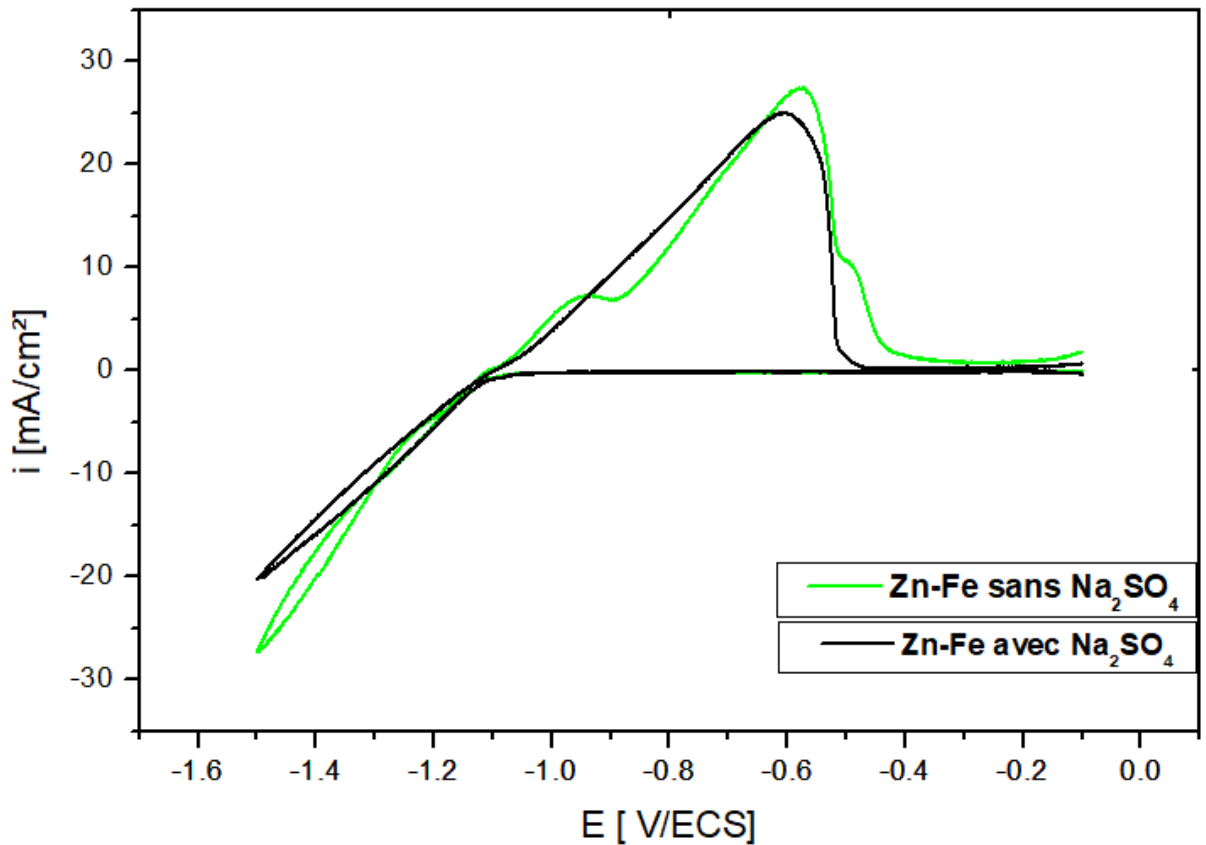


Figure II.14: Courbes de voltammétrie cyclique lors de l'électrodéposition d'alliage Zn-Fe sans et avec Na_2SO_4 (0.2M). la solution (0.1M Zn, 0.1M Fe et 0.2M H_3BO_3).

II.4.2.4. Influence du substrat

La figure II.15 présente les courbes voltamétriques lors de l'électrodéposition d'alliage Zn-Fe sur des substrats en cuivre et en acier. Lors de balayage cathodique le potentiel de déposition de l'alliage Zn-Fe sur l'acier est décalé vers le potentiel beaucoup plus cathodique. D'autre part, il est intéressant de noter l'augmentation du courant cathodique. Lors de balayage de retour on remarque une augmentation de l'intensité des pics de dissolution de l'alliage Zn-Fe sur l'acier et on observe un décalage des pics anodiques de l'alliage Zn-Fe sur le cuivre vers les potentiels plus positifs .

