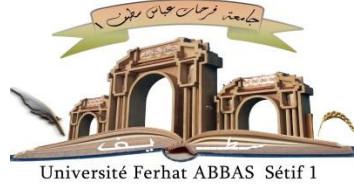


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1**

**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**

**THÈSE**

**Présentée au Département de génie des procédés**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT**

**Domaine : Sciences et Technologie**

**Filière : Génie des procédés**

**Option : Electrochimie des matériaux**

**Par**

**Ilyes ABACHA**

**THEME**

**Influence des traitements thermiques sur les  
couches électrodéposés de Ni-Cu-Zn**

**Soutenue le 30/01/2020 devant le Jury:**

<b>Farid Naamoune</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. F. Abbas Sétif 1</b>	<b>Président</b>
<b>Salah Boukhrissa</b>	<b>M.C.A.</b>	<b>Univ. F. Abbas Sétif 1</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Kamel Loucif</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. F. Abbas Sétif 1</b>	<b>Examineur</b>
<b>Abdellah Henni</b>	<b>M.C.A.</b>	<b>Univ. K .M . Ouargla</b>	<b>Examineur</b>
<b>Fares Kahoul</b>	<b>M.C.A.</b>	<b>Univ. M.Boudiaf M'sila</b>	<b>Examineur</b>

*What we now want is closer contact and better understanding between individuals and communities all over the earth, and the elimination of egoism and pride which is always prone to plunge the world into primeval barbarism and strife... Peace can only come as a natural consequence of universal enlightenment...”*

— *Nikola Tesla*

*À mes très chers parents*

*À mon frère et mes sœurs*

*A ma chère épouse*

*A mon petit cœur chahine*

## Remerciements

*Cette thèse a été réalisée dans le laboratoire Energetic and Solid-State Electrochemistry Laboratory (LEES), l'Université de Farhat Abbas Setif 1 sous la direction de Monsieur le Dr. Salah Boukhrissa.*

*En premier lieu, Je tiens tout d'abord remercier le Dr. Salah Boukhrissa mon directeur de thèse, d'avoir encadré cette thèse et pour la confiance qu'il m'a donné en m'acceptant au sein de son laboratoire. J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa disponibilité et ses compétences scientifiques, pour m'avoir suivi et soutenu tout au long de ce travail de recherche.*

*Je lui présente ma plus grande reconnaissance pour m'avoir transmis une partie de son savoir en électrochimie et son goût pour la recherche. Chanceux sera le thésard qui me succèdera, et de ce fait bénéficiera de son encadrement.*

*Je suis honoré que Monsieur F. Naamoun, Professeur de l'Université de Sétif-1 préside le jury de cette thèse, je le remercie vivement.*

*Je tiens également à remercier tous les membres du jury : Monsieur K. Loucif, Professeur à l'Université de Sétif-1, Monsieur F.Kahoul Maître de conférences A à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila et Monsieur A. Henni Maître de conférence à L'université Kasdi Merbah de Ouargla d'avoir acceptés de juger ce travail.*

*Bien entendu, je n'ai pas réalisé ce travail seul, la recherche est en effet le fruit d'un travail d'équipe. Je remercie tous les collègues du laboratoire LEES avec lesquels j'ai beaucoup discuté et plaisanté, je tiens à souligner leurs grandes qualités humaines qui ont fait de ces années de thèse des années inoubliables.*

*Au-delà du cadre scientifique de cette thèse, j'adresse d'infinis remerciements à mes chers parents, mon frère et mes sœurs pour avoir eu confiance en moi et pour m'avoir soutenu durant ce Long parcours d'étude.*

*Pour terminer, ce sont plus que des remerciements que j'adresse à une personne qui se reconnaîtra... qui partage ma vie... et qui sait combien je lui suis reconnaissant de out qu'elle a pu faire pour moi et le plus beaux cadeau de ma vie mon trésor **chahine***

*Merci à toutes et à tous !*

*Ilyes Abacha*

## SOMMAIRE

Remerciements

Introduction.....1

### Chapitre I Etudes bibliographique

I.1 Traitement de surface et influence des conditions d'électrolyse sur les paramètres contrôlés des dépôts.....5

I.1 .1 Généralités .....5

I.2 Préparation de surface des pièces métalliques .....5

I.2 .1 Traitement mécanique .....5

I.2 .2 Traitement chimique, électrochimique .....6

I.2 .2.1 Dégraissage chimique .....6

I.2 .2.2 Dégraissage électrolytique .....6

I.2 .2 .3 Décapage chimique.....6

I.2.3 Lavage, rinçage, égouttage, séchage .....7

I.2.4 Le polissage.....7

I.2.5 Conclusion .....7

I.3 Influence des divers facteurs sur l'électrodéposition des métaux .....7

I.3.1 Température .....7

I.3.2 Agitation de l'électrolyse.....8

I.3.4 pH du bain.....8

I.3.5 La densité de courant.....8

I.3.6 Conductibilité de l'électrolyte.....9

I.3.7 Nature de l'électrolyte .....9

I.3.8 Concentration de l'électrolyte .....9

I.3.9 Métal de base ..... 9

I.3.10 Nature du métal ..... 9

I.3.11 La composition des bains .....10

I.3.12 Les additifs .....10

I.4 Paramètre contrôlés des dépôts .....10

I.4.1 Contrôle de l'adhérence .....10

I.4.2 Contrôle de la brillance.....10

I.4 .3 Contrôle de la rugosité.....11

I.4.4 Contrôle de l'épaisseur .....11

I.4.5 Contrôle de l'aspect.....11

I.4.6 Contrôle de la résistance à la corrosion .....	11
I.5 Nickelage électrochimique .....	11
I.5.1 Electrolytes de nickelage .....	12
I.5.2 Electrolyte au sulfate de nickel .....	12
I.5.3 Utilisation du nickel dans les systèmes à multicouches .....	13
I.5.4 Résistance à la corrosion des dépôts de nickel .....	14
I.6 Cuivrage électrochimique .....	14
I.6.1 Bains de cuivrage .....	14
I.6.1.1 Bains au sulfate cuivrique et électrodéposition du cuivre en milieux acide .....	15
I.6.1.2 Bains au sulfate cuivrique .....	15
I.7 Zingage électrochimique .....	16
I.7.1 Bains acides aux sulfates .....	17
I.7.2 Bains au fluoborate .....	17
I.7.3 Bains au sulfamate .....	18
I.7.4 Bains au chlorure .....	18
I.7.5 Bains au zincate .....	18
I.7.6 Bain d'oxyde de zinc .....	19
I.8 Les laitons .....	19
I.8.2 Différentes qualités de laitons .....	20
I.8.3 Laitons alliages à base de cuivre contenant de 5 à 45 % de zinc (Laitons simples) .....	21
I.8.4 Etude du diagramme de phase de Cu-Zn .....	24
I.8.5 Laiton « 1er titre » monophasé $\alpha$ : CuZn5 à CuZn35 .....	24
I.8.5 Laiton « 2nd titre » biphasé $\alpha + \beta$ : CuZn40 .....	24
I.8.6 Passage de la solution $\beta$ désordonnée à la solution stable $\beta'$ .....	24
I.8.7 La concentration limite en Zinc pour les usages commerciaux : 42% .....	24
I.8.8 Applications générales du laiton .....	25
I.8.9 Electrodeposition du laiton .....	25
I.9 Comportement à la corrosion des alliages de cuivre .....	26
I.9.1 Définition de la corrosion .....	27
I.9.2 Corrosion cas de l'alliage du cuivre-zinc .....	28
I.9.3 Importance de la corrosion .....	30
I.9.4 Facteurs de corrosion .....	30
I.9.5 Traitement thermique et corrosion .....	31
I.9.6 Essais de corrosion .....	31

I.9.7 Méthode de la masse perdue .....	31
I.9.8 Théorie de la masse perdue .....	31
I.9.9 Protection par revêtement .....	32
I.9.9.1 Protection par revêtements organiques .....	32
I.10 Référence .....	34

### **CHAPITRE II Dispositifs et techniques expérimentaux!**

II.1 Electrodeposition de l'alliage Cu-Zn .....	39
II.1.1 Préparation de surface du substrat .....	39
II.1.1.1 Dégraissage chimique.....	39
II.1.1.2 Décapage mécanique .....	39
II.1.1.3 Dégraissage électrolytique .....	39
II.1.1.4 Décapage chimique .....	39
II.1.1.5 Rinçages.....	39
II.1.1.6 Activation .....	39
II.1.1.7 Les électrolytes et conditions utilisés .....	40
II.1.1.8 Produits chimiques .....	40
II.1.2 Etude cinétique des trois dépôts nickel, cuivre, zinc .....	40
II.1.3 Obtention de l'alliage Cu-Zn (mode opératoire semi-pilote) .....	42
II.1.3.1 Appareillage, équipement expérimental et schéma de montage .....	42
II.1.3.1.1 Cellule d'électrolyse .....	42
II.1.3.1.2 Agitateur magnétique .....	42
II.1.3.1.3 Redresseur de courant.....	42
II.1.3.1.4 Milliampère mètre .....	42
II.1.3.1.5 Millivoltmètre .....	42
II.1.3.1.6 Balance analytique .....	42
II.1.3.1.7 Séchoir .....	42
II.1.3.1.8 Thermomètre .....	42
II.1.3.1.9 Electrodes.....	42
II.1.3.2 Détermination des paramètres caractérisant les dépôts .....	43
II.1.3.2.1 Masse du métal déposé .....	43
II.1.3.2.2 Épaisseur du revêtement .....	43
II.1.3.2.3 Rendement en courant .....	43
II.1.3.2.4 Adhérence .....	44
II.1.3.3 Choix des paramètres de l'électrolyse .....	44

II.1.3.3.1 Température .....	44
II.1.3.3.2 Densité de courant .....	44
II.1.3.3. Epaisseur .....	44
II.1.3.3.4 Cellule de l'électrolyse .....	45
II.1.3.3.5 Traitement thermique des dépôts .....	45
II.1.3.3.6 Polissage .....	45
II.1.3.3.7 Différente étapes du procédé .....	46
II.2 Etudes de la corrosion .....	46
II.2.1 Immersion .....	46
II.2.2 Corrosion a l'armoire humide .....	46
II.2.3 Spectroscopie impédance .....	46
II.3 Méthode de caractérisation.....	47
II.3.1 La voltammétrie cyclique .....	47
II.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	48
II.3. 3 La diffraction des rayons X (DRX) .....	49
II.3.4 Corrosion spectroscopie impédance .....	51
II.4 Référence .....	58

### CHAPITRE III. Électrodéposition de l'alliage Cu-Zn

III.1 Etude par voltammétrie cyclique la cinétique des trois couches électrodéposés nickel, cuivre et zinc .....	59
III.1.1 Electrodeposition du nickel .....	59
III.1.2 Electrodeposition du cuivre .....	60
III.1. 3 Electrodeposition du zinc .....	61
III.1. 3.1 Zingage aux chlorures de zinc .....	61
III.1. 3.2 Zingage a l'oxyde de zinc .....	62
III.1. 3.3 Zingage aux sulfates zinc .....	63
III.2 Obtention de l'alliage Cu-Zn (mode opératoire semi-pilote).....	64
III.2.1 Essai de l'électrodéposition du cuivre directement sur acier .....	65
III.2.2 Recherche de l'épaisseur optimale du dépôt de zinc .....	67
III.2.3 Etude de triple couche Ni –Cu- Zn .....	68
III.2.3.1 Electrodeposition des couches minces de nickel-cuivre-zinc avec différents électrolytes de zinc .....	68
III.2.3.1.1 Electrodeposition des couches minces de nickel –cuivre –zinc (électrolytes aux chlorures) .....	69



III.2.3.1.2 Electrodeposition des couches minces de nickel-cuivre -zinc avec l'électrolyte à l'oxyde de zinc .....	71
III.2.3.1.3 Electrodeposition des couches minces de nickel-cuivre -zinc avec l'électrolyte au sulfate de zinc.....	75
III.2.3.1.4 Etude de quelques applications industriel de l'électrodeposition de la triple couche nickel-cuivre -zinc avec l'électrolyte aux chlorures) .....	77
III.2.3.2 Etude comparative des différents électrolytes de zingage .....	79
III. 3 Analyse morphologique et structural et influence des traitements thermiques sur la triple couche Ni-Cu-Zn.....	79
III.3.1 Cas du dépôt du nickel.....	79
III.3.2 Cas du dépôt du cuivre.....	81
III.3.3 Cas du dépôt du zinc .....	83
III.3.4 Traitements thermique .....	86
III.4Référence.....	92
<b>CHAPITRE IV Corrosion et Etude technico économique</b>	
IV.1 Corrosion.....	94
IV.1.1 Immersion .....	94
IV.1.2Corrosion a l'armoire humide .....	94
IV.1.3 Etude des propriétés anticorrosives des dépôts par spectroscopie d'impédance .....	95
IV.2 Etude technico économique .....	97
IV.2.1 Cout des produits chimiques .....	97
IV.2.2 Cout de l'opération avec le zingage au chlorure .....	98
IV.2.3 Cout de l'opération avec le zingage a l'oxyde de zinc .....	98
IV.2.4Cout de l'opération avec le zingage aux sulfates .....	99
IV.2.5 Cout de l'opération avec l'électrolyte cyanuré.....	99
IV.2.6 Calcule de l'énergie .....	102
IV.2.7 Conclusion.....	102
IV. 3 Référence .....	104
Conclusion générale .....	105

**Liste des figures**

<b>Figure I.8.4</b> Diagramme de phase Cu-Zn .....	23
<b>Figure I.9.9</b> Différents types des revêtements.....	33
<b>Figure II.1.2.</b> Montage électrochimique a trois électrodes .....	41
<b>Figure II.1.3.3.4</b> Cellule de l'électrolyse .....	45
<b>Figure II.1.3.3.5</b> Four utilisé pour les traitements thermique .....	45
<b>Figure II.1.3.3.7.1</b> étapes l'obtention de final de l'alliage Cu / Zn.....	46
<b>Figure II.3.1.1</b> Variation du potentiel entre deux valeurs limites à une certaine vitesse de balayage .....	47
<b>Figure II.3.1.2</b> Allure générale d'une courbe voltampérometrique et ces grandeurs caractéristiques .....	48
<b>Figure II.3.2</b> Représentation schématique de la poire de diffusion Représentation schématique de la poire de diffusion .....	49
<b>Figure II.3. 3</b> Dispositif expérimental de la technique de diffraction des rayons X.....	50
<b>Figure II.3.3.1</b> Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices (hkl) d'un cristal.....	50
<b>Figure II.3.4.1</b> Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	52
<b>Figure II.3.4.2</b> Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.....	53
<b>Figure II.3.4.3</b> Circuit équivalent de Randles .....	55
<b>Figure II.3.4.4</b> Diagramme de Nyquist pour un système faradique .....	56
<b>Figure II.3.4.5</b> Diagramme de Bode pour un système faradique .....	57
<b>Figure III.1.1</b> Voltampérogrammes du dépôt du Ni sur un substrat d'acier .....	59
<b>Figure III.1.2</b> Le voltamogramme du cuivre sur substrat d'acier /Ni.....	60
<b>Figure III.1. 3.1</b> Le voltamogramme du zinc (chlorure) sur substrat d'acier /Ni/CU .....	62
<b>Figure III.1. 3.2</b> Le voltamogramme du zinc (oxyde) sur substrat d'acier /Ni/CU.....	63

<b>Figure III.1. 3.3</b> Le voltamogramme du zinc (sulfate) sur substrat d'acier /Ni/CU .....	64
<b>Figure III.3.1.1</b> Diagrammes de diffraction des rayons X du dépôt de nickel .....	80
<b>Figure III.3.1.2</b> Micrographies MEB (e) EDS du dépôt de nickel. (f) Photographie du dépôt de nickel.....	81
<b>Figure III.3.2.1</b> Diagrammes de diffraction des rayons X du dépôt de cuivre .....	82
<b>Figure III.3.2.2 (c, d)</b> Micrographies MEB et EDS du dépôt de Cuivre . (f) Photographie du dépôt de cuivre .....	83
<b>Figure III.3.3.1</b> Micrographies MEB du zinc après un de dépôt de 3 min sur substrat Acier/Ni/Cu a partir des bains no.1 (a) no.2 (b) and no.3 (c). (d) Photographie du depot de Zn avant traitement thermique .....	84
<b>Figure III.3.3.3</b> Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôt de Zn a partir des trois bains sur un substrat acier /Ni/Cu avant traitement thermique .....	86
<b>Figure III.3.4.1</b> Micrographies MEB l'alliage Cu–Zn obtenue après traitement thermique A partir des trois bains no.1 (a), no.2 (b) and no.3 (c). (d) Photographie du Cu-Zn film .....	87
<b>Figure III.3.4.3.</b> Diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage Cu–Zn obtenue partir des trois bains après traitement thermique.....	89
<b>Figure IV.1.3</b> Courbes de polarisation potentiodynamic et diagrammes de Nyquist .....	96
<b>Figure IV.2.1</b> schéma représentatif du Cout de l'opération avec le zingage au chlorure.....	98
<b>Figure IV.2.2</b> schéma représentatif du Cout de l'opération avec le zingage a l'oxyde de zinc..	99
<b>Figure IV.2.3</b> schéma représentatif du Cout de l'opération avec le zingage au sulfate de zinc	100
<b>Figure IV.2.4</b> schéma représentatif du Cout de l'opération avec l'électrolyte cyanuré .....	101
<b>Figure IV.2.5</b> schéma représentatif de la différence du cout des quatre procédés.....	101

**Liste des tableaux**

<b>Tableau: I.5.2</b> Composition des bains de WATTS .....	12
<b>Tableau I.6.1.2</b> Composition des électrolytes au sulfate de cuivre (g/l) .....	16
<b>Tableau I.8.1.1</b> Composé chimique de laiton (Cu 60-Zn 40) % .....	20
<b>Tableau I.8.1.2</b> Propriétés physique de laiton (Cu 60-Zn 40) .....	20
<b>Tableau II.1.1.7</b> électrolytes utilisés et conditions.....	40
<b>Tableau III.2.1.1</b> Les différents essais de l'expérience du cuivrage directement sur acier.....	66
<b>Tableau III.2.1.2</b> Résultats obtenus de cuivrage .....	66
<b>Tableau III.2.2</b> Différents épaisseurs de zinc obtenues à différents temps d'électrolyse .....	68
<b>Tableau. III.2.3.1.1</b> Electrodeposition de la multi couche Ni-Cu-Zn. Zingage au chlorure de zinc .....	70
<b>Tableau III.2.3.1.2</b> Observation après le traitement thermique et polissage, électrolyte au chlorure de zinc .....	71
<b>Tableau. III.2.3.1.2 .1</b> Electrodeposition de la multi couche Ni-Cu-Zn. Zingage à l'oxyde de zinc .....	72
<b>Tableau. III.2.3.1.2 .2</b> Observation après le traitement thermique et polissage, électrolyte à l'oxyde de zinc .....	73
<b>Tableau III.2.3.1.2.3</b> Electrodeposition de la multi couche Ni-Cu-Zn. Zingage à l'oxyde de zinc (substrat différent).....	74
<b>Tableau. III.2.3.1.2 .4</b> Observation après le traitement thermique et polissage, électrolyte de l'oxyde de zinc (surface différente).....	75
<b>Tableau III.2.3.1.3.1</b> Electrodeposition de la multicouche Ni-Cu-Zn Zingage au sulfate de zinc .....	76
<b>Tableau III.2.3.1.3.2</b> Observation après le traitement thermique et polissage, électrolyte au sulfate de zinc.....	77

<b>Tableau III.2.3.1.4.1</b> Electrodeposition de la multi couche Ni-Cu-Zn. Zingage au chlorure de zinc (grand échantillons).....	78
<b>Tableau. III.2.3.1.4 .2</b> Observation après le traitement thermique et polissage, électrolyte au chlorure de zinc (grands échantillons).....	79
<b>Tableau III.2.3.2</b> Comparaison entre différents électrolytes de zingage .....	79
<b>Tableau III.3.3.2</b> Pourcentage du Cu and Zn d’après l’analyse EDS avant traitement thermique .....	85
<b>Tableau III.3.4.2</b> Dépendance de la rugosité superficielle des couches minces Cu-Zn électrodéposées après traitement thermique .....	88
<b>Tableau III.3.4.4</b> Pourcentage du Cu and Zn avant et après traitement thermique d’après l’analyse EDS.....	90
<b>Tableau III.3.4.5</b> Variations des propriétés physiques des films Zn-Cu.....	91
<b>Tableau IV.1.1</b> Observation après la corrosion .....	94
<b>Tableau IV.1.2</b> étude comparative des pièces dans l’armoire humide.....	95
<b>Tableau IV.2</b> Représentation des prix des produits chimiques utilisés.....	97

### **Introduction**

L'électrodéposition est le procédé le plus répandu dans l'industrie du revêtement des métaux. Bien que le procédé de base soit toujours le même, différentes méthodes peuvent être utilisées, dépendant du métal à déposer et du genre de fini qu'on désire obtenir.

Depuis une dizaine d'années, l'électrodéposition des alliages de métaux, fait l'objet d'un nombre de publications très élevé, proche d'une centaine chaque année. La raison provient du nombre important de combinaisons possibles d'alliages et des applications pratiques potentielles très diverses [1].

Le zinc et le cuivre sont des matériaux importants qui jouent un rôle stratégique dans plusieurs applications industrielles telles que l'industrie automobile, l'aéronautique, les appareils électroménagers, etc. De plus, les revêtements en alliage sont très intéressants en raison de leur résistance élevée, de leur bonne plasticité et de leurs excellentes propriétés mécaniques

Les alliages électro-déposés présentent souvent des propriétés différentes, voir supérieures à celles des métaux dont ils sont issus : dureté, résistance à la corrosion ou à l'usure, propriétés magnétiques intéressantes, c'est pour cela qu'on constate que beaucoup de travaux étudient la possibilité d'améliorer la tenue à la corrosion des revêtements en utilisant des alliages de métaux [2,3].

En effet, La technologie actuelle permet de recouvrir une pièce (de métal ou d'un autre matériau) avec au moins dix huit(18) métaux différents .Il va sans dire que les produits chimiques utilisés dans ces différents procédés sont nombreux et variés. les ateliers d'électrodéposition, des acides (acide sulfurique, nitrique, chlorhydrique, etc...),des bases (hydroxyde de sodium et de potassium, etc. ) ,du cyanure (Cyanure de potassium, de sodium et de divers métaux),des sels métalliques(cuivre ,nickel ,cadmium ,zinc ,etc.),des oxydes métalliques (trioxyde de chrome), des solvants(trichloréthylène, perchloréthylène ,etc....) [4,6].

En galvanoplastie, une grande attention est portée sur la substitution de certains revêtements métalliques, obtenus à partir des électrolytes toxiques et polluants pouvant avoir un effet nuisible sur la santé et l'environnement [7].

Dans cette perspective beaucoup de chercheurs ont investi dans la recherche de la substitution des électrolytes toxiques et polluants par d'autres non polluants et non toxiques [8]

C'est le cas des électrolytes d'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn, ou les dépôts sont obtenus à partir des électrolytes cyanurés à forte concentration de cyanure.

Le progrès scientifique dans le domaine des sciences des matériaux a connu un essor considérable à travers le monde.

Le besoin de développer des matériaux présentant des propriétés spécifiques et répondant à des critères de qualité nécessite la connaissance préalable de leurs structures cristallines et de leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques, électriques, et magnétiques,...

Beaucoup de recherches scientifiques et applications s'intéressent à l'utilisation de ces matériaux tels que : métaux purs, alliages métalliques, céramiques, polymères,...) [8].

Il existe plusieurs méthodes pour obtenir ces alliages: les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD), de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), de pulvérisation cathodique et d'épitaxie par faisceau moléculaire (MBE) ce sont quelques-unes. Ces méthodes présentent plusieurs avantages et sont utilisées pour des applications spécifiques. Toutefois, en raison de certaines limitations, telles que les coûts élevés en capital et en énergie, une autre méthode est nécessaire. Récemment, le dépôt électrochimique a été utilisé comme une technique alternative pour produire ces structures sur différentes surfaces. L'électrodéposition est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour la préparation de films métalliques et d'alliages métalliques dans de nombreux procédés technologiques et les procédés électrochimiques offrent de nombreux avantages, notamment un fonctionnement à température ambiante, des besoins en énergie faible, des taux de dépôt rapides, un dépôt relativement uniforme sur des complexes Des objets tridimensionnels, des coûts peu élevés et une simple mise à l'échelle avec un équipement facile à entretenir [9,10]. D'autre part, les alliages métalliques obtenus par électrodéposition présentent parfois de meilleures propriétés que le métal pur [11].

Dans notre étude de recherche nous nous sommes intéressés à étudier un système à multicouches Ni-Cu-Zn.

Plusieurs travaux récents étudient l'influence de la composition des solution électrolytiques sur les propriétés des couches métalliques à base d'alliage Cu-Zn[12,13] et

comment remplacer les bains cyanurés par des bains non cyanurés dans le procédé de laitonage[7].

Les alliages Cu-Zn (laiton) sont largement utilisés à des fins décoratives [14] ainsi que pour promouvoir l'adhérence du caoutchouc à l'acier [15]. L'électrodéposition commerciale des alliages Cu-Zn dans les bains de cyanure produit des dépôts de haute qualité. Causant des problèmes environnementaux, nécessitant aussi un entretien rigoureux, afin d'obtenir une solution appropriée pour l'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn avec un environnement amical [41].

Depuis, les chercheurs ont été à la recherche d'un environnement exempt de cyanure qui pourrait remplacer l'ancien sans perte de la qualité du revêtement [42 ,44].

L'objectif principal du travail de recherche n'est pas une co-dépôtions direct de l'alliage Cu-Zn a partir des électrolytes qui renferment les deux espèces électroactives qui sont généralement des espèces très toxique et polluants qui sont des sels de cyanures qu'on connaît leurs haut degré de toxicité et les dangers que présentent ces composé, par ailleurs notre travail consiste a déposé les couches de cuivre et de zinc séparément a partir des électrolytes simple non toxique et non polluant.

Pour réaliser cette étude on essaiera de rechercher les meilleures conditions d'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn à partir des bains non toxiques et non polluants.

Afin d'obtenir les meilleures conditions de diffusion thermique du zinc, on analyse plusieurs systèmes, qui présentent de meilleurs caractéristiques vis-à-vis à la corrosion.

Durant notre travail de recherche, les alliages Cu-Zn on été obtenus en deux étapes, d'abord la couche de cuivre a été déposé sur une sous-couche de nickel puis une couche de zinc sur le cuivre en utilisant trois différents électrolytes de zingage Les couches ont été soumises à un traitement thermique qui favorise la diffusion du zinc dans le cuivre permettant l'obtention de l'alliage Cu-Zn, ensuite, les aspects structurels et morphologiques des alliages ont également été examinés.

Les films synthétisés ont été caractérisés en utilisant la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie.

D'abord se manuscrit comprend quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique. Elle comporte des généralités sur les traitements de surface concernant l'électrodéposition des métaux, les différents bains utilisés dans les processus de



nickelage, cuivrage, et zingage électrochimique, aussi des généralités sur les laitons; leurs applications générales; électrodéposition, traitement thermique et corrosion.

Le deuxième chapitre est dédié entièrement à la description des protocoles expérimentaux utilisés dans l'élaboration de notre alliage Cu-Zn; la triple couche Ni-Cu-Zn et le traitement thermique impliqué dans ce processus. Les différentes techniques de caractérisations électrochimique, structurale, morphologique et corrosion sont également décrites.

Le troisième chapitre est réservé à la voltamétrie cyclique des différents bains utilisés durant notre travail de recherche nous présentons aussi Les aspects structurels et morphologiques des alliages obtenues

Le quatrième et dernier chapitre on étudie la corrosion des alliages obtenus et aussi une étude technico économique a été réalisée pour évaluer le cout du procédé avec les différents bains de zingage utilisé et les comparer à un bain de laitonnage cyanuré.

Enfin, cette thèse s'achève par une conclusion générale qui récapitule l'essentiel des résultats obtenus au cours de cette étude.

## **Chapitre I. Etudes bibliographique**

### **I.1 Traitement de surface et influence des conditions d'électrolyse sur les paramètres contrôlés des dépôts.**

#### **I.1 .1 Généralités**

La préparation des surfaces métalliques avant un traitement électrochimique superficiel est exécuté en faisant subir certain nombre d'opérations dont l'ordre dépend de l'état général des surfaces.

La préparation est destinée principalement à mettre en condition de réception de la couche superficielle métallique. Le but le plus important de cette mise en condition est d'éliminer de la surface tous les corps étrangers qui peuvent la recouvrir et aussi, de dissoudre ou de détacher les composés chimiques présents (couche d'oxyde ou autre composé de métal).

L'idéal d'une bonne préparation est de permettre un contact aussi intime que possible entre la surface à recouvrir et le revêtement à exécuter. Les techniques mises en œuvre en préparation de surface sont le décapage, le dégraissage, le polissage. Les deux premières sont utilisées pour nettoyer ainsi que de mettre à vif l'épiderme du métal, la troisième pour améliorer l'aspect de la surface [20].

#### **I.2 Préparation de surface des pièces métalliques**

La préparation de surface a un rôle capital en galvanoplastie.

Toutes les impuretés doivent être éliminées quantitativement. Pour cela on réalise deux types importants de traitements :

- Traitement mécanique.
- Traitement chimique, électrochimique

##### **I.2 .1 Traitement mécanique**

Généralement c'est un traitement mécanique d'abrasion (grattage, brossage, etc..). Qui est utilisée en premier lieu pour éliminer tout ce qui adhère fortement et résiste particulièrement, à une attaque chimique, comme par exemple, les grains de sable provenant du moulage de la Pièce. Ce traitement mécanique sert aussi à préparer la surface de l'objet et à la rendre aussi régulière et aussi lisse qu'on le désire.

**I.2 .2 Traitement chimique, électrochimique****I.2 .2.1 Dégraissage chimique.**

Il consiste à enlever les traces de graisses (animales, végétale ou des huiles minéraux) des pates de polissages dans les solutions basiques ou les solvants organiques [21].

Le temps de dégraissage doit être déterminé selon la couche de graisse se trouvant sur les pièces métalliques avec une température convenable.

Le dégraissage des petites pièces est réalisé dans des solutions basiques chauffées (60-70°C).

**I.2 .2.2 Dégraissage électrolytique**

La différence principale avec le dégraissage chimique réside dans le fait que la solution aqueuse de dégraissage est utilisée comme électrolyte dans une cellule où les pièces à dégraisser est placé soit en position d'anode, soit en position de cathode (ca dépendra des procédés).

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

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

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

Pour pallier ces inconvénients, il existe des systèmes qui permettent d'alterner périodiquement les polarités des pièces à dégraisser. Les principaux produits alcalins utilisés sont là encore, la soude caustique, les carbonates, les phosphates et divers silicates, etc. Le choix du bain, comme pour le décapage chimique, est lié à la nature du substrat à nettoyer [22].

**I.2 .2 .3 Décapage chimique**

Le but de cette opération, comme la précédente, est d'éliminer les produits de surface indésirables (en particulier les oxydes). Dans le cas des aciers ordinaires, acier inoxydables,

cuivre et alliage cuivreux, nickel, titane et leurs alliages. On utilise généralement une solution aqueuse acide (mélange d'acide sulfurique, chlorhydrique). Parfois, le décapage chimique est effectué par voie électrolytique. L'électrolyte est soit une solution acide (sulfurique et / ou nitrique), soit une solution neutre (sulfate de sodium par exemple), la pièce à décaper constitue alors l'anode de la cellule d'électrolyse, les pointes en relief sont dissoutes préférentiellement, il est nécessaire de faire suivre ce décapage chimique d'un excellent rinçage afin d'éliminer toutes traces de produit corrosif [23].

### **I.2.3 Lavage, rinçage, égouttage, séchage**

Les lavages éliminent les éléments solubles ou les particules peu adhérentes de la surface. Après un traitement en phase liquide, les rinçages arrêtent la réaction et évitent-le transfert de matière [22].

Un grand rôle dans la préparation des surfaces est joué par leur lavage et l'ordre des opérations de traitements. Après chaque opération indiquée auparavant, le métal doit être lavé minutieusement avec l'eau courante propre à fin d'éliminer les restes des solutions d'acides

### **I.2.4 Le polissage**

Employé généralement pour améliorer l'aspect général des surfaces. Le polissage dans la phase finale, est destiné à effacer les imperfections micro géométriques, en donnant une surface plus homogène permettant une meilleure résistance à la corrosion [23].

### **I.2.5 Conclusion**

La préparation de surface est une opération élémentaire pour celle qui la suit. Pour l'élimination des divers contaminants superficiels, le choix peut s'effectuer parmi les nombreux procédés classiques, et généralement efficaces lorsqu'ils sont bien employés, selon la nature, la forme, les dimensions des pièces, ainsi que l'objectif à atteindre, techniquement et économiquement.

## **I.3 Influence des divers facteurs sur l'électrodéposition des métaux.**

Plusieurs auteurs [24] s'accorde à considérer que les facteurs susceptibles de conditionner la qualité d'un dépôt,

### **I.3.1 Température**

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de

micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [25]. Si la température augmente, la vitesse de diffusion augmente, les rendements cathodiques et anodiques augmentent ainsi que la solubilité des sels, des métaux et la conductivité, les tensions internes peuvent diminuer

### **I.3.2 Agitation de l'électrolyse**

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [26, 27].

### **I.3.4 pH du bain**

Il joue également un rôle important. Par exemple dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [28].

### **I.3.5 La densité de courant**

Il est établi que la structure métallique dépend de la densité du courant, une augmentation de la densité du courant facilite directement la formation de nouveaux noyaux, en augmentant le nombre d'ion déchargés par unité de surface et indirectement aussi, car l'accroissement de la densité de courant influe sur divers autres facteurs [29]. La vitesse d'électrodéposition dépend de la densité du courant, il s'en suit qu'une densité de courant très élevée peut diminuer le rendement en courant. Aussi si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions. Cependant, si la densité de courant devient trop grande, la croissance des cristaux est irrégulière. Au-delà d'un seuil, il se forme un dépôt pulvérulent qui ne tarde pas à se désagréger [30]

**I.3.6 Conductibilité de l'électrolyte**

L'addition d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire qui ne prennent pas part au processus électrolytique mais permettant de diminuer la résistance de l'électrolyte, est souvent intéressante. La tension appliquée à la cellule peut être plus petite dans ce cas et, de ce fait, l'énergie consommée est plus faible [31].

**I.3.7 Nature de l'électrolyte**

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal [32].

L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ ) est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent. Les cristaux sont alors petits.

**I.3.8 Concentration de l'électrolyte**

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure micro-cristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents.

En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [33].

**I.3.9 Métal de base**

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir (effet épistatiques). Les propriétés de la couche dépendent beaucoup de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie [33].

**I.3.10 Nature du métal**

Lors de l'électrolyse des solutions de sels simples, la nature des dépôts cathodiques dépend en premiers lieu de la nature du métal formant le dépôt [21].

**I.3.11 La composition des bains**

IZGARYCHEV a montré en 1917, que lors de la déposition des métaux à partir des solutions de leurs sels, un rôle important revient à la nature de l'anion du sel. De tels effets ont été observés lors de l'électrodéposition du Ni, Cu, Zn dans les solutions aqueuses, les cations indifférents sont les ions H<sup>+</sup>, l'augmentation des H<sup>+</sup> conduit à l'augmentation de la surtension. [34].

**I.3.12 Les additifs**

L'addition d'adjuvants organiques, souvent en très faibles quantités dans l'électrolyte, a pour effet d'améliorer radicalement ou partiellement les propriétés chimiques (résistance à la corrosion), physiques (structure et propriétés réfléchissantes, amplitude à recouvrir le substrat) et mécaniques (dureté, état de contrainte, fragilité) des dépôts électrolytiques.

Généralement on distingue :

Les additifs de première classe ou brillanters primaires.

Les additifs de seconde classe ou brillanters secondaires [21].

**I.4 Paramètres contrôlés des dépôts**

La mesure et le contrôle des propriétés des revêtements obtenus électrolytiquement ou par une réduction chimique prennent aujourd'hui une importance considérable. La situation économique actuelle exige l'obtention de plus en plus une qualité meilleure.

**I.4.1 Contrôle de l'adhérence**

Elle est définie comme la force appliquée pour séparer le dépôt de son support, elle est liée aux conditions initiales métalliques du support et les premiers germes métalliques déposés. En général l'adhérence est liée à la répartition du courant [24], et aussi dépend de l'épaisseur du dépôt [35], de la nature du support et la nature de la couche déposée.

**I.4.2 Contrôle de la brillance**

Un aspect brillant est souvent recherché lorsque le dépôt à des fins esthétiques. L'impression de brillance est liée au mode de réflexions de la lumière sur la surface qui paraît brillante. Si la réflexion est directionnelle, et même si elle est diffusée.

Les additifs brillanters sont aussi des inhibiteurs de cristallisation, ils agissent en uniformisant les vitesses de croissance des différentes faces cristallines [24] [36].

**I.4.3 Contrôle de la rugosité**

Si l'on coupe normalement une surface par un plan, on obtient une courbe appelée profil de surface. C'est à partir de ce profil que l'on analyse les différents défauts de la surface. Parmi ces défauts qui caractérisent la rugosité de surface; ce sont des défauts constitués par stries ou sillons. Il existe plusieurs paramètres de rugosité pour décrire l'état d'une surface donnée :

Profondeur maximale de rugosité :  $R_a$  C'est la distance maximale entre creux et la saillie.

Ecart moyen arithmétique par rapport à la ligne moyenne  $R_a$ , soit  $Ox_0$  et  $Oy_0$  nouveaux système d'axe.  $R_a$ : égale à la moyenne arithmétique calculée sur la longueur d'évaluation, de la valeur absolue de l'ordonnée  $y$  entre chaque point de la courbe enregistrée et l'axe  $Ox_0$

**I.4.4 Contrôle de l'épaisseur**

La qualité fondamentale qui définit le revêtement et son épaisseur. Il est indispensable que le nombre définissant cette épaisseur ait la même signification pour le producteur et l'usagé, et que son obtention soit reproductible quelque soit la méthode d'essai utilisée [37,38].

**I.4.5 Contrôle de l'aspect**

Le contrôle de l'aspect est effectué par l'observation visuelle des plaquettes. Donc le Contrôle visuel est très important et même irremplaçable où il y a brillance, tâche, cloque et Pique [39] et aussi peut s'effectuer avec cellule de HULL qui peut déterminer les zones de brillance ainsi que la répartition du courant et du métal à la surface du panneau de contrôle, ainsi que les imperfections et défauts superficiels [40].

**I.4.6 Contrôle de la résistance à la corrosion**

L'aptitude des revêtements métalliques à résister à la corrosion ne peut rigoureusement se contrôler que par des observations sur leur comportement en cours même d'utilisation. Or, la durée d'emploi des revêtements métalliques se compte par années, soit effectuer des contrôles en réception, on ne peut attendre une dizaine d'années [37]. L'utilisation des méthodes industrielles telles que la chambre humide, brouillard salin ou bien des méthodes d'analyse chimique ou électrochimique permettant d'avoir des informations sur la corrosion



accélérée dans le temps et permet plus ou moins de déterminer la durée de protection du revêtement.

## I.5 Nickelage électrochimique

### I.5.1 Electrolytes de nickelage

Les dépôts de nickel s'effectuent à partir de solution de sels simples : sulfate, chlorure, sulfamate, fluoborate. Ces dépôts peuvent être mats ou brillants, durs ou tendres, ductiles ou tendus.

Le nickel est présent dans l'électrolyte sous forme d'ion de nickel et sa teneur détermine les densités de courant maximum admissibles. Sa concentration se maintient par dissolution anodique et par addition de sels et de nickel. La source principale d'ion de nickel est le sulfate de nickel, le chlorure de nickel fournit des ions chlorure qui assurent une bonne dissolution des anodes et augmente la conductivité de l'électrolyte.

L'acide borique joue un rôle de « tampon » du PH, il limite le dégagement d'hydrogène à la cathode et contribue à l'amélioration de la brillance et la ductilité des dépôts [45].

### I.5.2 Electrolyte au sulfate de nickel

Cet électrolyte est beaucoup connu sous l'application de bains de WATTS, il a servi et sert encore de base à la plus part des bains industriels. Il trouve une gamme de concentration variant comme suit :

**Tableau: I.5.2** Composition des bains de WATTS.

Constituant	Gamme de teneur, g/l	Teneur moyenne, g/l
Sulfate de nickel	150 à 400	260
Chlorure de nickel	20 à 80	40
Acide borique	15 à 60	40
pH	3 à 5	4

Le bain de nickelage sulfaté, quelque soit sa destination, doit contenir :

- Un sel générateur du métal qui est le sulfate de nickel, c'est la source principale d'ions  $Ni^{++}$ .
- Un sel facilitant la corrosion d'anode telle que le chlorure de nickel, le chlorure de Magnésium ou le chlorure de sodium.

- Un ou plusieurs conducteurs de courant tels que le sulfate de magnésium, le sulfate de soude ou le sulfate d'ammonium.
- Un agent tampon qui est l'acide borique.

Eventuellement des agents d'addition divers [60].

**Conditions opératoires :**

température	35 à 65 °C en moyenne 50 °C
densité de courant cathodique . . .	2 à 10 A/dm <sup>2</sup> , 4 A/dm <sup>2</sup>
rapport surfacique anode/cathode.	1/1 à 2/1 , 1/1
agitation	

Les hautes températures permettent d'accroître les densités de courant maximales, la conductivité de l'électrolyte et, secondairement, la limite de solubilité des constituants ainsi que le pouvoir de répartition. La baisse du pH peut permettre de plus grandes densités de courant de nickelage mais déséquilibre les rendements anodique (qui augmente) et cathodique (qui diminue).

L'agitation reste le moyen le plus approprié pour limiter l'appauvrissement en Ni<sup>++</sup> près de la cathode (catholyte) et favoriser la diffusion de l'anode, on atteint ainsi plus de 15 A/dm<sup>2</sup> pour des agitations particulièrement efficaces.

Les dépôts de nickel ainsi obtenus sont mats, tendres et ductiles. Ils se polissent aisément.

**I.5.3 Utilisation du nickel dans les systèmes à multicouches**

L'application la plus fréquente (95%) du nickelage reste le revêtement mince pour sa résistance à la corrosion et son aspect décoratif associé au chromage décor, d'où les nombreux procédés de nickelage brillant et nivelant en usage industriel. Cependant le nickelage épais et fonctionnel se développe en raison de la flexibilité du procédé qui permet d'ajuster les performances du dépôt, associé ou non à d'autres dépôts métalliques ou non métalliques (nickels composites).

Le nickelage constitue, très souvent une sous couche de liaison (2 à 10 µm) avant d'autres dépôts électrolytiques plus nobles : Ag, Au ou plus rarement Sn, Cd du fait de son étanchéité et son caractère de barrière de diffusion (5 à 10 µm).