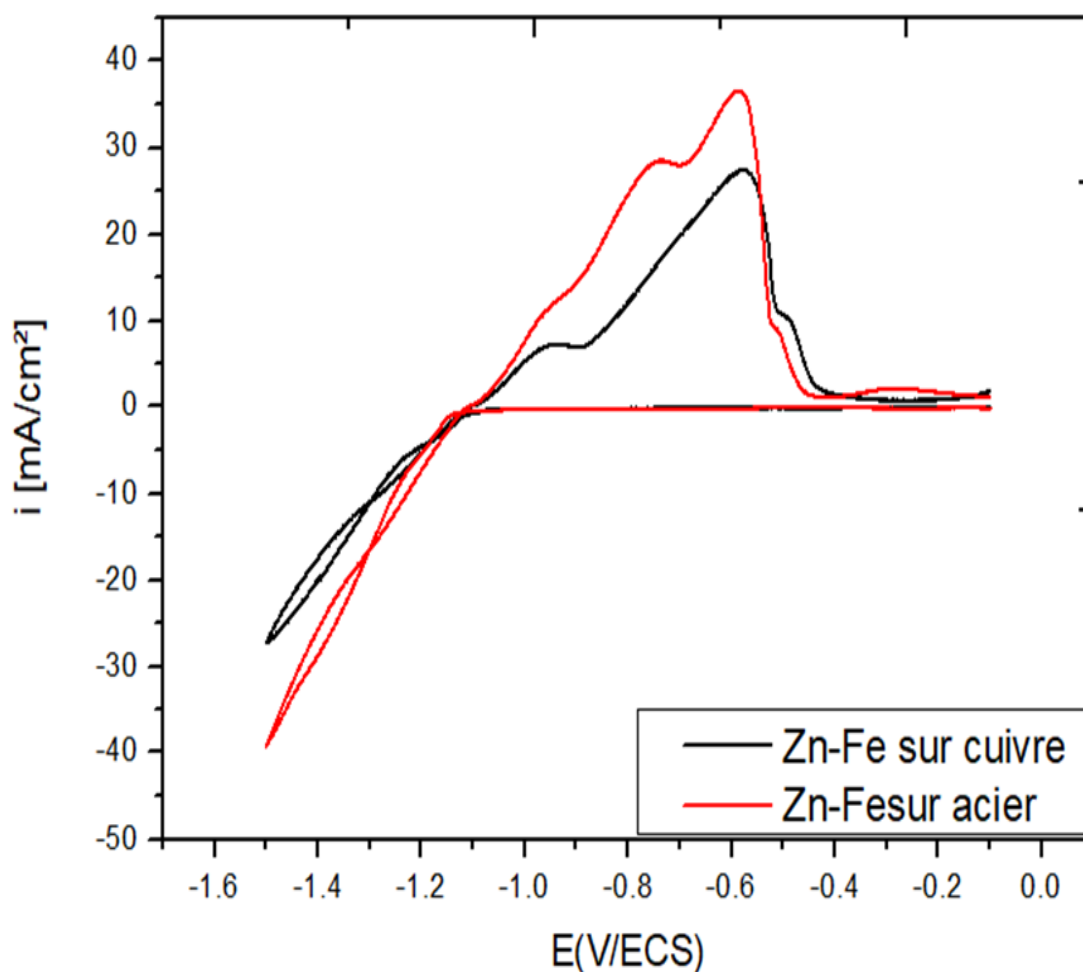


Figure II.15: Courbes de voltammétrie cyclique lors de l'électrodéposition d'alliage Zn-Fe sur des substrats en cuivre et en acier. la solution (0.1M Zn, 0.1M Fe, 0.2 M Na₂SO₄ et 0.2M H₃BO₃).

II.4.2.5. Influence du potentiel déposition

La figure II.16 présente une série des transitoires $i = f(t)$ obtenus à différentes valeurs du Potentiel appliqué. Les courbes commencent par un saut du courant qui correspond à la charge de la double couche électrique et la formation des premiers germes de nucléation, puis le courant croît pour atteindre un maximum i_{max} pendant un t égale à t_{max} , cette partie correspond à la croissance des germes et leurs recouvrement. Ensuite, le courant décroît pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire.