Certains dépôts de nickel à orientation cristalline spécifique conjuguée à un traitement de conversion montrent d'excellentes qualités d'absorption lumineuse qui s'appliqueront à des capteurs solaires.

Le nickelage électrolytique permet aussi de réaliser des épines de nitruration (>30um) bien que, parfois une légère diffusion survienne avec l'acier (le bronze est un substitut possible) [46].

#### **I.5.4 Résistance à la corrosion des dépôts de nickel**

Le nickel déposé est plus noble que le métal de base : en milieu corrosif, l'attaque se localisera donc aux défauts et porosités du revêtement. L'inertie du nickel vis-à-vis des produits pétroliers et sa compatibilité avec les produits alimentaires (sauf certains jus acides ou de fermentation) justifient son utilisation dans les industries agro-alimentaires.

#### **I.6 Cuivrage électrochimique**

Le cuivre est relativement mou et ductile et s'allie facilement avec les métaux pour donner, par exemple, les laitons et les bronzes.

Le cuivre est un métal peu oxydable, présente deux degrés d'oxydation possible :  $\text{Cu}^{1+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ .

Sa couleur foncit à l'air par oxydation et noircit par sulfuration. L'air sec et l'eau pure sont sans actions sur le cuivre. Tout cela confirma le caractère relativement noble du métal [52], le potentiel standard du couple ( $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ ) est de +0,337 V/ENH.

( $[\text{Cu}/\text{Cu}^{1+}] = +0,52 \text{ V/ENH}$ ). Le cuivre n'est ainsi pas corrodé par les solutions non complexantes exemptes d'oxydants, par contre, les solutions acides ou alcalines renfermant des oxydants le corrodent et peuvent constituer des solutions de décapage.

Les dépôts électrolytiques de cuivre ont de larges utilisations, qu'elles soient décoratives ou techniques.

Pour des applications fonctionnelles, il est déposé pour lui même ou comme sous couches d'autre dépôt, tels que le nickel, le chrome [47].

Les bains de cuivrage peuvent être montés à l'aide d'innombrables formules contenant divers sels de cuivre

##### **I.6.1 Bains de cuivrage**

Les dépôts de cuivre s'effectue à partir de nombreuse solutions les principales étant :

Le sulfate acide, le cyanure, le pyrophosphate et le fluoborate [48].

Ces dépôts mats ou brillants sont aussi nivelant en présence de certains additifs brevetés.

#### **I.6.1.1 Bains au sulfate cuivrique et électrodéposition du cuivre en milieux acide.**

De nombreuses recherches ont été portées pour remplacer les bains cyanurés par des bains acides. Les bains de cuivre acide sont capables de produire des dépôts très brillants [13].

Une nouvelle invention d'un système amélioré de cuivrage pour une utilisation à des températures élevées qui comprend trois additifs : un inhibiteur comprenant au moins un polymère à haut poids moléculaire, un brillanteur comprenant au moins un composé de soufre bivalent, et un niveleur comprenant un composé d'azote hétérocyclique[51].

Les additifs organiques doivent également être étroitement contrôlés en vue d'atteindre les propriétés de dépôts souhaitées et la morphologie de surface, et sont généralement ajoutés en petites quantités à la plupart des électrolytes acides afin d'obtenir des couches de cuivre claires au lieu d'un dépôt cristallin mat [49] Les additifs doivent être facilement synthétisables à un faible coût, tout en restant inchangés en qualité et en présentant une grande pureté [50].

Les brillanteurs sont généralement des composés soufrés organiques, et peuvent aussi intégrer des groupes fonctionnels [53], les polymères organiques sont couramment utilisés comme additifs inhibiteur et agents de nivellement pour la galvanoplastie du cuivre [54,55,56].

On peut réaliser l'importance de ces travaux de recherche voyant la variété d'applications industrielles pour l'utilisation du placage de cuivre électrolytique acide. Par exemple, il est utilisé pour la décoration, la protection contre la corrosion. Aussi, il est utilisé dans l'industrie électronique pour la fabrication de circuits imprimés (former un cuivrage mince sur le circuit) des semi-conducteurs [57,58]

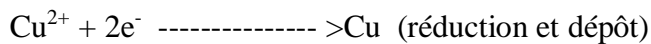
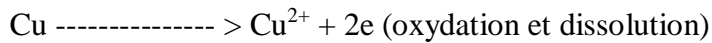
#### **I.6.1.2 Bains au sulfate cuivrique**

Ce sont les bains les plus simples rencontrés en galvanisation, malgré leur bonne vitesse de déposition, excellent nivellement et brillance, il est très difficile des les utiliser pour faire des dépôts directement sur le fer ou sur les métaux qui ont un potentiel plus électro-négatif que celui du cuivre.

Une sous couche de cuivre cyanuré ou de nickel est nécessaire avant cuivrage en bain acide.

Ces bains sont constitué de sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>. 5H<sub>2</sub>O) et d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ce dernier joue un grand rôle sur la qualité du dépôt, il accroît la conductivité de l'électrolyte et réduit les polarisations d'électrodes.

Les réactions qui auront lieu dans ces bains sont :



**Condition opératoires :**

Température	10 – 50°C
Tension	1– 4
Densité de courant cathodique	1 – 5 A/dm <sup>2</sup> (sans agitation), 10 – 20 A/dm <sup>2</sup> (avec agitation)

Type de bain	Usage général	Semi-brillant	Brillant 1	Brillant 2
CuSO <sub>4</sub> . 5H <sub>2</sub> O	210	248	210	200
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	53	11	60	30
HCl			0.015	
Thiourée		0.008	0.01	0.04
Dextrin			0.01	
Additifs				0.75
Mouillant		0.2		

**Tableau I.6.1.2** Composition des électrolytes au sulfate de cuivre (g/l) [47]

**I.7 Zingage électrochimique**

Le zinc forme de nombreux sels solubles, et dans des conditions déterminées, peut être "électro déposé" par des solutions acides (au sulfate, fluoroborate, chlorure, sulfamate, etc.) et par des solutions alcalines (au cyanure, pyrophosphate de zinc, éthanol amine, etc.). En fonction des exigences de production et du type de zingage, il est possible de réaliser des installations aux bains aromatiques pour des usinages variés [59]

**I.7.1 Bains acides aux sulfates [62]**

Sulfate de zinc	180 g/l (1 M)
Chlorure de zinc	14 g/l (0,1 M)
Acide borique	12 g/l (0,2 M)
Température	30°C
pH	4
Densité de courant	0,5-7,5 A/dm <sup>2</sup>
Vitesse de déposition de la charge de zinc	10-11 µ/heure

**Bain N°2**

Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4 g/l
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5 g/l
ZnSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	450 g/l
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	30 g/l
Température	24°C
pH	4
Densité de courant	2A/dm <sup>2</sup>

**I.7.2 Bains au fluoborate [62]****Bain N°1**

Sulfate de zinc	180 g/l (1 M)
Chlorure de zinc	14 g/l (0,1 M)
Acide borique	12 g/l (0,2 M)
Température	30°C
pH	4
Densité de courant	0,5-7,5 A/dm <sup>2</sup>
Vitesse de déposition de la charge de zinc	10-11 µ/heure

**Bain N°2**

Fluoborate de zinc	200 g/l
Chlorure d'ammonium	54 g/l
Fluoborate d'ammonium	35 g/l
Extrait de réglisse	1 g/l

Température	25-40°C
pH	3,5-4,0
Densité de courant	2-10 A/dm <sup>2</sup>
Vitesse de déposition de la charge de zinc	9-10 µ/heure

**I.7.3 Bains au sulfamate**[62]

Sulfamate de zinc	258 g/l
Zn	65 g/l
Sulfamate d'aluminium cristallisé	34 g/l
Température	25°C
pH	3,3
Densité de courant	8-14 A/dm <sup>2</sup>
Tension	0,4-3,6 V
Vitesse de déposition de la charge de zinc	8-10 µ/heure

**I.7.4 Bains au chlorure** [62]

Chlorure de zinc	135 g/l
Chlorure de sodium	230 g/l
Chlorure d'aluminium	22,5 g/l
Température	18-30°C
pH	3,0-4,0
Densité de courant	1,5-4,5 A/dm <sup>2</sup>
Vitesse de déposition de la charge de zinc	7-9 µ/heure

**I.7.5 Bains au zincate** [62]

Sulfate de zinc	230 g/l
Hydrate de sodium	175 g/l
Carbonate de sodium	87,5 g/l
Sulfate de sodium	37,5 g/l
Cyanure sodium	25 g/l
Sel de Rochelle	62,5 g/l
Température	25-40°C
Densité de courant	3-4 A/dm <sup>2</sup>

Vitesse de déposition de la charge de zinc	6-7 $\mu$ /heure
--	------------------

### I.7.6 Bain d'oxyde de zinc

NaOH	100 g/l
ZnO	10 g/l
Température	50°C
Ph	13
Densité de courant	2A/dm <sup>2</sup>

### I.8 Les laitons

Les laitons sont des alliages de cuivre et de zinc. Le mélange de ces deux métaux pouvant se faire dans des proportions variables, il existe un grand nombre de laitons utilisés dans l'industrie. Un alliage à base de cuivre avec le zinc comme un constituant d'alliage ayant la cote de la plus grande part dans l'alliage. Ces alliages, généralement appelés laitons, sont utilisés pour la production de très différents dispositifs techniques. Selon l'application, différents constituants sont ajoutés aux alliages de cuivre afin d'obtenir des propriétés très spécifiques qui correspondent à la destination concernée [64], les laitons renferment de 5 à 45% de zinc et, éventuellement, d'autres éléments tels que le plomb, l'étain, le manganèse, l'aluminium, le fer, le silicium, le nickel, l'arsenic, qui, ajoutés en faibles proportions, sont destinés à améliorer certaines propriétés [65].

Les alliages industriels du laiton contiennent de 5 à 40 % de zinc se classent deux catégories;

- Les laitons monphasés dont la teneur en zinc est généralement inférieure à environ 32 %; ils sont constitués de grains de solution solide de Zn dans Cu;
- Les laitons biphasés dont la teneur en zinc est généralement supérieure à environ 32 % ; ils sont constitués de grains de solution solide de Zn dans Cu et de grain de phase  $\beta$  (phase cubique centrée voisine de Cu-Zn qui peut s'ordonner à basse température). Ils peuvent contenir des additions d'autres éléments d'alliages. Ils sont généralement durcis par écrouissage ; selon l'importance de celui-ci leur résistance à la traction peut varier entre 250 et 690N/mm<sup>2</sup> alors que l'allongement passe de 35 à 1 %. Ils sont définis par les normes NF A 51-101 à NF A 51-115 et NF A 53-703 [66] [63].



Les laitons se laissent travailler plus facilement que le cuivre (décolletage et travail au four). La plus part des caractéristiques mécaniques des laitons sont croissantes avec la teneur en zinc, puis atteignent leur maximum pour une teneur en zinc d'environ 30 %.

Agent	Cu	Al	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn	autre	Masse Volume g/cm <sup>3</sup>
Min	59.5	-	-	-	-	-	40.5	-	8.4
Maxi	61.5	0.05	0.2	0.3	0.3	0.2	37.25	0.2	8.4

**Tableau I.8.1.1** Composé chimique de laiton (Cu 60-Zn 40) %

Température de Liquide (°C)	Température de Solide (°C)	Plage de solidification (°C)	Mase-volume a 20°C(kg/dm3)	Coefficient de dilatation linéaire (10 <sup>-6</sup> )
905	900	5	8.39	21

Capacité thermique massive a 20(°C) (j/kg.k)	Conductivité thermique a 20(°C) (w/mk)	Conductivité électrique a 20(°C) %	Résistivité électrique a 20(°C) % (10 <sup>8</sup> Ω.m)	Coefficient de Température de résistivité (0-100°C)
376	121	28	6.2	10 <sup>-3</sup>

**Tableau I.8.1.2** Propriétés physique de laiton (Cu 60-Zn 40)

**I.8.2 Différentes qualités de laitons:[37]**

- 1-Rose -----> Cu >90%
- 2-Or foncé -----> 90%>Cu>75%
- 3-Or vert----- > 75%>Cu>65%
- 4-Or ----- > 65%>Cu>55%
- 5-Rosé ----- > 55%>Cu>53%
- 6-Blanc gris ----- > Cu>53%

### I.8.3 Laitons alliages à base de cuivre contenant de 5 à 45 % de zinc (Laitons simples) [63].

Laitons simples ou binaires, ils ont pour seuls constituant le cuivre et le zinc. Au fur et à mesure que la teneur en zinc augmente la température de fusion et la conductibilité électrique de l'alliage diminuent alors que ses qualités de résistance mécanique et de dureté augmentent.

Les laitons au plomb contiennent environ 40 % de zinc et de 1 à 3 % de plomb. Ils sont parmi les matériaux ceux qui présentent la meilleure aptitude au décolletage. En effet, le plomb étant pratiquement insoluble dans les laitons est disséminé en fins nodules qui provoquent une bonne fragmentation des copeaux lors des opérations de décolletage sur tour automatique.

Les laitons au plomb possèdent d'autre part une excellente malléabilité à chaud mise à profit lors d'opérations de matriçage. Le plomb agit aussi comme lubrifiant.

### I.8.4 Etude du diagramme de phase de Cu-Zn.

La solubilité du zinc dans le cuivre varie de 39 % à 35,2 % entre 454 °C et l'ambiante (Fig. I.8.4). La structure cristalline de la phase  $\alpha$  dans les laitons est c.f.c. Le paramètre  $a$  varie de 360 à 369 pm pour les teneurs en zinc de 0 à 36 %. Le paramètre  $a$  croît avec la teneur en zinc et suit la loi de VEGARD. Les structures cristallines des phases  $\beta$  et  $\beta'$  sont c.c; la phase  $\gamma$  est c.c complexe [69]. On distingue les laitons monophasés  $\alpha$  qui contiennent plus de 64 % de cuivre; les laitons diphasés  $\alpha - \beta'$ , contenant de 54 à 64 % de cuivre, et les laitons monophasés  $\beta'$ . [63]

A la température ambiante, la phase  $\beta'$  est trop fragile pour la plupart des applications industrielles, aussi la rencontre-t-on rarement. Les principales propriétés d'utilisation des laitons sont :

- La résistance à la corrosion,
- L'aptitude au brasage par les alliages Pb-Sn,
- L'aptitude au formage à froid (laitons  $\alpha$ ) et au formage à chaud (laiton  $\beta$ ),
- L'usinabilité pour le laiton de décolletage à 1,5 % Pb,
- L'aptitude au nickelage et au chromage, [69].

La phase  $\beta'$  des laitons diphasés  $\alpha - \beta'$  s'attaque plus rapidement au réactif au chlorure ferrique. Elle apparaît très généralement couleur chamois plus ou moins foncée, alors que la

phase  $\alpha$  reste claire. La solidification d'un Cu-Zn 40% commence par la formation de la seule phase  $\beta$ . A 750 °C, la phase  $\alpha$  germe à partir de la phase  $\beta$  et cette germination a lieu préférentiellement aux joints des grains ou, suivant certains plans cristallographiques, à l'intérieur des grains.

Après attaque, les grains  $\beta'$  sont discernables à l'œil nu. Ils peuvent atteindre les dimensions de l'ordre du centimètre, dans certaines conditions de recuit.

La règle des segments inverses permet de calculer la teneur en zinc d'un laiton diphasé  $\alpha$ -  $\beta'$ .

Soit  $x$  le pourcentage moyen de la phase  $\beta'$ , évalué sur une micrographie suffisamment représentative par la méthode des pointés. Au moyen d'une pointe fine, piquer au hasard sur la micrographie en comptant pour 1 la phase  $\beta'$ , pour 0 la phase  $\alpha$  et pour 1/2 un pointé à la limite des plages de la phase  $\beta'$ . Après cent pointés, le nombre trouvé est égal au pourcentage cherché [69].

$$x/100 = (\text{Zn \%} - 39) / (45 - 39), \text{Zn \%} = 39 + 0,06x \text{ (1.II)}$$

Cette formule est valable pour les alliages refroidis rapidement. Pour les alliages refroidis lentement, la formule devient

$$x/100 = (\text{Zn \%} - 36) / (47 - 36), \text{Zn \%} = 36 + 0,11x \text{ (2.II)}$$

Les laitons monophasés  $\beta'$  ont une structure très grossière et présentent le faciès des solutions solides à pavage continu de cristaux. Le grossissement des grains est caractéristique de la phase  $\beta'$  fragile. Les différences de coloration entre les grains illustrent le phénomène d'anisotropie cristalline [69]

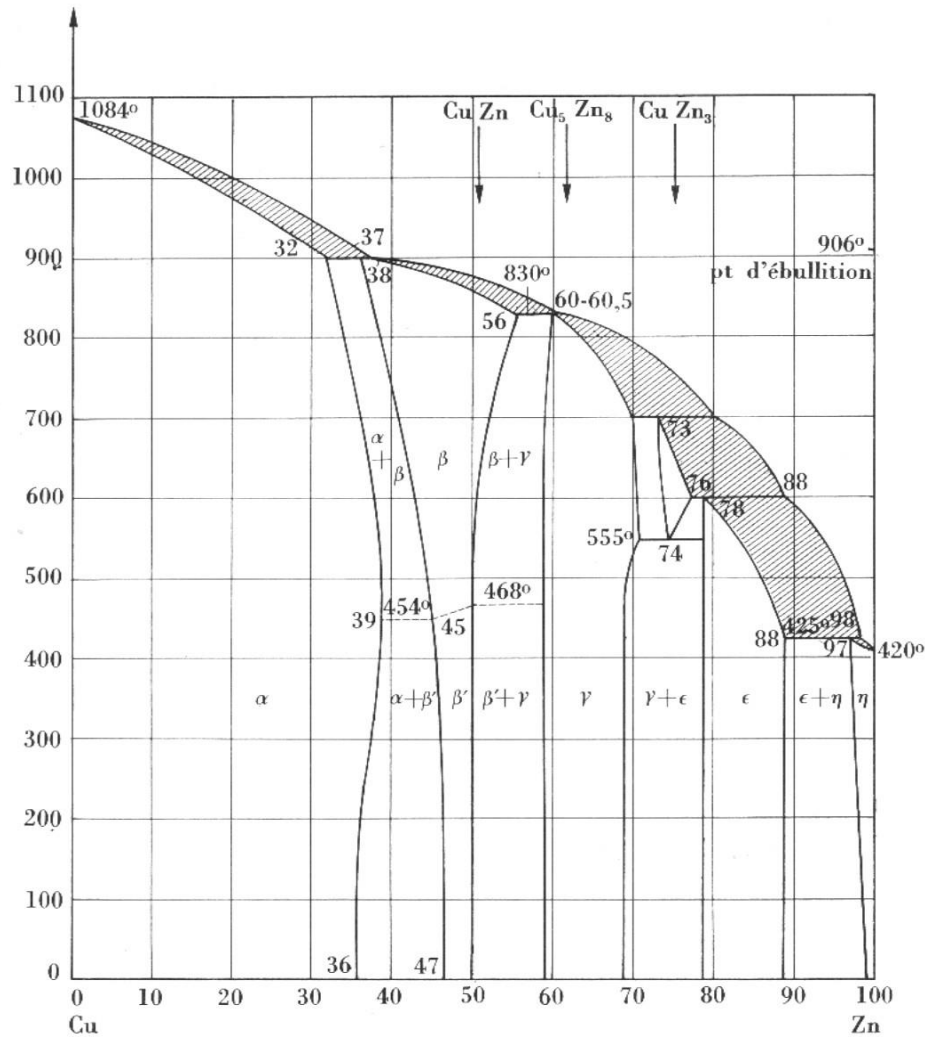


Fig. I.8.4 Diagramme de phase Cu-Zn [69,70].

On peut introduire dans le cuivre jusqu'à 100 % de nickel, 40 % de zinc, 25 % d'étain et 15% d'aluminium. Les laitons sont les alliages de cuivre et de zinc contenant de 5 à 45 % de zinc et éventuellement d'autres éléments : plomb, étain, manganèse, aluminium, fer, silicium, nickel, arsenic.

Le laiton est l'alliage de cuivre le plus fabriqué. Il présente la plus grande facilité d'emploi. Il peut être utilisé sous toutes les formes de demi-produits, et sa mise en œuvre peut être opérée par tous les procédés : moulage, matricage, décolletage, emboutissage, usinage, etc...

Le laiton est par excellence l'alliage du décolletage, c'est-à-dire de l'usinage de pièces sur tour automatique, et du matricage, qui consiste en une déformation à chaud d'un lopin de métal par pression instantanée dans une matrice. De plus, il peut recevoir tous les traitements

de surface et offre l'avantage de laisser des déchets de fabrication de valeur intrinsèque élevée.

Le diagramme d'équilibre Cu-Zn indique une solubilité maximale de 39 % de Zn vers à 456 °C : phase  $\alpha$  de structure c.f.c. Mais en pratique industrielle : la phase  $\beta$  de structure c.c, hors équilibre, apparaît au delà de 35 % de Zn.

### **I.8.5 Laiton « 1<sup>er</sup> titre » monophasé $\alpha$ : CuZn5 à CuZn35.**

Les alliages contenant jusqu'à 35 % de Zinc sont monophasés. Ils sont réputés pour leurs propriétés de ductilité et leur aptitude à la déformation à froid. L'alliage de type alpha le plus largement utilisé est l'alliage 64/36 "common brass". Il est l'alliage le meilleur marché (le zinc est généralement moins cher que le cuivre). Toutefois, l'alliage à 30 % de zinc "cartridge brass" offre une meilleure ductibilité et une résistance à la corrosion supérieure [63].

### **I.8.5 Laiton « 2<sup>nd</sup> titre » biphasé $\alpha + \beta$ : CuZn40.**

Au delà de 35 % de Zinc : la phase  $\beta$  apparaît et la dureté augmente. La ductibilité à froid des alliages  $\alpha + \beta$  n'est pas très bonne, mais ils présentent une excellente ductibilité à chaud en raison de la plasticité de la phase  $\beta$  à haute température. [63]

### **I.8.6 Passage de la solution $\beta$ désordonnée à la solution stable $\beta'$ .**

Aux environs de 450° C à 470 °C : la phase  $\beta$  se transforme pour donner la phase  $\beta'$ . Cette modification de structure est liée au passage des atomes de Zinc d'une structure aléatoire à une structure ordonnée dans le réseau. L'aspect de la microstructure n'est pas affecté par ce changement dont l'influence sur les propriétés mécaniques est négligeable. C'est donc toujours cette phase  $\beta'$  qui est présente dans l'alliage à température ambiante [63].

La phase  $\beta'$  est dure et fragile. En ce sens, elle ne permet pas de déformation à froid, et favorise donc le fractionnement des copeaux et, par conséquent, l'usinabilité du métal.

L'alliage à deux phases le plus répandu est le laiton 60/40. Les laitons duplex présentent une excellente ductibilité aux températures de déformation à chaud et existent dès lors aussi à l'état forgé par extrusion et laminage à chaud.

### **I.8.7 La concentration limite en Zinc pour les usages commerciaux : 42%.**

La concentration limite en Zn est de 42 %. Au delà de cette limite, les alliages sont trop fragiles et n'ont pas d'utilité commerciale [63].

### I.8.8 Applications générales du laiton

Les laitons sont très faciles à usiner mais relativement fragile. On l'utilise depuis longtemps pour :

a/ En électricité, en raison de son inoxydabilité, de sa résistance mécanique et, surtout parce qu'il peut être raccordé avec les fils de cuivre sans qu'il se produise de couple électrique risquant d'entraîner la corrosion de pièce en contact : pièces décolletées (visserie) ou embouties pour l'appareillage.

b/ Pour la construction d'appareils thermiques, en raison de son inoxydabilité et sa bonne conductibilité thermique : chaudières, serpentins, chauffe-eau, etc...

c/ Pour la robinetterie, en raison de son inoxydabilité et sa facilité de moulage

d/ Pour la décoration des appartements : des bureaux, des tableaux en raison de son inoxydabilité

e/ Pour certaines pièces mécanique susceptible de s'oxyder : pompes hélices, etc...

f/ Pour la fabrication des instruments de mesure, d'optique et de lunetterie.

g/ Une large application des fil d'acier laitonné : Pneus des véhicules, en particulier pneumatique ou semi-pneumatiques, sont souvent renforcées par l'aide de câbles laitonné filaments d'acier [71,72]

h/ à la fabrication des alliages à mémoire de forme [73].

### I.8.9 Electrodeposition du laiton

Pour qu'il y ait une déposition électrochimique des alliages, il faut que les potentiels de déposition soient les mêmes. Ainsi la décharge simultanée de deux ou plusieurs ions n'est possible que si les potentiels de décharge sont plus ou moins égaux.

Soient deux métaux  $M_1$  et  $M_2$  ; l'électrodeposition de ces deux métaux est possible si :

$$E_1 = E_2$$

$$E_1^0 + (RT/n_1F) \ln a_1 + \eta_1 = E_2^0 + (RT/n_2F) \ln a_2 + \eta_2$$

$E_1, E_2$  : potentiels de décharge de  $M_1$  et  $M_2$  respectivement

$E_1^0, E_2^0$  : potentiels standards

$n_1, n_2$  : nombres d'électrons échangés

$a_1, a_2$  : activité des ions métalliques

$\eta_1, \eta_2$  : surtensions de déposition

La méthode la plus utilisée en galvano-technique pour faire rapprocher ces potentiels de dépositions consiste à ajouter des substances organiques pouvant influencer la surtension et la composition de l'électrolyte.

De nombreuses recherches ont été portées sur l'électrodéposition des alliages pour l'utiliser comme sous-couche pour les revêtements métalliques [74].

Le placage d'une pièce en laiton ou en cuivre implique d'abord l'application d'une solution aqueuse contenant le sel de Rochelle, un carbonate de métal alcalin, et un agent tensioactif.

On constate que les recherches sont préoccupées par les compositions des solutions utilisées comme électrolytes dans ce processus [75]. Un bain d'alliage contenant du tartrate dans l'électrodéposition du laiton sur les fils d'acier a été mentionné [76], d'autre part, il existe de nombreuses méthodes et procédés sur le laitonnage des fils d'acier pour l'usage pneumatique [72,77,68].

L'amélioration des bains a pris une grande part dans la recherche notamment l'utilisation des cyanures dans la co-déposition de l'alliage Cu-Zn. D'autres utilisent des solutions qui contiennent le cuivre, le zinc, le polyphosphate du métal et l'orthophosphate [67].

L'utilisation des bains non cyanurés pour l'obtention du laiton serait une solution très satisfaisante, par contre l'aspect toxique et polluant est toujours présent

### **I.9 Comportement à la corrosion des alliages de cuivre**

Tous les cuivres et les alliages de cuivre ont une bonne résistance à la corrosion. Il s'agit de l'une des nombreuses raisons pour lesquelles ils sont fréquemment choisis comme matières d'usinage mécanique.

L'un des principaux avantages du cuivre et de ces alliages est la résistance à la corrosion au contact de l'air et des liquides. Il s'agit d'une importante raison pour laquelle ces matériaux sont choisis pour de nombreuses applications bien que cet avantage ne puisse pas être quantifié aussi facilement que de nombreuses autres propriétés mécaniques.

Cette caractéristique influence également fortement les coûts sur la durée de vie de la matière et la bonne résistance à la corrosion, limitant ainsi la fréquence d'apparition de pannes onéreuses.

### **I.9.1 Définition de la corrosion**

La corrosion est définie [78] comme une « interaction physico chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie ». Pour qu'il y ait corrosion, il faut que deux zones de la structure métallique soient en contact électrique et qu'elles aient un rôle différent, l'une anodique et l'autre cathodique ; on notera que ces zones peuvent parfois se superposer.

Donc, la corrosion d'un matériau est l'interaction destructive entre ce matériau (alliages métalliques, plastiques, béton, .....etc.) avec son environnement agressif. Pratiquement tous les milieux sont corrosifs. On parle de la corrosion par :

- L'atmosphère
- Les milieux liquides (solution aqueuse organique, métaux fondus, etc....).
- Les gaz
- Les sels,.....etc.

Les dégâts provoqués par ce phénomène semblent donc inévitable [79] Pour ne citer que quelques chiffres, mentionnons que les pertes financières annuelles produites par la corrosion s'élevaient à 12 Milliards de dollars par an au Canada en 1989. En Grande- Bretagne, ces pertes atteignent 1365 Milliards de livres en 1971, 6 Milliards de roubles en URSS et 19 Milliards de Mark pour la République Fédérale d'Allemagne. Dans ces deux derniers cas, les valeurs sont établies pour l'année 1969 [80]

Le processus de corrosion est le résultat des réactions intervenant entre un métal et son environnement. En milieux aqueux, les phénomènes de corrosion des métaux et alliages sont principalement de nature électrochimique : un échange de charges électriques libres (électrons) a lieu à l'interface métal/électrolyte. Cet échange implique obligatoirement l'action simultanée de deux réactions élémentaires : réaction anodique (oxydation) et réaction cathodique (réduction). Les deux réactions élémentaires se passent en même temps et avec la même vitesse. Ainsi les principes d'électro -neutralité et de conservation de la matière sont respectés.



La corrosion obéit aux principes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique.

L'approche thermodynamique prévoit la possibilité ou non de la réaction de corrosion, tandis que l'approche cinétique permet d'évaluer les vitesses des deux réactions élémentaires et par conséquent la vitesse globale de la corrosion (dans le cas de corrosion uniforme).

### **I.9.2 Corrosion cas de l'alliage du cuivre-zinc**

Le cuivre, qui est l'élément de base entrant dans la constitution des laitons présente une résistance remarquable à la corrosion dans de nombreux milieux et transmet cette propriété fondamentale à ses alliages. Cependant, l'élément d'addition principal que constitue le zinc est un élément qui a pour résultat de diminuer la résistance à la corrosion.

Ainsi, les laitons à faible teneur en zinc auront une résistance à la corrosion d'autant plus proches de celle du cuivre que leur teneur en cuivre sera importante. A l'inverse, les laitons à forte teneur en zinc connaissent une altération de leur résistance à la corrosion proportionnelle à cette teneur en zinc. D'une façon générale, les laitons biphasés connaissent un affaiblissement de leur tenue à la corrosion par rapport aux laitons monophasés.

Dans le cas des alliages Cu-Zn, la superposition de leur diagrammes d'équilibre potentiel pH, montre l'existence d'une zone dans la quelle le zinc peut se dissoudre alors que le cuivre est dans son état d'immunité ou de passivité, il s'agit en particulier du milieu peu oxydant acide ou légèrement alcalin, cette attaque préférentielle résulte du caractère amphotère d'hydroxyde de Zn.

En effet, cette explication est trop simpliste, elle tient compte seulement des potentiels d'abandon de chaque métal à l'état «brute». On souligne aussi que le domaine de passivation éventuelle de gaz carbonique, d'anhydride sulfureux dissous, de l'élévation de température, du manque d'aération, de la stagnation et de la présence de chlorure sont autant des facteurs aggravant la dézincification des alliages cuivre-zinc.

L'approche thermodynamique bien qu'importante reste insuffisante pour une interprétation des processus de corrosion. En effet, cette approche ne tient pas compte des étapes réactionnelles intermédiaires, de la formation des espèces intermédiaires stables et/ou instables, des phénomènes d'adsorption/désorption, du rôle de la morphologie des produits de corrosion et des modifications locales de pH.

Dans la littérature deux mécanismes ont été proposés pour décrire la corrosion des alliages cuivre-zinc [81,82].

- Dissolution simultanée du cuivre et du zinc suivie de la rédéposition du cuivre sous forme d'une couche poreuse. Le zinc reste soit à l'état dissous, soit précipite sous forme d'hydroxycarbonates, ce qui conduit à une dézincification uniforme ou localisée.
- Dissolution préférentielle du zinc avec création de lacunes en surface (en particulier de bilacune). Un double mécanisme diffusion et inverse, correspondant d'une part à la diffusion en volume des atomes de zinc à travers la couche « désallaitée » jusqu'à la surface, et d'autre part à la diffusion en sens inverse des bilacune, permet d'expliquer l'apparition de gradients de concentration avec enrichissement progressif en cuivre, voire la formation de nouvelles phases riche en cuivre.

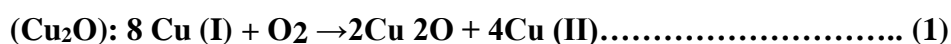
Ce mécanisme a été proposé initialement par Pickering à partir d'observations sur un alliage Cu-Au pour lequel il n'a pas pu mettre en évidence la dissolution puis le re-dépôt de l'or. Il a été confirmé par la suite avec d'autres alliages à base de cuivre en particulier avec un autre alliage Cu-Mn pour lequel Keir et Pryor ont observé l'attaque sélective du manganèse [83].

Dans le cas des alliages cuivre-zinc, la dissolution sélective du zinc ne nécessite pas obligatoirement la présence d'oxygène puisque la réaction directe du zinc avec l'eau est possible avec un dégagement d'hydrogène. La présence d'oxygène ne peut qu'accélérer le mécanisme en introduisant une réaction cathodique supplémentaire accompagnée de la formation d'oxyde de cuivre poreux et conducteur permettant ainsi la poursuite de la réaction.

En effet, dans une solution aérée, la dissolution de l'alliage Cu-Zn est accompagnée d'une rapide formation de l'ion cuivreux (Cu<sup>+</sup>) [84,85].

Provoquant ainsi une accumulation du composé Cu (I) a la surface. Le film formé à base de Cu (I) est instable et se transforme en Cu(II) plus stable avec une déposition du Cu à la surface de l'alliage [85,86K].

Cette réaction est favorisée en présence d'oxygène et conduit à la formation d'oxyde cuivreux



$\text{Cu}_2\text{O}$  représente la forme stable de l'espèce Cu (1) dans une solution aérée, son présent est responsable à la fois de la passivité de l'alliage et du déplacement de la réaction [84,87K].



La rédéposition du Cu conduit au couplage galvanique, avec augmentation du nombre de défauts de surface et provoque une augmentation de la vitesse de corrosion [84K]

### I.9.3 Importance de la corrosion

L'importance de l'étude de la corrosion est double :

- La première est économique, elle concerne de nombreuses installations : Tubes, bacs de stockage, échangeurs de chaleur, ....etc. Dans l'impact de la corrosion on distingue les pertes directes et les pertes indirectes, que nous allons examiner.

- La seconde est la conservation appliquée premièrement aux ressources de métal dont les réserves mondiales sont limitées et dont la destruction implique des pertes correspondantes d'énergie et de réserves d'eau accompagnant la production et la fabrication des structures métalliques.

\* **Pertes directes** : Les pertes directes prennent en compte le prix des pièces à changer, la main d'œuvre, le coût de l'entretien et du contrôle, le prix des revêtements, inhibiteurs.....etc.

\* **pertes de produits** : À la suite de perforation des installations, on peut assister à des pertes d'eau, d'huile, de gaz et d'autres produits.

\* **pertes de production** : Diminution d'un transfert de masse ou de chaleur, par suite de l'accumulation de produits de corrosion à l'intérieur des canalisations.

\* **pertes par contamination des produits** : Dans une unité de production de détergents le passage d'une petite quantité de Cu provenant d'une faible corrosion de tubes en cuivre peut en dommer un bain entier de savon.

\* **Pertes indirectes** : Elles sont très délicates à évaluer ; elles sont relatives au manque à gagner, aux pertes de production et de productivité.

### I.9.4 Facteurs de corrosion

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion.

### I.9.5 Traitement thermique et corrosion

De nombreuses recherches ont montré que le traitement thermique améliore la tenue à la corrosion des métaux comme le cas des aciers inoxydables et l'aluminium [91,92] et ainsi les métaux électrodéposés qui ont subi un traitement après l'électrodéposition.

### I.9.6 Essais de corrosion

Comme tout autre essai, les essais de corrosion sont d'une importance vitale aux yeux des spécialistes dans le domaine. D'une façon générale, ils permettent d'évaluer différents métaux et alliages vis à vis de la corrosion pour différents milieux considérés. Il existe plusieurs types d'essais de corrosion allant d'une observation visuelle simple à l'utilisation de la microscopie électronique, mais une chose importante à retenir c'est qu'il n'existe pas un essai unique pour évaluer un alliage ou un milieu donné. Le plus souvent, on doit recourir au moins à deux essais différents.

### I.9.7 Méthode de la masse perdue

La pesée avant et après immersion prolongée dans un milieu corrosif doit donner une indication sur le degré de corrosion. A priori, c'est une méthode simple, elle donne des informations très rapides à des prix relativement bas et sans perturbation des systèmes ; cependant elle est limitée, car :

- Le processus est très lent et difficilement perceptible,
- Les cations métalliques libérés lors de l'oxydation réagissent avec les anions provenant de l'électrolyte et forment des composés insolubles qui peuvent adhérer à la surface du matériau. Le milieu d'immersion doit être en permanence renouvelé de façon à garder une vitesse de réaction constante [88].

### I.9.8 Théorie de la masse perdue

La formule suivante exprime le taux de corrosion :

$$\text{Taux} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \cdot 365$$

$\Delta m$  : Le taux de corrosion est exprimé en g/cm<sup>2</sup>.an

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

$m_1$  : masse de l'échantillon avant le test en (g)

$m_2$  : masse de l'échantillon après le test en (g)

S : surface de l'échantillon en (cm<sup>2</sup>)

t: temps de l'exposition en (jours)

La corrosion [86] du métal est la détérioration du matériel et sa dispersion dans la solution; les mesures fondamentales qui doivent être réalisées sont celles des masses perdues. Ces mesures sont converties en termes électrochimiques par la loi de Faraday.

$$I_{\text{corr}} = nF \cdot \Delta m / Mt$$

Où

I<sub>corr</sub>: densité de courant de corrosion : A / cm<sup>2</sup>

n: nombre d'électrons transférés pendant la réaction

F : le nombre de Faraday ; 96500 C / mol

Δm: différence de masse en (g)

M : masse moléculaire en (g / mol)

t: temps en secondes.

### **I.9.9 Protection par revêtement**

#### **I.9.9.1 Protection par revêtements organiques**

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et on les classe en trois familles [89].

- Revêtements en bitume,
- Revêtements polymériques,
- Peintures et vernis.

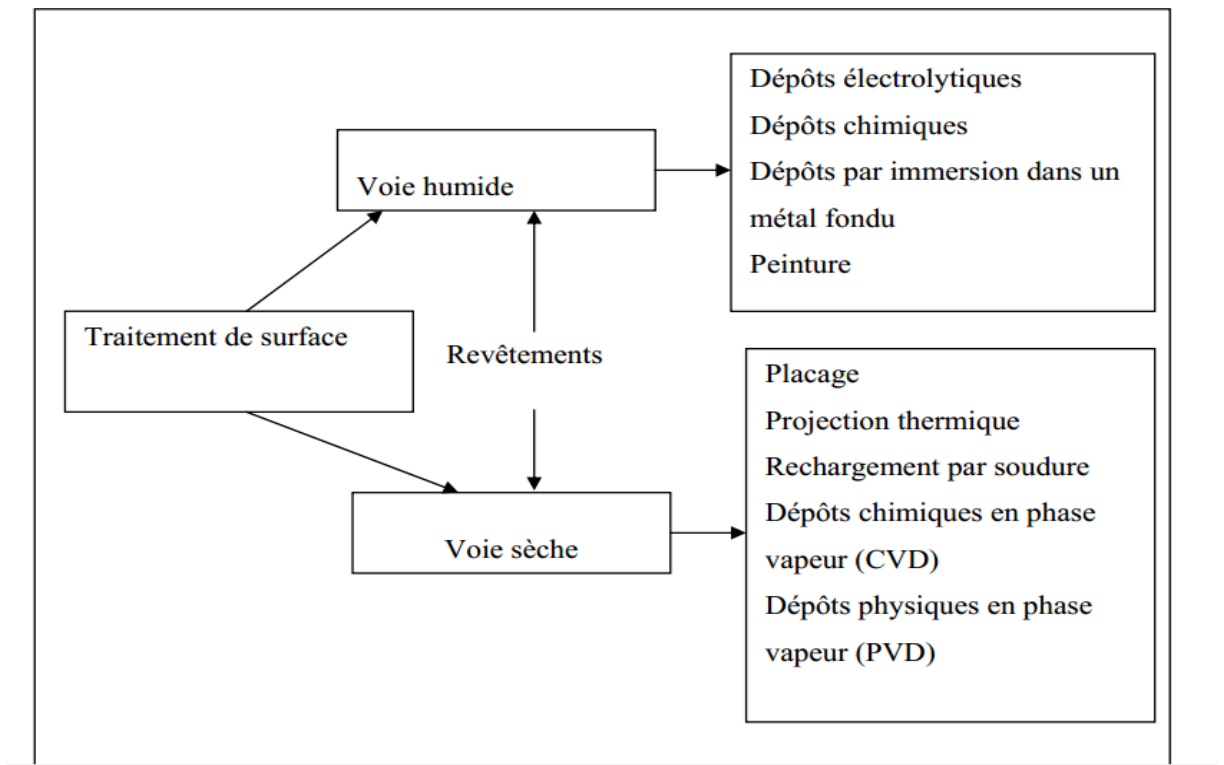


Fig.I.9 Différents types des revêtements. [90]

**I.10 Référence**

- [1] Élisabeth CHASSAING :« technique de l'ingénieur» ,. M1620, (2006).
- [2] Steckelbach W. « Galvanotechnik» V82, N°8 (1991),P,2669
- [3] BANDRAND D.W., «Metal finishing» V89,N°4,(1991),p.33
- [4] BURGES, D.C.L., Manufacturing Processus Electroplating, J .Soc .Occup. Med, no27, p.114-117, 1977.
- [5] American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Industrial Ventilation.
- [6] JAGER, L.E., Hazards in the plating industry, Michigan Occupational Health, vol.11, p.2-8,1965.
- [7] (BREISTADT R : «Galvanotechnik» V83 ,N°5,1922 p1991.
- [8] SCHANDT U :«Mettaloberflaeche » V46,N°1,(1992),p.1991
- [9] Henni A., Merrouche A., Telli L., Azizi A., et al. *Mater Sci Semicond Process.* 2015, **31**, 380-385. doi:10.1016/j.mssp.2014.12.011.
- [10] Henni A., Merrouche A., Telli L., Karar A. *J Electroanal Chem.* 2016, **763**, 149–154. doi:10.1016/j.jelechem.2015.12.037
- [11] Senna L.F., DíAz S.L. and Sathler L. *J ApplElectrochem.* 2003, **33**, 1155–1161
- [12] STARK J., WHALER W.A. : « SchewerierMaschinenmar» Kt,. N°14 (1991), p.24
- [13] Henry Brown, US 2,882,209 Apr. 14, 1959
- [14] .OzkendirO.M., CengizE., MirzaeiM., KarahanI.H., et al.*Mater. Technol.* 2017 1–5..
- [15] . KartalM., Alp A., Akbulut H. *Acta Phys Pol A.* 2017, **132**, 801–803..
- [16] F. A. Lowenheim, scholar, McGraw-Hill, New York, 1978. [9 AR)
- [17] . BanerjeeT., Allmand A.J. *Trans Faraday Soc.* 1948, **44**, 819.
- [18] . Kowalski A.J. *Plat Surf Finish.* 2000, **87**, 28–31.
- [19] Saadatmand M., Sadeghpour S., Aghazadeh Mohandesi.J.*Surf Eng.* 2011, **27**, 19–25.
- [20] CLAUDE BEAUVAIS : « Technique de l'ingénieur ». M5, (1982), p. 1435
- [21] ANTROPOVE. « Electrochimie théorique» EDITION MIR. Moscou, p. 550-554-557.