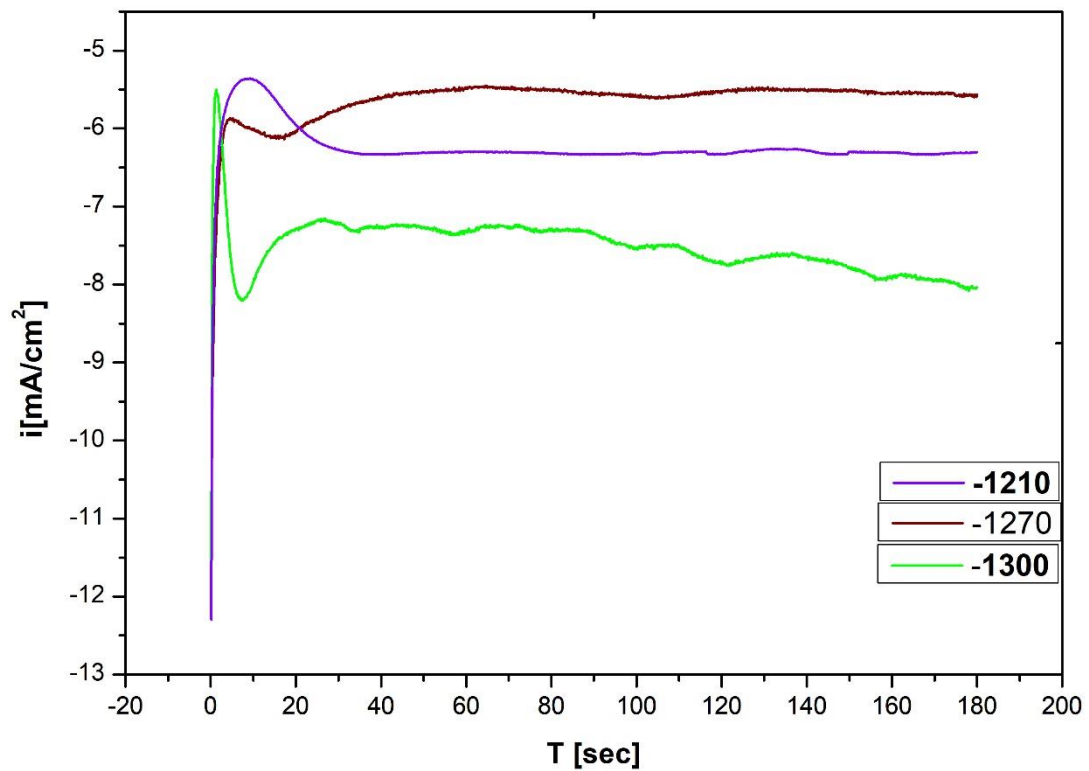


Figure II.16: Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de Zn-Fe sur le cuivre à différents potentiels de déposition. Condition opératoire : solution (0.1M ZnSO₄, 0.M FeSO₄, 0.2M H₃BO₃, 0.2M Na₂SO₄), t=3min.

CONCLUSION

Conclusion générale

L'électrodéposition des matériaux composites (Zn-Fe) dépend d'un grand nombre de paramètres tel que le pH du bain, le potentiel de déposition, la température, le temps,.... etc.

Les revêtements de Zinc d'une part et les couches composites (Zn-Fe) d'autre part, sont obtenus par voie électrolytique sur des substrats du cuivre et d'acier préalablement traités.

L'objectif principal de notre travail est l'élaboration par électrodéposition sur un substrat en cuivre des alliages Zn-Fe à partir d'un bain de sulfate contenant une concentration 0,1 M de $ZnSO_4$, $FeSO_4$, 0.2M Na_2SO_4 et 0.2M H_3BO_3 et d'étudier l'influence de certains paramètres tels que la composition du bain électrolytique, potentiel de déposition et le substrat sur les propriétés des couches minces par les techniques de voltammétrie cyclique et de chronoampérométrie. Les résultats suivants ont été obtenus :

- Etude de la cinétique d'électrodéposition de deux éléments Zn et Fe et d'alliage Zn-Fe a permis de déterminer la plage des potentiels de dépôt et de dissolution de chacun des deux éléments et alliage Zn-Fe sur un substrat de cuivre. Le zinc se dépose à potentiel $E = -1350$ mV/ECS et le fer à potentiel $E = -1100$ mV/ECS alors l'alliage commence à partir d'un potentiel $E = -1270$ mV/ECS.
- L'étude électrochimique que nous avons effectuée nous a permis de déterminer les conditions optimales suivantes : La vitesse de balayage optimale $V = 20$ mv/s, $pH = 4$, le temps de déposition $t = 3$ min, la concentration de fer $C = 0.1$ M et le potentiel de déposition $E = -1270$ mV/ECS.
- L'acide borique (H_3BO_3) ne joue pas seulement un effet tampon, il exerce en plus un effet d'inhibition sur la réaction de dégagement de l'hydrogène.
- L'absence de Sulfate de sodium (Na_2SO_4) eu un effet significatif sur le processus de dépôt de Zn-Fe. En fait, l'absence de sulfate de sodium (Na_2SO_4) a provoqué le dégagement d'hydrogène.
- Le type de substrat influence sur le processus d'électrodéposition.