- [22] S. Audisio, U. Gillet, A. Galarie, H. Mazille, Traitement de surface et protection contre la corrosion, Ecole d'été, Aussois, 1987
- [23] CLAUDE BAUVAIS. Préparation de surface «Technique de l'ingénieur» .M1435
- [24] FOULETIER. MATHIER. «Les applications de l'électrochimie a l'hydrométallurgie», .PARIS .Édition Pluralis (1980), p. 81-88-90.
- [25] S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Félix Alcan, Paris, 1963.
- [26] L. Lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique « Introduction », technique de l'ingénieur, pp M 1591, 4-1989
- [27] Piessen, Chromatisation, techniques de l'ingénieur, pp M1555, 4-1989
- [28] D. Landot, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [29] G. MILLAZO : « Electrochimie Tome II. Application industrielle Dunod » Paris (1969).
- [30] R. H Rousselot, Réparation du Potentiel et du courant dans les Electrolytes, DUNOD, 1959.
- [31] Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique Nickelage, M 1610, Technique de l'ingénieur, 2000.
- [32] L. Andropov, Electrochimie Théorique, Moscou, 1965
- [33] Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique Nickelage, M 1609, Technique de l'ingénieur, 2000
- [34] YVES BADE : « technique de l'ingénieur ». M5, (1982), p. 1065-1-8
- [35] FOULETIER. MATHIER. « les application de l'électrochimie a l'hydrométallurgie», PARIS. Edition Pluralise ,81-88-90,1980
- [36] Jacques Toussaint (dir.), Art du laiton, dinanderie, Société archéologique de Namur, 2005.
- [37] POUL MORISSET : « Technique de l'ingénieur ». M6, (1967), p. 1560.
- [38] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 2009.
- [39] Frank W. Bakewell, Charles D. Strieker, Monroeville, US 4,683,175, Jul.28, 1987



- [40] CHEIKH MOKRANI : « thèse de magistère ». (1993), p. 56-57
- [41] LiH., Yu S. *New J Chem.* 2017, **41**, 5436–5444. doi:10.1039/C7NJ00427C.
- [42] Schweckandt D.S., del Carmen Aguirre M. *Procedia Mater Sci.* 2015, **8**, 91–100.
- [43] Gomez E., Pollina R., Vallés E. *J Electroanal Chem.* 1995, **386**, 45–56.
- [44] Nasirpourif., Janjan S.M., Peighambari S.M., Hosseini M.G., et al. *J Electroanal Chem.* 2013, **690**, 136–143
- [45] POLYNICK 1527 : « Procédé de nickelage brillant ultra-nivelant (notice technique) société continentale ». PARKER
- [46] YVES BADE «Technique de l'ingénieur ». revêtement électrolytique- M6,p1610-2-3-10
- [47] Y.Badé, Revêtement Métallique par voie Electrolytique, Cuivrage, M1605, *Techimique de l'ingénieur*, 2000
- [48] B.NORA, «caractérisation des dépôts composites Nickel-Alumine sur des aciers de construction par des tests de corrosion et des Examens micrographiques », thèse Université de Batna, 2002.
- [49] Heiko Brunner, ;Wolfgang Dahms,; Udo Grieser, ; Olanda Grieser, US 0108062 May 17,2007
- [50] Heiko Brunner,;Wolfgang Dahms, ; Udo Grieser, ; Olanda Grieser, Christopher Grieser, US 7,786,303 Aug. 31, 2010
- [51] Maria Nikolova. US 7,887,693, . Feb. 15, 2011
- [52] YVES BADE «Technique de l'ingénieur ». M5 Y. BADE EDITION 1984
- [53] Sonnenbeig US 5252196 10/1993
- [54] Brunner US 0108062, 2007
- [55] Brunner US 0226021, 2006
- [56] Murao US 0231995, 2004
- [57] Shinjiro Hayashi, Saitama Hisanori Takiguchi, Saitama : US 7,857,961 Dec. 28, 2010
- [58] Shinjiro Hayashi, Saitama ; Hisanori Takiguchi, Saitama: US 7,857,960 Dec. 28, 2010

- [59]Euro Property Finance S.A. (H29), « Bain aqueux acide pour procédé de zingage et procédé de zincage utilisant ce bain», 24 janv. 2001
- [60] L.Lacroucelle, Revêtement Métallique par voie Electrolytique, M1591, Technique de l'ingénieur, 2000
- [62] HERB GEDULD; "Zinc plating" FINISHING PUBLICATIONS, TEDDINGTON,MIDDLESEX,ENGLAND XP002126699 49289 , page 128-135 , page 175-177, 1988.
- [63] Thèse de Doctorat en Sciences AbdelouahabRedjehta UNIVERSITE FERHAT ABBAS - SETIF – 1 2015
- [64] HelmutWaschke, Stein; Leopold Sauer, Wittlich : US5,630,984 May 20, 1997
- [65]B.Hocheidet P. Poupeau, Technique de l'ingénieur, M70, 1976.
- [66] Guy Murry, Aide-Mémoire, Métallurgie, Métaux-Alliages- Propriétés, DUNOD
- [67] Thomas J.Ameen; Gregory L.Orioff US 5,762,778 Jun. 9, 1998
- [68] Thomas W. Starinshak, Wadsworth : US 5,118,367 JUN.2, 1992
- [69] Ch. Bouchy, F. Gobin, « Métallurgie, 1- Métallurgie Structurale", ARMAND COLIN 109
- [70]B. Hocheid et P. Poupeau, Technique de l'ingénieur, M72, 1976.
- [71] Frank W. Bakewell, Charles D. Strieker, Monroeville , US 4,683,175 , Jul. 28, 1987
- [72] Starinshak, Wadsworth: US 5,229,215Jul. 20, 1993:
- [73] ROUSSELOT RM., Métaux corrosion industries n°425, 1961.
- [74] Charles N. Abbott, Dayton,: US 3,980,532 Sept. 14, 1976
- [75] Felix R : US 4, 035,246 July 12, 1977.
- [76] Domenico De Filippo, Sinnai; Antonella Rossi, Cagliari; Leo Ambrosio, QuartuSant'Elena; Francesco Simbula, Giulianova. US 4,725,340 Feb. 16,1988
- [77] Frank W. ; Charles D. trieker : US 4,683,175 : Jul. 28, 1987
- [78]AFNOR, “Corrosion des métaux et alliages : termes principaux et définitions”, NF EN ISO 8044, paris : AFNOR, 78 p, 2000.
- [79]Recueil de norme française, Corrosion et protection des métaux, tome 1 ,1988.

- [80] Jean- Jacques LAMOREUX, Sciences des matériaux, Précis de corrosion, pp.93, Ed,Beauchemin, 1994.
- [81] H. Lu, K. Gao, W.Chu .Corr. Sci. 40(1998) 1663.
- [82] H. W. Pickering, Corr. Sci., 23 (1983) 1107.
- [83] D. S. Keir, J. Pryor, J. Electrochem. Soc, 127 (1980)2138.
- [84] L. Burzynska, A. Maraszewska, Z. Zembura, Corr. Sci., 38(1996)337.
- [85] W. A. Badawy, F. M. AL Kharafi, Corr. Sci. 55(1999)268.
- [86] S. K. Chawla, B. I. Rickett, N. Sankarraman, J. H. Payer, Corr. Sci. 33(1992)1617.
- [87] W. A. Badawy, S. S. EL Egamy, A. S. EL Azab, Corr. Sci. 53(1997) 842.
- [88] L. L Shreir, Electrochemical Principles of corrosion, Department of industry Britain, 1982.
- [89] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux. Lausanne : P. P. U., Romandes, 1993.
- [90] W. Herzallah, «Préparation et Caractérisation de Dépôts Composites Electrodéposés en Présence d’Inhibiteurs Organiques », mémoire de magister, Université Mohamed Khider de Biskra, 2006.
- [91] A. NaseryIsfahanya, H. Saghafiana,\*, G. Borhani b The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI420 martensitic stainless steel2010
- [92] THÈSE DOCTORAT DE L’UNIVERSITÉ DE TOULOUSE Nicoleta RADUTOIU 2013

**II.1 Electrodeposition de l'alliage Cu-Zn****II.1.1 Préparation de surface du substrat****II.1.1.1 Dégraissage chimique.**

Se fait par NaOH ou bien une solution breveté DCH-43 utilisée dans l'industrie pour enlever toutes les huiles et les graisses formées sur la surface.

Dans une température de 60°C, et le temps d'immersion est à peu près de 5 minutes.

**II.1.1.2 Décapage mécanique**

Dans cette opération, on utilise du papier abrasif pour enlever les impuretés et les oxydes dans certains cas.

**II.1.1.3 Dégraissage électrolytique**

Il est effectué avec une solution de dégraissage brevetée industrielle (DE 51).

Les anodes en aciers.

Le temps d'immersion est 40 s.

Densité de courant 5A/ dm<sup>2</sup>.

**II.1.1.4 Décapage chimique**

Pour enlever les couches d'oxyde il faut décaper la surface par HCl (30%) ou bien H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**II.1.1 .5 Rinçages**

Il faut après chaque opération, après toute immersion dans un bain actif, rincer les plaques pour ne pas contaminer les solutions.

**II.1.1.6 Activation**

Il faut passer à cette étape avant l'électrodeposition, elle s'effectue avec HCl (30%) pendant 45 s.

## II.1.1.7 Les électrolytes et conditions utilisés

Bath	Composition	Anode	i	t	T	pH
Nickel	300g/l NiSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, 60g/l NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O 45 g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Nickel	3 A/dm <sup>2</sup>	06 min	50°C	4.9
Cuivre	250 g/l CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O g/l H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub> 0	Cuivre	4A/dm <sup>2</sup>	11 min	25°C	0.6
Zinc 1	200 g/l KCl 70 g/l ZnCl <sub>2</sub> 25 g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Zinc	2 A/dm <sup>2</sup>	03 min	25°C	5.7
Zinc 2	100 g/l NaOH 10 g/l ZnO	Zinc	2 A/dm <sup>2</sup>	03 min	50°C	13.2
Zinc 3	4 g/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 450 g/l ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O 30 g/l Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Zinc	2 A/dm <sup>2</sup>	03 min	25°C	3.8

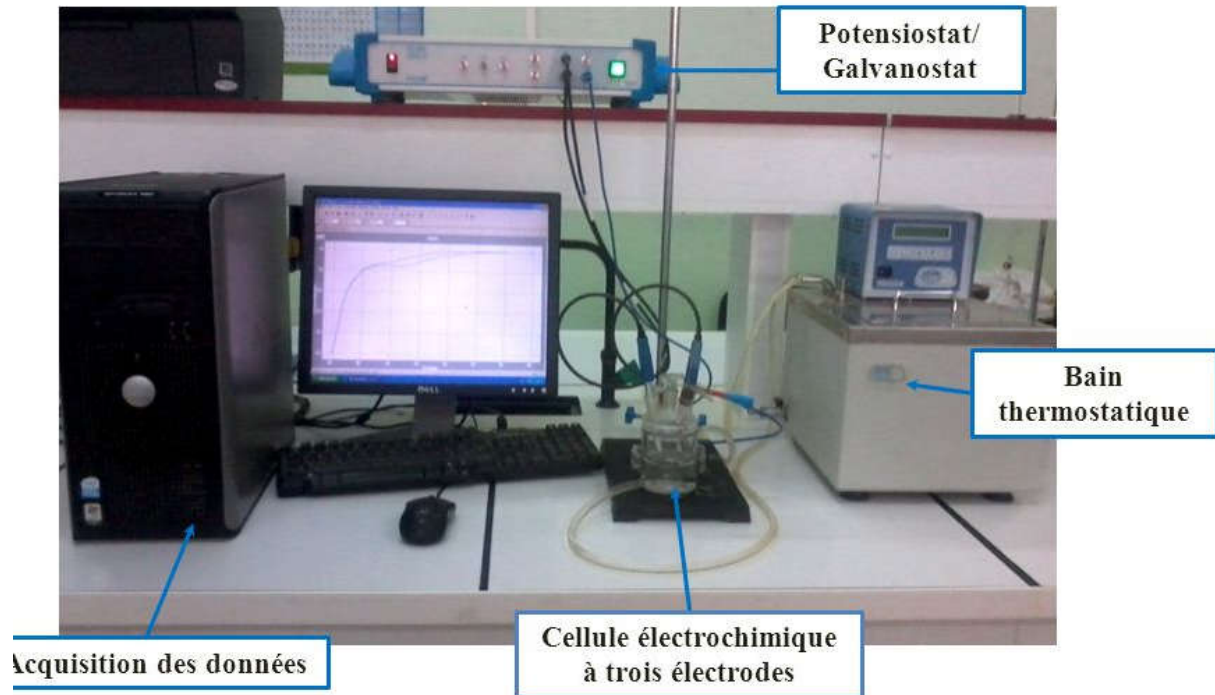
Tableau II.1.1.7 électrolytes utilisés et conditions

## II.1.1.8 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans ce travail: CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (≥98.0%), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95.0-98.0%), NiSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O (99.999%) NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (99.999%), HCl (37%), KCl (≥ 99.0) %, ZnCl<sub>2</sub> (≥98%), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (≥99,5%), NaOH (≥97,0%), ZnO (≥99,0%), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (99,0%), ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (≥99,0%), Al<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (99,99%) sont des produits pure (Sigma-Aldrich)

## II.1.2 Etude cinétique des trois dépôts nickel, cuivre, zinc

Toute l'étude électrochimique est faite par un galvanostat de type VoltaLab PGZ 301 piloté par un ordinateur, La cellule et les électrodes sont reliées directement à l'appareil. La cellule électrochimique est en verre PYREX munie d'une double paroi (pour fixer la température de travail) et d'un couvercle en verre à 05 orifices permettant le passage des électrodes. Cette cellule d'une capacité de 100 ml contenant l'électrolyte dans lequel plongent les trois électrodes utilisées : électrode de travail, électrode auxiliaire et électrode de référence comme illustré dans la **figure II.1.2**.



### *Montage électrochimique à trois électrodes*

**Figure II.1.2.** Montage électrochimique a trois électrodes

Les électrodes utilisées sont :

- L'électrode de référence (ER) est une électrode au calomel saturé (ECS) :

Hg /Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ . Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température de 25°C est égal à 0,244 V/ENH.

- L'électrode auxiliaire (parfois aussi, appelée contre électrode) est une électrode de platine (Pt) pure à 99% de 1 cm<sup>2</sup> de surface, qui assure le passage du courant dans le circuit électrique et sa mesure.

- L'électrode de travail est :

- Un fil d'acier d'une surface de 1 cm<sup>2</sup> dans l'étude du nickelage

- Un fil d'acier modifié par une couche de nickel dans l'étude du cuivrage

- Un fil d'acier modifié par une couche de cuivre dans l'étude du zingage

Pour reproduire les mêmes conditions d'exploitation semi -pilote

**II.1. 3 Obtention de l’alliage Cu-Zn (mode opératoire semi-pilote)**

Dans cette partie, les dépôts sont obtenue avec des électrodes de dimension  $5 \times 2$  cm

**II.1.3.1 Appareillage, équipement expérimental et schéma de montage**

**II.1.3.1.1 Cellule d’électrolyse**

Des bécher ayant un volume de 250 ml.

**II.1.3.1 .2 Agitateur magnétique**

Pour assuré une agitation moyenne de la solution.

**II.1.3.1 .3 Redresseur de courant**

C’est la source extérieure de l’électricité indispensable pour la réalisation de l’électrolyse.

**II.1.3.1.4 Milliampère mètre**

Utilisé pour régler et maintenir l’intensité de courant dans le circuit d’électrolyse.

**II.1.3.1.5 Millivoltmètre**

Pour déterminer la différence de potentiel (la tension) de la cuve d’électrolyse.

**II.1.3.1.6 Balance analytique**

Pour déterminer la masse de la cathode avant et après la déposition et la perte de la masse à l’anode.

**II.1.3.1.7 Séchoir**

Utilisé pour sécher les plaques a la fin de l’électrolyse.

**II.1.3.1.8 Thermomètre**

Pour déterminer la température que nous dont on a besoin.

**II.1.3.1.9 Electrodes**

	Anode	Cathode
Nickelage	Nickel	Acier
Cuivrage	Cuivre	Acier
Zingage	Zinc	Acier

### II.1.3.2 Détermination des paramètres caractérisant les dépôts

Différentes grandeurs relatives à l'opération d'électrodéposition :

#### II.1.3.2.1 Masse du métal déposé

La loi de Faraday postule que 96500 C représentent la quantité d'électricité nécessaire pour faire évoluer un équivalent gramme de substance. Dans le cas d'une réaction ayant à un processus de dépôt, l'équivalent gramme est le rapport de la masse atomique M au degré d'oxydation n.

On peut calculer la masse théorique déposée par la loi de Faraday :

$$m_{th} = \frac{A \cdot I \cdot t}{n \cdot F}$$

$m_{th}$  : masse déposée en g

t : temps en heures

I : intensité du courant en A

A : masse atomique du métal en g/mole

n : nombre d'électrons mis en jeu

F : nombre de Faraday  $F = 96500 \text{ A.S/mole} = 26,805 \text{ A} \cdot \text{h/mole}$

#### II.1.3.2.2 Épaisseur du revêtement

$$e = m / (d \cdot s)$$

e : l'épaisseur en cm.

d : densité en  $\text{g/cm}^3$ .

s : surface de l'objet en  $\text{cm}^2$ .

m : masse déposée.

#### II.1.3.2.3 Rendement en courant

$$RC\% = (m / m_{th}) \cdot 100$$

RC : rendement en courant (%).

$m_{th}$  : Masse théorique calculée par la loi de Faraday (g).

m : la masse expérimentale (g).



**II.1.3.2.4 Adhérence**

Puisque le contrôle visuel est insuffisant quoi qu'il soit indispensable pour caractériser un dépôt électrolyte, nous avons évalué l'adhérence avec une méthode simple qui consiste à plier à angle droit (90°) l'ensemble du dépôt-substrat, et à examiner par la suite l'endroit déformé soit visuellement soit au microscope optique.

**II.1.3.3 Choix des paramètres de l'électrolyse****II.1.3.3.1 Température**

On a utilisé la température ambiante pendant tout le travail pour le cuivrage et le zingage. Pour le nickelage et le zingage à l'oxyde de zinc la température est de 50 -60 °C.

**II.1.3.3.2 Densité de courant**

Durant notre travail on a utilisé différentes densités de courant pour chaque procédé. Et presque pendant tout le travail les choix étaient ainsi :

Pour l'électrodéposition de Nickel, On a imposé un courant de 3 A/dm<sup>2</sup>, 4 A/dm<sup>2</sup> pour l'électrodéposition du Cuivre, et 2 A/dm<sup>2</sup> pour le Zinc, pour les différentes pièces, et le courant utilisé selon la surface de la pièce.

**II.1.3.3. Epaisseur**

Le choix de l'épaisseur est très important et crucial dans les différents procédés de zingage et cuivrage.

Pour le nickelage, l'épaisseur est maintenue constante. C'est une sous couche évaluée théoriquement à 3 microns

Pour le cuivrage on l'épaisseur et aussi évalué théoriquement à 12 microns

Quand au zinc l'épaisseur est calculée pratiquement à l'aide d'un appareil qui est le **POSIPEN**

## II.1.3.3.4 Cellule de l'électrolyse

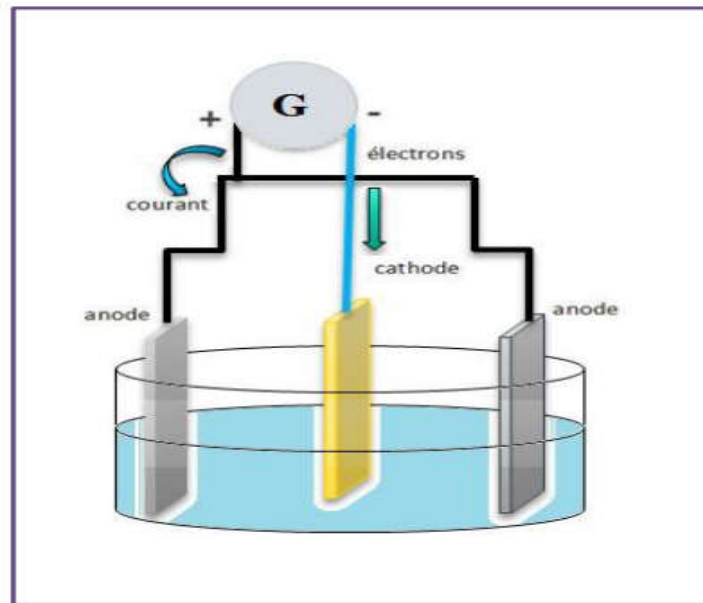


Figure II.1.3.3.4 Cellule de l'électrolyse

## II.1.3.3.5 Traitement thermique des dépôts

Après la déposition des trois couches, les échantillons subissent un traitement thermique dans un four à air ambiant de marque **NABERTHERM** (voir **Figure II.1.3.3.5**) à une température de 400°C.



Figure II.1.3.3.5 four utilisé pour les traitements thermique

### II.1.3.3.6 Polissage

Après le traitement thermique, les échantillons subissent un polissage

### II.1.3.3.7 Différentes étapes du procédé

La figure II.1.3.3.7 montre les différentes étapes lors de l'obtention de final de l'alliage cuivre zinc

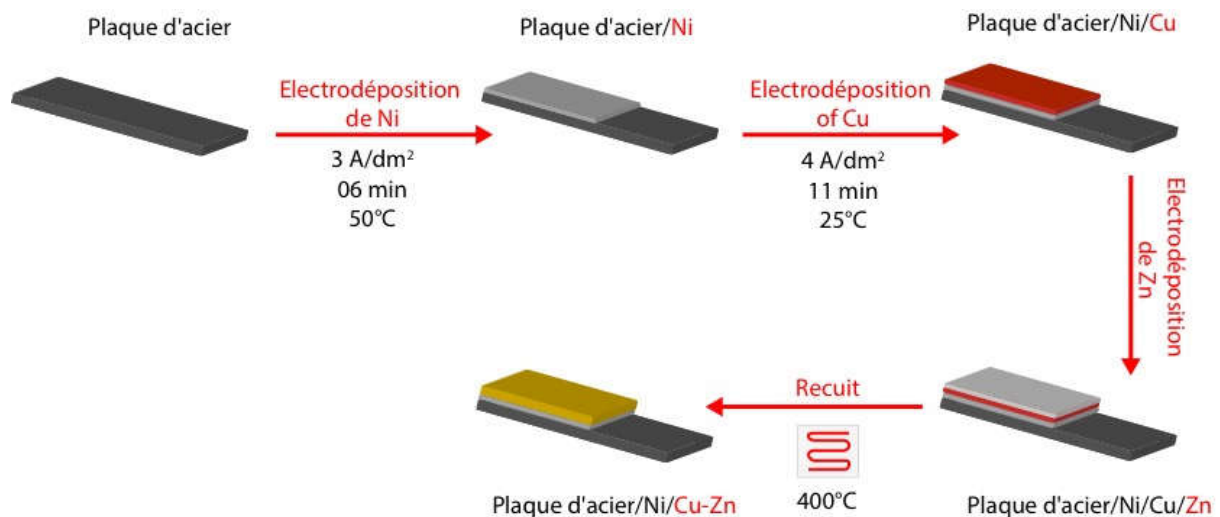


Figure II.1.3.3.7. 1 étapes l'obtention de final de l'alliage Cu / Zn

## II.2 Etudes de la corrosion

### II.2.1 Immersion

La première parti de l'étude consiste a observé des dépôts de Ni-Cu-Zn et ceux, dans milieu corrosif de NaCl 0.1M

### II.2.2 Corrosion a l'armoire humide

L'étude consiste à faire une comparaison entre une pièce en laiton obtenue dans notre travaille avec la dépositions de l'alliage Cu-Zn et une pièce en laiton métallurgique fournit par l'unité l'AMC les deux échenillant on été mis dans l'armoire humide.

\* Pièce en laiton obtenue avec la dépositions de l'alliage Cu-Zn au chlorure.

\* Pièce en laiton métallurgique fournit par l'unité de l'AMC Eulma

### II.2.3 Spectroscopie impédance

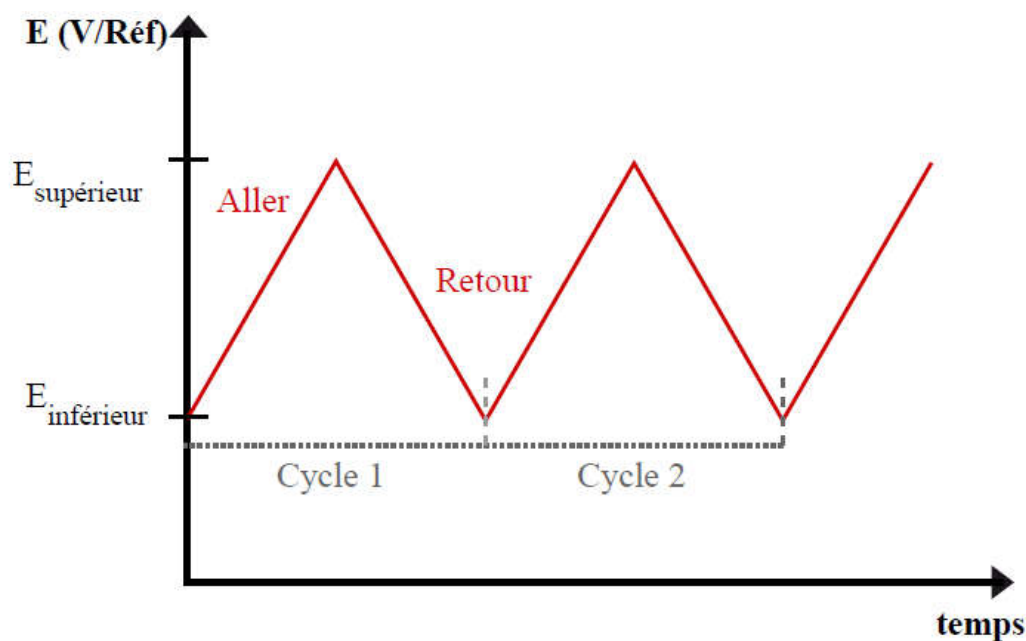
L'étude se fait une solution de NaCl 0.1M ou l'électrode travail serait des dépôts de nickel, cuivre, zinc et l'alliage Cu-Zn

### II.3 Méthode de caractérisation.

#### II.3.1 La voltammétrie cyclique [1].

La voltammétrie cyclique est la plus universelle des méthodes électrochimiques pour étudier les réactions électrochimiques. Elle peut-être utilisée pour déterminer, la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution

Cette méthode permet également la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur. Lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique, cette technique est adéquate pour mesurer les paramètres cinétiques électrochimiques. Cette technique consiste à faire varier le potentiel (pris par rapport à une référence) entre deux valeurs avec une certaine vitesse de balayage (en  $V \cdot s^{-1}$ ), lors d'un balayage aller et d'un balayage retour (**figure II.3.1**) soit un cycle, et de mesurer l'évolution du courant lors de ces balayages (un cycle ou plusieurs cycles). L'étude des courbes intensité-potential enregistrées, appelées communément voltammogrammes cycliques, rend compte des caractéristiques du système étudié.



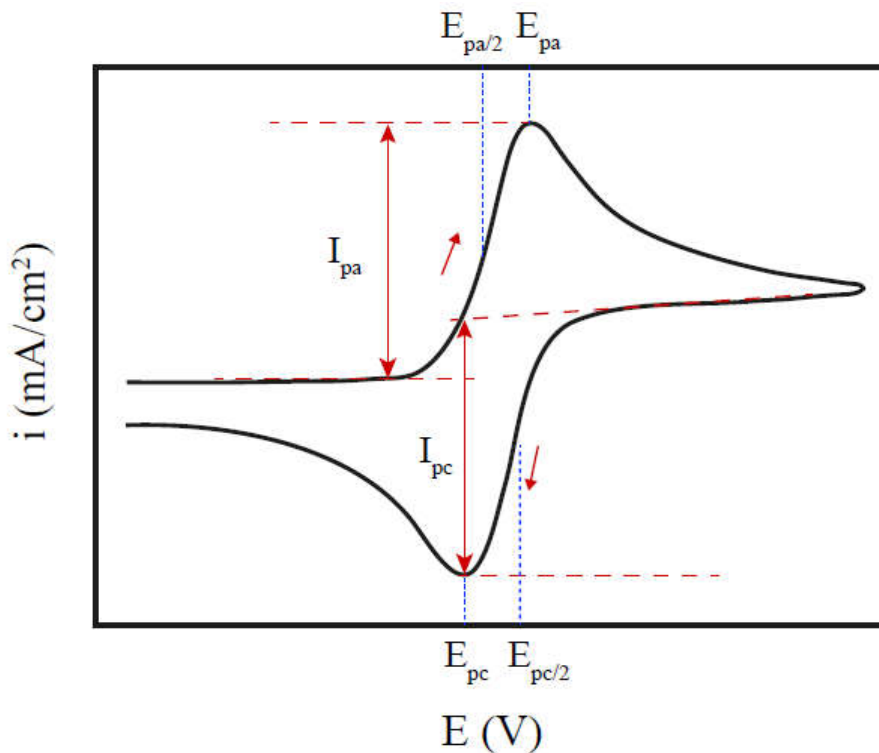
**Figure II.3.1.1:** *Variation du potentiel entre deux valeurs limites à une certaine vitesse de balayage*

L'allure générale de la courbe voltampérométrique, ainsi que ces principales grandeurs sont représentées sur **la figure II.3.1.2** Ces grandeurs sont :

$I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  : 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.

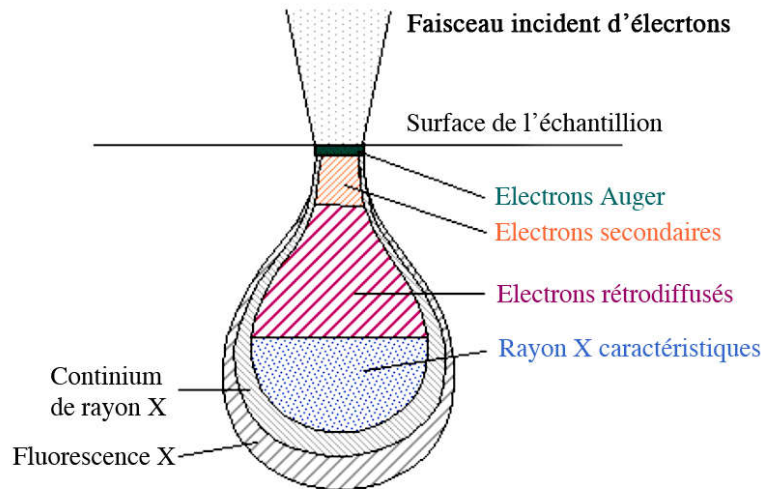


**Figure II.3.1.2: Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques**

### II.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) [1].

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique basée sur les interactions électrons-matière. Ces électrons qui irradient la surface d'un échantillon pénètrent dans le matériau et affectent un volume appelé "poire de diffusion" **figure II.3.2**. Les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon. La microscopie électronique à balayage est une technique permettant d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une grande résolution, allant de 0,4 nm à 10 nm et dépassant largement celle de la microscopie optique. Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons, d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant

d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre, l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.



**Figure II.3.2: Représentation schématique de la poire de diffusion**  
**: Représentation schématique de la poire de diffusion**

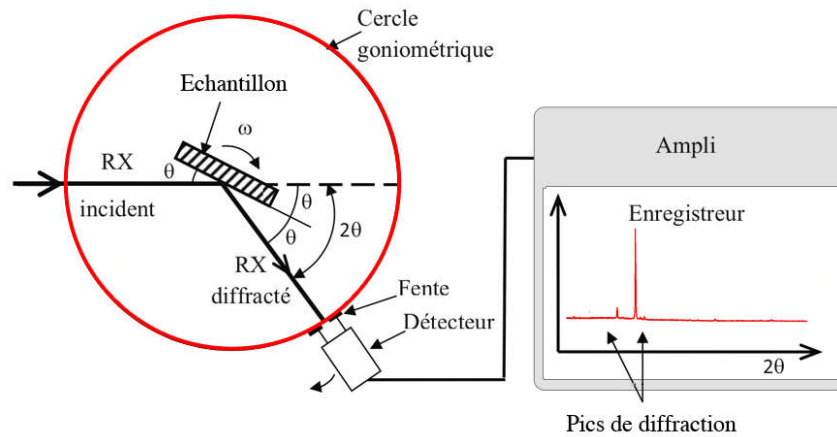
La morphologie des couches minces a été observée en vue plane par le microscope JEOL JSM 7001F. La tension d'accélération est de l'ordre de 5 kV.

### II.3. 3 La diffraction des rayons X (DRX) [1]

La diffraction des rayons X sert à déterminer la structure d'un matériau (cristallin ou amorphe) donné. Le dispositif de caractérisation est constitué d'un goniomètre  $\theta$ - $2\theta$  automatisé et commandé par un logiciel. Cette technique est basée sur l'enregistrement de l'intensité diffractée par l'échantillon lors de son déplacement et celui du détecteur. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces [2].

L'échantillon et le détecteur tournent à des vitesses, fixées au préalable, de  $\theta$  et de  $2\theta$  respectivement. Le dispositif expérimental (**figure II.3. 3**) comporte :

- Une source de rayons X qui envoie les rayons X sur l'échantillon.
- Un cercle goniométrique à l'intérieur duquel se trouve l'échantillon.
- Un détecteur relié à un amplificateur.



**Figure II.3.3:** Dispositif expérimental de la technique de diffraction des rayons X.

Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premiers plans de l'échantillon. Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractomètre enregistré **Figure II.3.3.1**. Ainsi, la loi de Bragg relie par une relation simple la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [3].

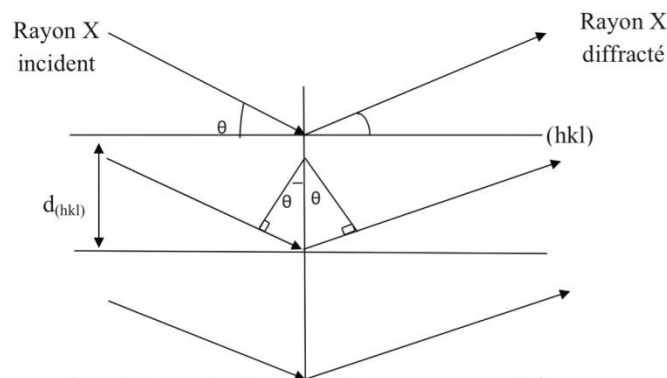
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

$2d_{hkl}$ : distance qui sépare les plans atomiques d'indice (hkl).

$\theta$ : angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon à caractériser.

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau des rayons X.

$n$  : ordre de la réfraction.



**Figure II.3.3.1:** Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices (hkl) d'un cristal

Le spectre enregistré lors de l'analyse de l'échantillon est lissé par le logiciel. Des pics apparaissent sur le spectre, ils correspondent à des familles de plan (hkl). Afin d'identifier chaque famille, il faut se référer aux fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Dans certains cas, un élargissement des pics de diffraction est observé, ce qui pourrait être dû à une diminution de la taille de grain. De nombreux travaux estiment la taille des grains à l'aide de l'équation de Scherrer [4]. L'équation de Scherrer a été établie initialement pour des cristaux de même dimension, de forme et de symétrie cubique. Cette relation permet d'estimer la dimension moyenne des cristallites mesurées perpendiculairement aux plans qui diffractent.

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X, D est la taille des cristallites le long du vecteur de diffusion (perpendiculaire à la couche pour la géométrie  $\theta/2\theta$  utilisée),  $\theta$  est la position du pic (en rd), 0.9 est une constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1),  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur (en rd) du pic de diffraction d'intensité maximale (FWHM: Full Width at Half Maximum).

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens X-ray Brucker D8 en utilisant la géométrie Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$  scans). Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda=0,154056$  nm), avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 20 mA. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 20 et 60° avec un pas de 0,02°.s-1

### **II.3.4 Corrosion spectroscopie impédance [5]**

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique puissante, non destructive, et instructive, pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques. Ainsi elle est largement répandue dans différents champs de recherche tels que la corrosion, la caractérisation des couches minces; les revêtements et les polymères conducteurs, le comportement d'adsorption des couches minces inorganiques, les piles à combustibles et les batteries les capteurs et les biocapteurs

Dans la dernière décennie, l'EIS a pris une importance croissante dans les domaines des technologies liées à la cinétique de la réaction de dégagement d'hydrogène Cette popularité est due à son aptitude à fournir un bon nombre d'informations. Elle permet une meilleure et plus complète compréhension d'un système électrochimique que les autres techniques électrochimiques.



Cette technique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyte. Comparée à l'étude de la caractéristique courant-potentiel (méthode stationnaire), la spectroscopie d'impédance présente en effet l'avantage de pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante de temps spécifique. Ainsi :

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges).
- Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences (processus d'adsorption, transport de matière...).

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique. En général, Cette technique repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$ .



**Figure II.3.4.1** Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale  $E$  de pulsation  $2\pi f$  (ou un courant sinusoïdal  $I$ ) et à mesurer le courant résultant  $I$  (ou la tension  $E$ ). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée.

Le signal appliqué est donc de la forme  $x(t) = A \sin(\omega t)$  et la réponse du système est  $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$  avec une fréquence  $f$ , une pulsation  $\omega = 2\pi f$  et un déphasage  $\varphi$ .

En termes d'impédance, à l'instant  $t$ , le signal d'excitation est défini par la valeur du potentiel de l'électrode qui est exprimée en fonction de sa composante stationnaire  $E_0$  et d'un terme sinusoïdal:

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t)$$

Comme on peut l'écrire en notation complexe :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| e^{j\omega t}$$

La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle  $\varphi$  :

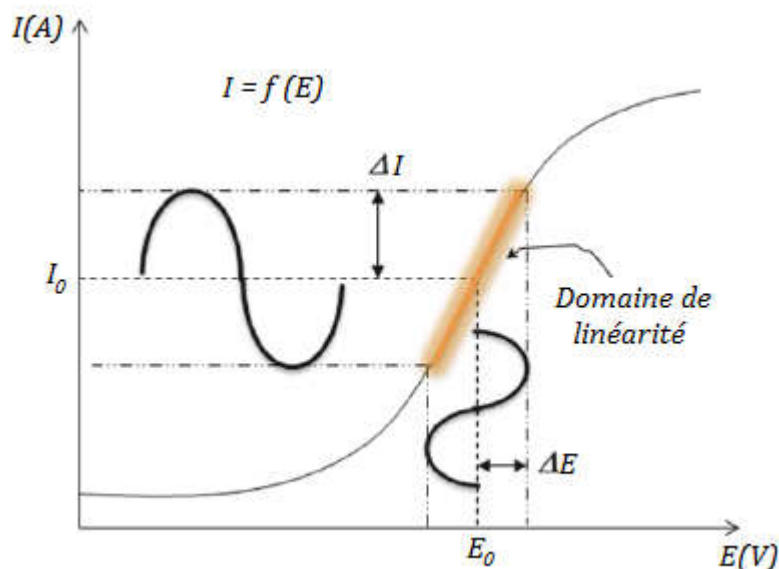
$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi)$$

Comme on peut l'écrire en notation complexe :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| e^{j(\omega t + \varphi)}$$

$$\text{Avec } j = \sqrt{-1}$$

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'imposent. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction  $I = f(E)$  soit linéaire dans le domaine perturbé **Figure II.3.4.2.**



**Figure II.3.4.2** Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

Dans le cas général, l'impédance d'un circuit constitué des résistances, capacités, inductances est définie comme étant le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant qui le traverse. Cette impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$

Où, en mode potentiostatique,  $\Delta E(\omega)$  est la perturbation imposée à un potentiel choisi  $E_0$ , et  $\Delta I(\omega)$  la réponse en courant du système étudié avec une composante continue  $I_0$ .

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)}$$

$$\text{Ou : } Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega)$$

$|Z|$  étant le module de l'impédance,  $\varphi$  le déphasage,  $Z_r$  la partie réelle et  $Z_j$  la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

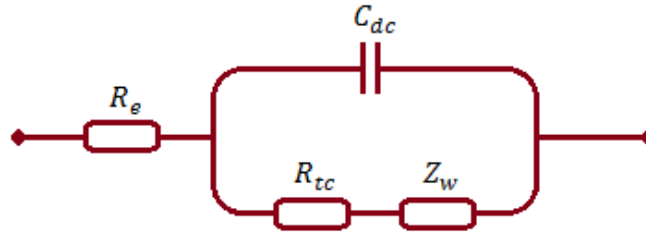
$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2$$

$$\varphi = \tan^{-1}(Z_j / Z_r)$$

$$Z_r = |Z| \cos \varphi$$

$$Z_j = |Z| \sin \varphi$$

Pour un système électrochimique le circuit électrique équivalent le plus souvent utilisé est le circuit de *Randles*. Il se compose généralement de quatre éléments : une résistance représentant la résistance de l'électrolyte due à la chute ohmique  $R_e$ , un condensateur représentant la capacité de double couche  $C_{dc}$ , une résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ , et l'impédance de Warburg  $Z_w$  qui représente les phénomènes de diffusion des espèces redox. La forme générale du circuit équivalent est présentée sur **la Figure II.3.4.3**



**Figure II.3.4.3. Circuit équivalent de Randles.**

L'impédance totale  $Z$  de ce circuit est donnée par la relation suivante :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_F}{1 + j\omega C_{dc} Z_F} = R_e + \frac{1 - j\omega C_{dc} Z_F}{1 + (\omega C_{dc} Z_F)^2}$$

$$\text{Avec : } Z_F = R_{tc} + \sigma(1 - j)\omega^{-0.5}$$

$\sigma$ : Coefficient de Warburg.

Aux hautes fréquences, l'impédance de Warburg  $Z_w$  est négligeable, alors  $Z_F$  tend vers  $R_{tc}$ . L'expression de l'impédance équivalente est donnée par :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega)$$

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_{tc}}{1 + j\omega C_{dc} R_{tc}} = R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} - j \frac{\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2}$$

Aux basses fréquences, l'impédance de Warburg est prédominante par ce que le système est commandé par des processus de diffusion, l'impédance équivalente est donnée par l'expression suivante :

$$Z_{Re}(\omega) = R_e + R_{tc} + \sigma\omega^{-0.5}$$

$$Z_{Im}(\omega) = -\sigma\omega^{-0.5} - 2\sigma^2 C_{dc}$$

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert  $Z(\omega)$  sont couramment utilisées;

**A) Diagramme de Nyquist :** Représentation graphique dans un plan complexe de la partie imaginaire  $-Z_{Im}(\omega)$  en fonction de la partie réelle  $Z_{Re}(\omega)$  de la fonction de transfert.