En perspective, il serait souhaitable de compléter ces résultats par la détermination de la morphologie et de la structure des films déposés et de les utiliser dans des applications industrielles.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] Y. Radé, Techniques de l'Ingénieur. Revêtements métalliques par voie électrolytique, 10 (1983).
- [2] J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan, W: Surface Electrochemistry, Plenum Press, New York (1993) P833.
- [3] I.H. Karahan, Appl. Surf. Sci. 318 (2014) 15-23.
- [4] M.H. Gharahcheshmeh, M.H. Sohi, Mater. Chem. Phys. 134 (2012) 1146-1152.
- [5] L. Herissi, Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semiconductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt, Mémoire de magister, Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi (2008).
- [6] A. Richardt et A.-M. Durand, Le vide, Editions In-Fine, Paris, (1994).
- [7] J. Christian, I. Bernhard, "Matériaux émergents, Traité des Matériaux", Press polytechnique et universitaire, Romande, 19 (2001) Chap. 3, p 35.
- [8] S. C. Tjong, Haydn Chen, Mater. Sci. Eng. 45 (2004) 1.
- [9] Hamri Nadia thèse magister électrodéposition de films passifs sur différents supports (2011).
- [10] Rafik Maizi thèse doctorat Etude structurale et microstructurale des couches minces d'alliages binaires Ni-Fe électrodéposées dans les milieux : acide et ionique. (2018)
- [11] C. Rochaix, Electrochimie, thermodynamique-cinétique. Edition Nathan (1996).
- [12] A. Brenner, "Electrodeposition of Alloys, Principle and Practice", Volume 1, Academic Press, New York and London, (1963).
- [13] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions "Pergamon Press, Oxford, 1966.
- [14] S. Andreia J. Popescu, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [15] B. Trémillon, Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Tome 2, édition Masson, Paris (1993)
- [16] M.C. Li, M. Royer, D. Stien, A. Lecante, C. Roos, Corros.Sci. 50(2008) 1975-1981.

[17] L. L. Barbosa, Guilherme Antonio Finazzi et al (2008) J Appl Electrochem N°38 : pp115-125

[18] E. Gomez, X. Alcobe, E. Vallès Journal of Electroanalytical Chemistry N°505 : pp 54-61 (2001).

ملخص

كان الغرض من هذه الأطروحة هو تحضير السبائك المعدنية من Zn-Fe كهربائياً على الركيزة النحاسية. لقد درسنا أيضاً بعض التأثيرات، مثل تركيز الحديد والمواد المضافة وطبيعة الركيزة، لتحسين ظروف المعالجة. لقد وجد أن خصائص وتكوين الرواسب ترتبط ارتباطاً وثيقاً بظروف تحفظ: الإمكانيات المطبقة، طبيعة الركيزة وتكوين المنحل بالكهرباء. نتائج كانت تتمثل في درجة الحموضة 4، وسرعه 2ملي اومبار/ ثانيه، وتركيز الحديد 0.1مول /لتر، كمون-1270 فولت / الكتر ود كلومال مشبع .

كلمات مفتاحية: السبائك المعدنية، الترسيب الكهروكيميائي، المواد المضافة.

Résumé

L'objectif de ce mémoire était de préparer par voie électrochimiques des alliages métalliques de Zn-Fe sur un substrat en cuivre. Nous avons également étudié certains effets, notamment la concentration en fer, les additifs et la nature du substrat, afin d'améliorer les conditions d'élaboration.

Il a été constaté que les propriétés et la composition des dépôts sont étroitement liées aux conditions de synthèse : potentiel appliqué, nature du substrat et composition de l'électrolyte.

Les résultats ont été représentés en pH 4, la vitesse de 20mA /s et la concentration en fer de 0,1 mol / l, E = -1270 mV / ECS.

Mots clés : Alliages métalliques, électrodéposition, additifs.

Abstract

The object of this thesis was to electrochemically prepare metal alloys of Zn-Fe on a copper substrate. We have also studied some effects, such as iron concentration, additives, and the nature of the substrate, to improve processing conditions.

It has been found that the properties and the composition of the deposits are closely related to the synthesis conditions : applied potential, nature of the substrate and composition of the electrolyte.

The results were represented in pH 4, the speed of 20mA /s, and the iron concentration of 0.1 mol / l, E = -1270 mV / ECS.

Key words : Metallic alloys, Electrodeposition, additives.