Pour les hautes fréquences on a l'équation :

$$\left[ Z_{Re}(\omega) - \left( R_e + \frac{R_{tc}}{2} \right) \right]^2 + Z_{Im}(\omega)^2 = \left( \frac{R_{tc}}{2} \right)^2$$

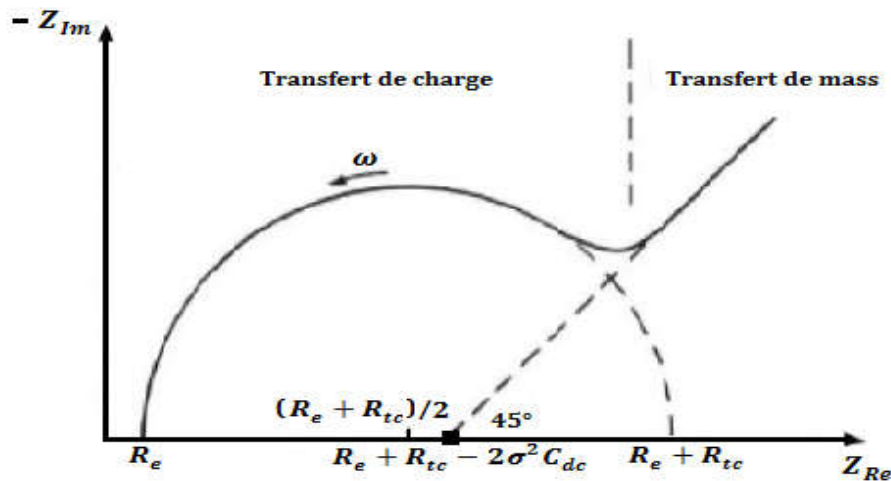
C'est une équation d'un arc avec un rayon de  $(R_{tc}/2)$ . **Figure II.3.4.4**

Pour les basses fréquences on a l'expression suivante :

$$Z_{Im}(\omega) = -Z_{Re}(\omega) + R_e + R_{tc} - 2\sigma^2 C_{dc} \tag{II-23}$$

C'est une équation d'une droite de pente -1 (incliné de 45° par rapport à l'axe des abscisses, l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses est à  $R_e + R_{tc} - 2\sigma^2 C_{dc}$ .

**Figure II.3.4.4**



**Figure II.3.4.4** Diagramme de Nyquist pour un système faradique.

**B) Diagramme de Bode :** Représentation graphique du logarithme du module de la fonction de transfert  $\log|Z(\omega)|$  ainsi que la phase  $\varphi$  en fonction du logarithme de la fréquence  $\log(f)$

**Figure II.3.4.5**

Pour les hautes fréquences :

$$\begin{aligned} |Z(\omega)| &= [Z_{Re}(\omega)^2 + Z_{Im}(\omega)^2]^{\frac{1}{2}} \\ &= \left[ \left( R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} \right)^2 + \left( \frac{\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi &= \arctg \frac{Z_{Im}(\omega)}{Z_{Re}(\omega)} \\ &= \arctg \frac{-\frac{\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2}}{R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2}} \\ &= \arctg \frac{-\omega C_{dc} R_{tc}^2}{R_e [1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2] + R_{tc}} \end{aligned}$$

Pour les basses fréquences :

$$\begin{aligned} |Z(\omega)| &= [Z_{Re}(\omega)^2 + Z_{Im}(\omega)^2]^{\frac{1}{2}} \\ &= [(R_e + R_{tc} + \sigma \omega^{-0.5})^2 + (\sigma \omega^{-0.5} - 2\sigma^2 C_{dc})^2]^{\frac{1}{2}} \\ \varphi &= \arctg \frac{Z_{Im}(\omega)}{Z_{Re}(\omega)} \\ &= \arctg \frac{\sigma \omega^{-0.5} - 2\sigma^2 C_{dc}}{R_e + R_{tc} + \sigma \omega^{-0.5}} \end{aligned}$$

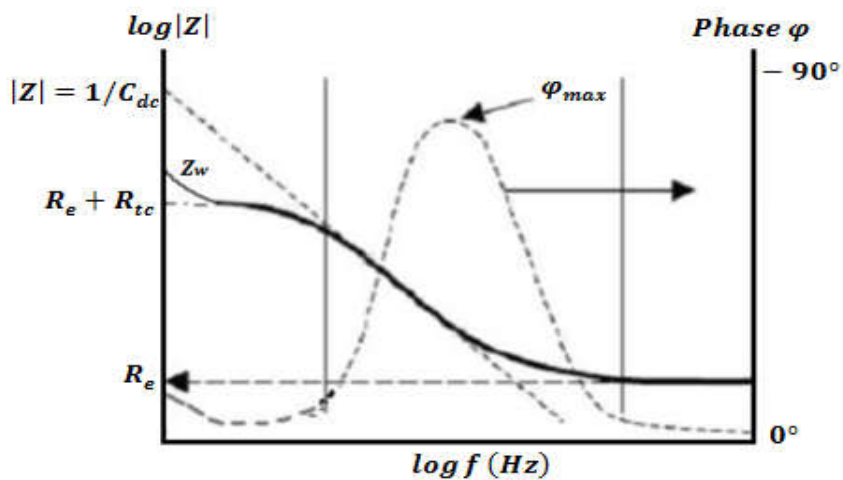


Figure II.3.4.5 Diagramme de Bode pour un système faradique

**II.4 Référence**

[1] **Abdellah HENNI** *Thèse de Doctorat Univ Mohamed Boudiaf Msila Algerie* **2015**

[2] Michel, A. *Thèse de Doctorat*. ULP de Strasbourg, France, 1995.

[3] P. Lavature, C. Jean, M. Graw-Hill. *Chimie des Solutions*. Québec, 1985.

[4] B. D. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction, 2nd édition*. Reading, MA, Addison-Wesley, 1978.

[5] **Mehdi ALLAM** *Thèse de Doctorat Univ Mohamed Boudiaf Msila Algerie***2018**

### III.1 Etude par voltammétrie cyclique la cinétique des trois couches électrodéposés nickel, cuivre et zinc.

#### III.1.1 Electrodéposition du nickel

Avant l'étude de l'électrodéposition et des propriétés de l'alliage Cu-Zn, l'électrodéposition de la sous couche nickel a été réalisée. Tout d'abord, les caractéristiques du dépôt de Ni sur une plaque d'acier en mode galvanostatique ont été étudiées, ensuite, les mesures voltampérométriques cycliques ont été effectuées pour identifier les potentiels d'oxydation / réduction et les réactions électrochimiques subies.

Le voltamogramme a été scanné directement sur le substrat de la plaque d'acier avec une vitesse de balayage de 25mV / s pendant le balayage direct, Le potentiel de l'électrode de travail varie entre -1,5 et 0,8 V/ECS en faisant le balayage dans le sens de la réduction

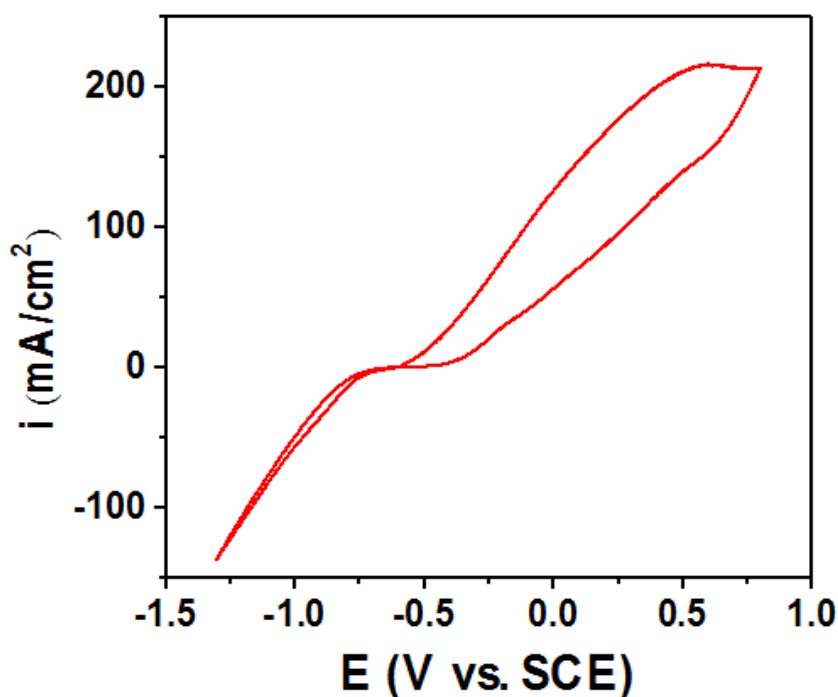
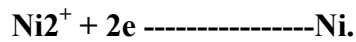


Figure III.1.1 Voltampérogrammes du dépôt du Ni sur un substrat d'acier

La Figure III.1.1 montre la courbe de densité de courant pour le dépôt de Ni, le courant cathodique observé à la formation du film de nickel:





Cela a été rapporté par d'autres [1, 2]. Cependant, un pic d'oxydation apparaît lors du retour à 0,5 V, ce qui est lié à la dissolution du nickel métallique formé au cours du balayage vers l'avant. Un comportement similaire a été décrit dans [3]

### III.1.2 Electrodeposition du cuivre

L'électrodéposition du cuivre a été réalisée sur un substrat d'acier modifié par une couche de Ni en mode galvanostatique ont été étudiées, ensuite, les mesures voltampérométriques cycliques ont été effectuées pour identifier les potentiels d'oxydation / réduction et les réactions électrochimiques subies.

Le voltamogramme a été scanné directement sur le substrat d'acier /Ni, avec une vitesse de balayage de 25mV / s pendant le balayage direct, Le potentiel de l'électrode de travail varie entre -1 et 2 V/ECS en faisant le balayage dans le sens de la réduction

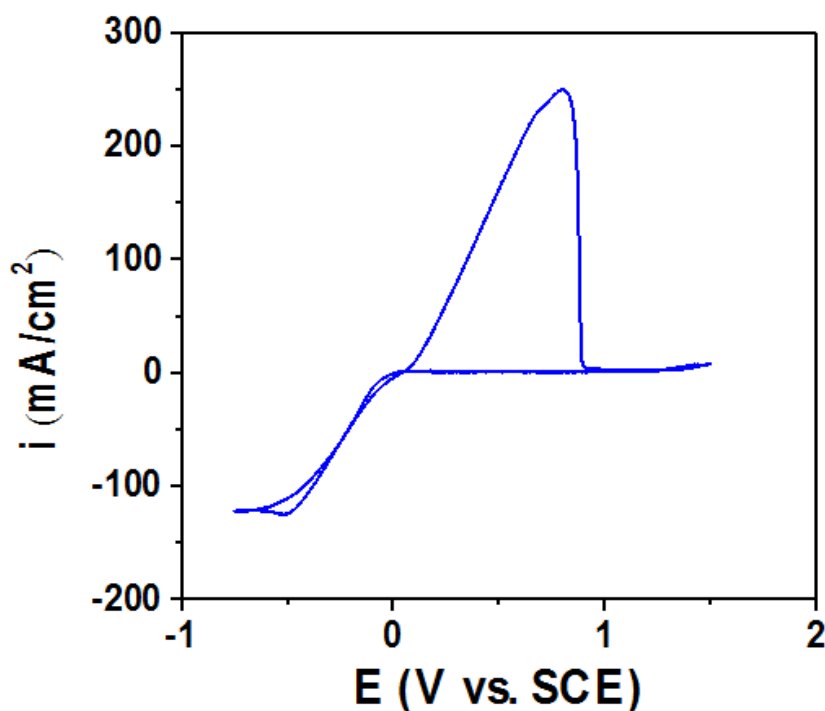


Figure III.1.2 Le voltamogramme du cuivre sur substrat d'acier /Ni

Figure III.1.2 présente les courbes voltammétriques du Cuivre métal avec des réactions se produisant dans les processus cathodiques et anodiques. Comme on peut le voir, le dépôt de Cu commence vers -0.30 V. En analysant le processus de dissolution du Cu, des pics

anodiques (0.6 et 0.7 V) peuvent être associés au Cuivre pur dans le film, puisque les potentiels de ces pics sont dans la région de dissolution de cuivre; un tel comportement a été spécifié dans [4,6]. Deux croisements observés entre les balayages positifs et négatifs sont caractéristiques du processus de nucléation: le premier à -0,22V et le second à + 0,15V. Il est bien connu que l'électrocristallisation a deux processus concurrents: la nucléation et la croissance des grains. La première étape du dépôt est la formation de noyaux de la nouvelle phase sur la surface de l'électrode du travail et, une fois formés, les noyaux se développent assez rapidement par rapport aux potentiels bas en cristaux avec des lacunes caractéristiques. Après cela, la surface de l'électrode est entièrement recouverte de quelques couches atomiques de ce métal et, en fonction des conditions de dépôt (courant, temps), la couche est épaissie en un dépôt macroscopique. La nucléation est obtenue par l'application d'un large potentiel de surdébit diminuera considérablement une fois que la nucléation aura eu lieu [7]. Pendant le dépôt de cuivre, il y aurait deux mécanismes de croissance se produisant simultanément, c'est-à-dire, la croissance des noyaux existants et la nucléation suivie de la formation de nouveaux grains de cuivre. Le dépôt de cuivre n'a lieu que lorsque le potentiel de la cathode est inférieur au potentiel d'électrode d'équilibre du Cu / Cu<sub>2</sub>.

### III.1. 3 Electrodéposition du zinc

#### III.1. 3.1 Zingage aux chlorures de zinc

Le voltamogramme a été scanné directement sur le substrat de la plaque d'acier modifier par une couche de Ni/Cu avec une vitesse de balayage de 25mV / s pendant le balayage direct, Le potentiel de l'électrode de travail varie entre -1,5 et 0 V/ECS en faisant le balayage dans le sens de la réduction

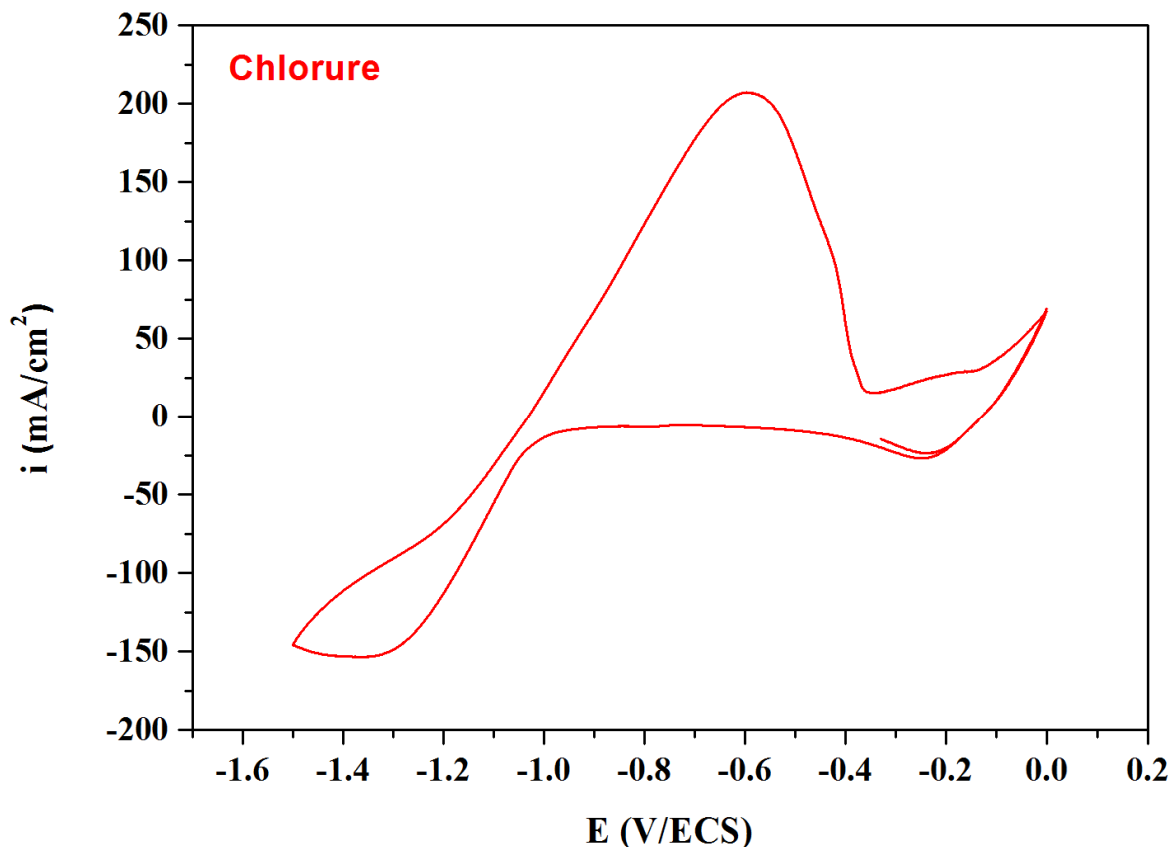


Figure III.1. 3.1 Le voltamogramme du zinc (chlorure) sur substrat d'acier /Ni/CU

La Figure III.1. 3.1 présente les courbes voltammétriques du zinc métal avec des réactions se produisant dans les processus cathodiques et anodiques. Comme on peut le voir, le dépôt de zinc commence vers -1.3V. En analysant le processus de dissolution du zinc, un pic anodique (-0.5V) peut être associé au zinc pur dans le film, puisque les potentiels de ce pic est dans la région de dissolution de zinc

### III.1. 3.2 Zingage a l'oxyde de zinc

Le voltamogramme a été scanné directement sur le substrat de la plaque d'acier modifier par une couche de Ni/Cu avec une vitesse de balayage de 25mV / s pendant le balayage direct, Le potentiel de l'électrode De travail varie entre -0.8 et 0.4 V/ECS en faisant le balayage dans le sens de la réduction.

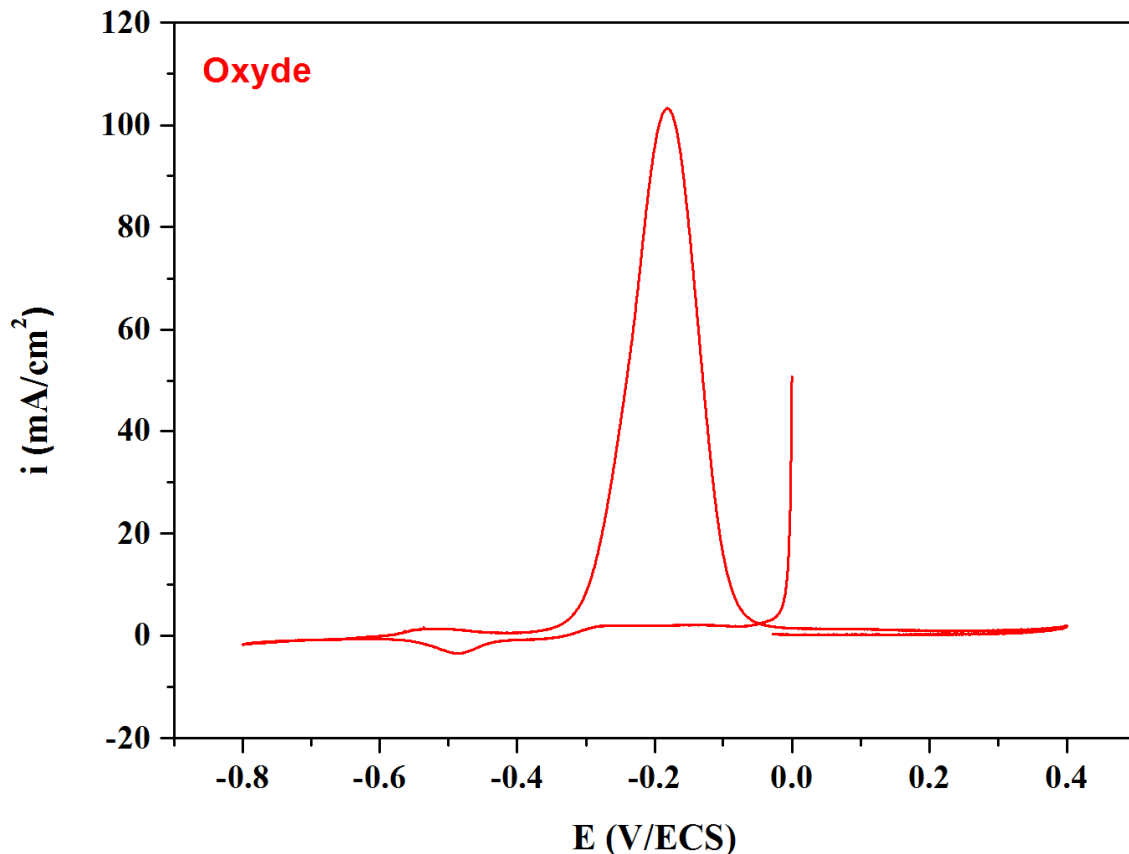


Figure III.1. 3.2 Le voltammogramme du zinc (oxyde) sur substrat d'acier /Ni/CU

La figure III.1. 3.2 présente les courbes voltammétriques du zinc métal avec des réactions se produisant dans les processus cathodiques et anodiques. Comme on peut le voir, le dépôt de zinc commence vers  $-0.7\text{V}$ . En analysant le processus de dissolution du zinc, un pic anodique ( $-0.2\text{V}$ ) peut être associé au zinc pur dans le film, puisque les potentiels de ce pic est dans la région de dissolution de zinc.

### III.1. 3.3 Zingage aux sulfates zinc

Le voltammogramme a été scanné directement sur le substrat de la plaque d'acier modifier par une couche de Ni/Cu avec une vitesse de balayage de  $25\text{mV} / \text{s}$  pendant le balayage direct, Le potentiel de l'électrode De travail varie entre  $-0.6$  et  $0.6 \text{ V/ECS}$  en faisant le balayage dans le sens de la réduction

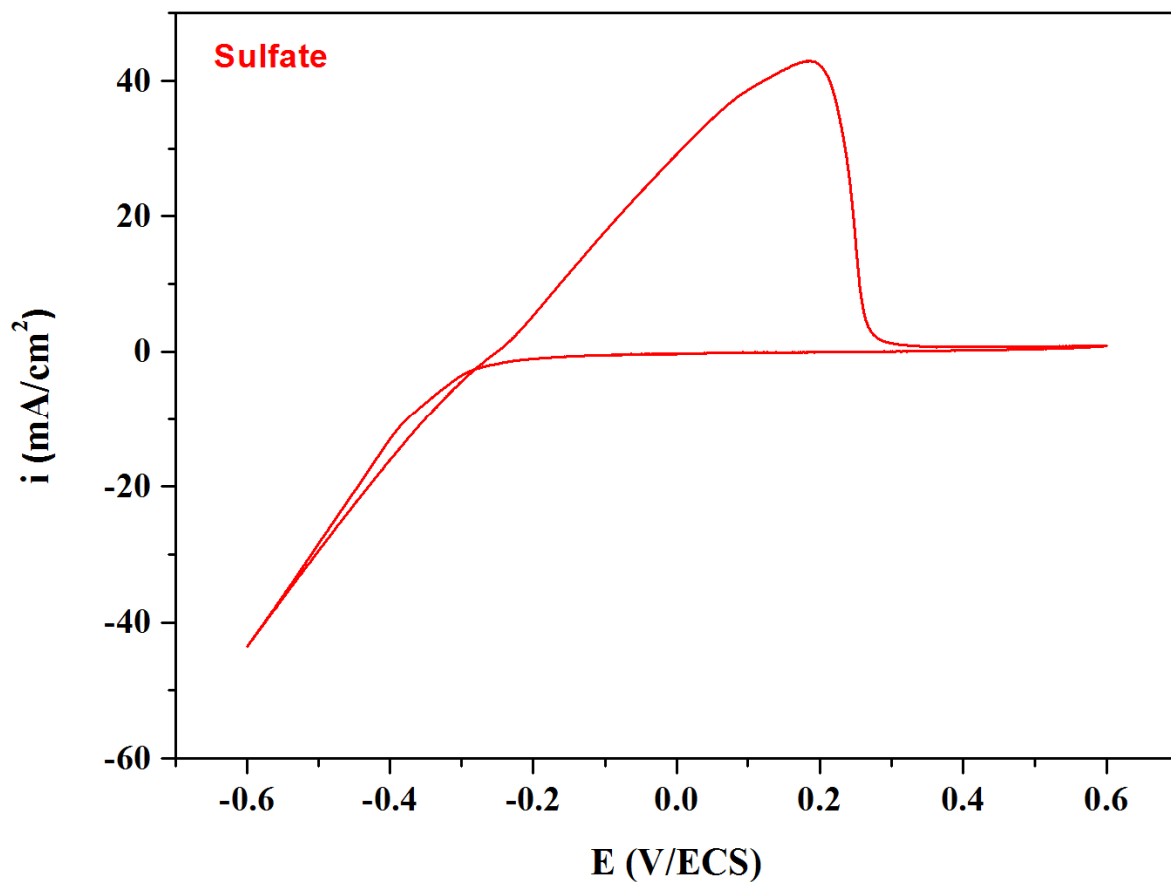


Figure III.1. 3.3 Le voltammogramme du zinc (sulfate) sur substrat d'acier /Ni/CU

La figure III.1. 3.3 présente les courbes voltammétriques du zinc métal avec des réactions se produisant dans les processus cathodiques et anodiques. Comme on peut le voir, le dépôt de zinc commence vers -0.5V. En analysant le processus de dissolution du zinc, un pic anodique (0.2V) peut être associé au zinc pur dans le film, puisque les potentiels de ce pic est dans la région de dissolution de zinc

### III.2 Obtention de l'alliage Cu-Zn (mode opératoire semi-pilote)

Il s'agit de déposer un système à multicouches Ni-Cu-Zn.

La sous couche de nickel est employée dans le but de servir de barrière de diffusion, tandis que les électrodépôts de cuivre et de zinc sont obtenus séparément à partir de deux électrolytes simple acide aux sulfates et aux chlorures.

En premier lieu, nous avons réalisés des tests de déposition du cuivre directement sur de l'acier.

A ce titre, il a été mentionné dans la littérature bibliographique [28] que le cuivre pouvait être déposé à partir des électrolytes aux pyrophosphates, mais, l'inconvénient est que ces électrolytes présentaient une mauvaise stabilité chimique et électrochimique. Cependant, il y a peu de données sur l'électrodéposition du cuivre à partir des électrolytes simples aux sulfates [9].

### III.2.1 Essai de l'électrodéposition du cuivre directement sur acier

Le problème de l'électrodéposition du cuivre directement sur l'acier en milieu acide est la couche d'oxyde qui se forme instantanément sur le substrat en acier, ce qui donne une mauvaise adhérence de la couche de cuivre. En plus, il faudrait éviter la déposition chimique du cuivre par déplacement chimique

Le choix de la gamme de traitement est très important.

Un essai préliminaire suivant donne des résultats négatifs.

1. Dégraissage chimique à chaud,

Rinçages à froid

2. Décapage chimique acide concentré

Rinçages à froid

3. Décapage mécanique avec du papier abrasif

Rinçages à froid

4. Décapage chimique acide moins concentré,

Rinçages à froid

Ensuite le dépôt de cuivre se réalise dans les conditions suivantes :

$$i=2\text{A/dm}^2, t = 5\text{mn}, \text{pH}=1, U=0,4 \text{ V}$$

Dans l'expérience suivante, on remplace l'opération de décapage (opération N°4), par un décapage électrolytique anodique.

Les paramètres choisis sont;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50g/l),  $i=5\text{A/dm}^2$ ,  $t=5\text{mn}$

Le dépôt de cuivre se réalise dans les conditions :

$$I= 2\text{A/dm}^2, t= 5 \text{ mn}, \text{pH}=1, U= 0,4 \text{ V}$$

Le dépôt est non adhérent.

On maintient constants les paramètres cités et, on fait varier le temps. Les résultats sont représentés dans le **tableau III.2.1.1**

Essai N°	Temps (min)	Observation
1	3	Dépôt non-adhérent
2	2	Le dépôt est peu-adhérent
3	1	Le dépôt est peu adhérent
4	30sec	Le dépôt est peu adhérent

**Tableau III.2.1.1:** les différents essais de l'expérience du cuivrage directement sur acier

Dans l'expérience suivante, l'opération de décapage électrolytique anodique est remplacée par un décapage cathodique.

La densité de courant de cuivrage est variable. On introduit un additif dans la solution de cuivrage. Les résultats sont représentés dans le **Tableau III.2.1.2**

Les paramètres et conditions du décapage cathodique sont maintenues constants.

Le temps d'électrolyse de la déposition du cuivre est de 1 mn.

Essai N°	Densité de courant, (A/dm <sup>2</sup> )	Additif AS1	Observation
1	2	Sans	Le dépôt est adhérent. Vérification de l'adhérence par le test de pliage.
2	2	Sans	Dans cet essai on a vérifié la reproductibilité du résultat précédent. Le dépôt est adhérent.
3	2	Avec	L'ajout de l'additif améliore l'uniformité ainsi que la brillance
4	3	Avec	Dépôt uniforme et adhérent. Brillant
<b>5</b>	<b>4</b>	<b>Avec</b>	<b><u>Le dépôt est plus clair est plus lisse. Bon aspect et brillance.</u></b>
6	5	Avec	Même résultat que le l'essai précédent.
7	6	Avec	Le dépôt perd de la brillance et devient rugueux

**Tableau III.2.1.2:Résultats obtenus de cuivrage**

De ces résultats, on choisit les conditions de l'essai N<sup>0</sup>5.

La gamme de séquence choisie est :

Dégraissage chimique

Double rinçage

Décapage électro-cathodique ( $i = 5 \text{ A/dm}^2$ ,  $t = 5 \text{ mn}$ , )

Double rinçage

Cuivrage électrochimique ( $i = 4 \text{ A/dm}^2$ ,  $t = 1 \text{ min}$ ,  $\text{pH} = 1$ ,  $U = 0,4 \text{ V}$ , Additif AS-1)

Double rinçages

**Zingage** ( $i = 2 \text{ A/dm}^2$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $\text{pH} = 4,5$ , Electrolyte du type acide aux chlorures, voir conditions expérimentales) Double rinçage

En conclusion, les résultats obtenus de l'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn sur un substrat d'acier, traité préalablement **cathodiquement** sont satisfaisants. Cependant, pour éviter la diffusion du cuivre dans l'acier, lors du traitement thermique et ainsi la perte d'une certaine quantité de cuivre (diminution de l'épaisseur), il est plus judicieux d'effectuer une sous couche de nickel, jouant le rôle de barrière de diffusion. D'autre part, cette sous couche permettrait de renforcer la tenue à la corrosion.

### III.2.2 Recherche de l'épaisseur optimale du dépôt de zinc

Cette étude nous a permis de déterminer le meilleur rapport des épaisseurs du cuivre et du zinc, qui déterminera le temps de l'électrolyse, avant de choisir les paramètres optimales durant tout notre travail de recherche, pour le cuivre et le nickel les paramètres ont été choisis théoriquement et calculé avec la loi de Faraday.

La mesure des épaisseurs des dépôts de zinc a été réalisée pratiquement à l'aide d'un appareil (POSI PEN- USA) qui fonctionne sur la base de principe magnétique. Nous avons choisi plusieurs points sur les électrodes et déterminé les épaisseurs pratiques.

Pour ce la nous avons fait varier le temps d'électrolyse du zinc savoir le meilleur temps de l'électrolyse qui convient le mieux pour notre études la variation est représentée dans le **tableau III.2.2**



Expérience	1	2	3	4	5	6	7
Temps	<b>3mn</b>	3mn	4mn	5mn	5mn	6mn	7mn
	<b>18sec</b>	58sec	38sec	17sec	57sec	37sec	19sec
Epaisseur théorique $\mu$	<b>5</b>	6	7	8	9	10	11
Epaisseur pratique $\mu$	<b>10</b>	10	12	15	18	20	20
	<b>12</b>	15	15	18	20	22	23
	<b>12</b>	18	15	18	20	22	25

**Tableau III.2.2: Différents épaisseurs de zinc obtenues à différents temps d'électrolyse**

Il s'est avéré après cette étude combiné avec le traitement thermique et polissage, que le meilleur temps d'électrolyse pour le **zinc** est de **3Min**

### III.2.3 Etude de triple couche Ni –Cu- Zn :

L'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn est réalisée par l'électrodéposition de trois couches métalliques successives, le nickel comme sous couche, suivie d'une couche de cuivre, pour recevoir une couche mince finale de zinc et un traitement thermique au final qui permet au zinc de diffuser dans le cuivre pour donner à la fin l'alliage Cu-Zn.

La sous couche de nickel est employée dans le but de servir de barrière de diffusion, tandis que les électrodépôts de cuivre et de zinc sont obtenus séparément à partir de deux électrolytes simple acide aux sulfates et aux chlorures et à l'oxyde de zinc

#### III.2.3.1 Electrodeposition des couches minces de nickel-cuivre-zinc avec différents électrolytes de zinc.

Dans notre travail, on a choisi des électrolytes simples les électrolytes de nickelage et cuivrage sont les même par contre on a travaillé avec trois électrolytes de zinc dans cette partie on a pu regrouper tout les paramètres influant les trois couche électrodéposé Ni-Cu-Zn

**III.2.3.1.1 Electrodeposition des couches minces de nickel –cuivre –zinc (électrolytes aux chlorures)**

Dans cette expérience, on obtient des dépôts de zinc, en, L'observation visuelle des dépôts obtenus et les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux

N	Dépôt	S (dm <sup>2</sup> )	i (A/dm <sup>2</sup> )	I (A)	U (V)	m <sub>1</sub> (g)	m <sub>2</sub> (g)	Δ m (g)	m <sub>th</sub> (g)	RC (%)	T (°C)	t (min)	e (μm)	V (g/dm <sup>2</sup> )	V (g/dm <sup>2</sup> ·min)	pH	Dépôt Ni-Cu-Zn
1	Ni	0.1138	3	0.34	2	4.6365	4.6739	0.0370	0.0374	99	50	6	3	0.36	0.08	4.92	Uniforme.
	Cu		4	0.45	1	4.6739	4.7274	0.0535	0.0993	54	25	11.18	10	0.47	0.04	0.6	Non brillant.
	Zn		2	0.22	0.5	4.7274	4.7412	0.0138	0.0140	99	25	3.16	18	0.12	0.03	5.7	
2	Ni	0.1138	3	0.34	2	4.6675	4.7043	0.0363	0.0374	98	50	6	3	0.32	0.05	4.92	Uniforme.
	Cu		4	0.45	1	4.7043	4.7946	0.0903	0.0393	91	25	11.18	10	0.79	0.07	0.6	Non brillant.
	Zn		2	0.22	0.5	4.7946	4.8085	0.0139	0.0140	99	25	3.16	19	0.14	0.04	5.7	
3	Ni	0.1138	3	0.34	2	4.6522	4.6891	0.0369	0.0374	99	50	6	3	0.32	0.05	4.92	Uniforme.
	Cu		4	0.45	1	4.6891	4.7841	0.0950	0.0993	96	25	11.18	10	0.83	0.07	0.6	Non brillant.
	Zn		2	0.22	0.5	4.7841	4.7989	0.0148	0.0140	106	25	3.16	18	0.13	0.04	5.7	
4	Ni	0.1057	3	0.31	2	4.3478	4.3850	0.0372	0.0374	99	50	6	3	0.35	0.06	4.92	Uniforme.
	Cu		4	0.42	1	4.3850	4.4774	0.0924	0.0926	100	25	11.18	10	0.87	0.08	0.6	Non brillant.
	Zn		2	0.21	0.5	4.4774	4.4904	0.0130	0.0134	97	25	3.16	18	0.12	0.04	5.7	
5	Ni	0.1057	3	0.31	2	4.5048	4.5405	0.0357	0.0374	95	50	6	3	0.33	0.06	4.92	Uniforme.
	Cu		4	0.42	1	4.5405	4.6325	0.0920	0.0926	99	25	11.18	10	0.87	0.08	0.6	Non brillant.
	Zn		2	0.21	0.5	4.6325	4.6455	0.0130	0.0134	97	25	3.16	19	0.12	0.02	5.7	

Tableau. III.2.3.1.1 .1Electrodéposition de la multi couche Ni-Cu-Zn. Zingage au chlorure de zinc

N	Traitement thermique	Polissage
1	Couleur jaune. Uniforme	couleur jaune Brillante

**Tableau III.2.3.1.2 Observation après le traitement thermique et polissage, électrolyte au chlorure de zinc**

### **III.2.3.1.2 Electrodeposition des couches minces de nickel-cuivre -zinc avec l'électrolyte à l'oxyde de zinc :**

Avec cet électrolyte on a essayé avec un substrat différent L'observation visuelle des dépôts obtenus et les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux

N	Dépôt	S (dm <sup>2</sup> )	i (A/dm <sup>2</sup> )	I (A)	U (V)	m <sub>1</sub> (g)	m <sub>2</sub> (g)	Δ m (g)	m <sub>th</sub> (g)	RC (%)	T (°C)	t (min)	e (μm)	V (g/dm <sup>2</sup> )	V (g/dm <sup>2</sup> •min)	pH	Dépôt Ni-Cu-Zn
1	Ni	0.1137	3	0.34	2	4.8289	4.8647	0.0358	0.0374	95	50	6	3.	0.49	0.08	4.92	Uniforme. Non brillant.
	Cu		4	0.45	1	4.8647	4.9556	0.0909	0.0963	94	25	11.18	10	0.88	0.08	0.6	
	Zn		2	0.22	1	4.9556	4.9695	0.0139	0.0140	99	25	3.16	18	0.12	0.04	13.12	
2	Ni	0.1137	3	0.34	2	4.7375	4.7766	0.0391	0.0374	104	50	6	3	0.34	0.06	4.92	Uniforme. Non brillant.
	Cu		4	0.45	1	4.7766	4.8686	0.0920	0.0963	95	25	11.18	10	0.80	0.08	0.6	
	Zn		2	0.22	1	4.8686	4.8837	0.0151	0.0140	108	25	3.16	19	0.13	0.04	13.12	
3	Ni	0.1137	3	0.34	2	4.7042	4.7414	0.0372	0.0374	99	50	6	3	0.32	0.05	4.92	Uniforme. Non brillant.
	Cu		4	0.45	1	4.7414	4.8384	0.0970	0.0963	100	25	11.18	10	0.85	0.08	0.6	
	Zn		2	0.22	1	4.8384	4.8517	0.0133	0.0140	95	25	3.16	18	0.11	0.04	13.12	

Tableau. III.2.3.1.2 .1Electrodéposition de la multi couche Ni-Cu-Zn. Zingage à l'oxyde de zinc

	Traitement thermique	Polissage
1	Couleur jaune. Uniforme	Couleur jaune brillante avec des taches rouges due au cuivre

**Tableau. III.2.3.1.2 .2 Observation après le traitement thermique et polissage, électrolyte à l'oxyde de zinc**

N	Dépôt	S (dm <sup>2</sup> )	i (A/dm <sup>2</sup> )	I (A)	U (V)	m <sub>1</sub> (g)	m <sub>2</sub> (g)	Δ m (g)	m <sub>th</sub> (g)	RC (%)	T (°C)	T (min)	e (μm)	V (g/dm <sup>2</sup> )	V (g/dm <sup>2</sup> • min)	Ph	Dépôt Ni-Cu-Zn
1	Ni		3	0.6	2	7.1333	7.2003	0.0672	0.0670	100	50	6	3	0.34	0.06	4.15	Uniforme.
	Cu	0.2	4	0.8	5	7.2003	7.5233	0.3230	0.3158	102	25	11.18	10	1.61	0.08	3.77	Brillant.
	Zn		2	0.4	1	7.5233	7.5471	0.0238	0.0255	93	25	3.16	18	0.12	0.04	13.24	Bon aspect.
2	Ni		3	0.6	2	7.3846	7.4515	0.0669	0.0660	101	50	6	3	0.34	0.06	4.15	Uniforme.
	Cu	0.2	4	0.8	5	7.4515	7.8458	0.3943	0.3948	100	25	11.18	10	1.97	0.08	3.77	Brillant.
	Zn		2	0.4	1	7.8458	7.8458	0.0232	0.0255	91	25	3.16	17	0.12	0.04	13.24	Bon aspect.
3	Ni		3	0.6	2	7.3992	7.4653	0.0661	0.0660	100	50	6	3	0.33	0.06	4.15	Uniforme.
	Cu	0.2	4	0.8	5	7.4653	7.9338	0.4685	0.4737	99	25	11.18	10	2.34	0.08	3.77	Brillant.
	Zn		2	0.4	1	7.9338	7.9594	0.0256	0.0255	100	25	3.16	18	0.87	0.04	13.24	Bon aspect.

Tableau III.2.3.1.2.3 Electrodéposition de la multi couche Ni-Cu-Zn. Zingage à l'oxyde de zinc (substrat différente)

N	Traitement thermique	Polissage
1	Couleur jaune uniforme	Couleur jaune. Uniforme. Non brillante

**Tableau. III.2.3.1.2 .4 Observation après le traitement thermique et polissage, électrolyte de l'oxyde de zinc (surface différent)**

### **III.2.3.1.3 Electrodeposition des couches minces de nickel-cuivre -zinc avec l'électrolyte au sulfate de zinc**

Avec l'électrolyte au sulfate de zinc on a pu obtenir les résultats dans le tableau suivant



N	Dépôt	S (dm <sup>2</sup> )	i (A/dm <sup>2</sup> )	I (A)	U (V)	m <sub>1</sub> (g)	m <sub>2</sub> (g)	Δ m (g)	m <sub>th</sub> (g)	RC (%)	T (°C)	t (min)	e (μm)	V (g/dm <sup>2</sup> )	V (g/d m <sup>2</sup> •m in)	pH	Dépôt Ni-Cu-Zn
1	Ni	0.2	3	0.6	2	6.7236	6.7918	0.0655	0.0660	99	50	6	3	0.32	0.05	4.15	Uniforme. Non brillant.
	Cu		4	0.8	2	6.7918	6.9693	0.1775	0.1765	100	25	11.18	10	0.88	0.08	3.17	
	Zn		2	0.4	1	6.9693	6.9952	0.0259	0.0255	100	25	3.16	19	0.12	0.04	3.80	
2	Ni	0.2	3	0.6	2	6.7072	6.7726	0.0654	0.0660	99	50	6	3	0.33	0.05	4.15	Uniforme. Non brillant.
	Cu		4	0.8	2	6.7726	6.9484	0.1758	0.1765	100	25	11.18	10	0.88	0.08	3.17	
	Zn		2	0.4	1	6.9484	6.9736	0.0252	0.0255	99	25	3.16	19	0.13	0.04	3.80	
3	Ni	0.2	3	0.6	2	5.5286	5.5940	0.0654	0.0660	99	50	6	3	0.33	0.05	4.15	Uniforme. Non brillant.
	Cu		4	0.8	2	5.5940	5.7642	0.1702	0.1702	96	25	11.18	10	0.85	0.08	3.17	
	Zn		2	0.4	1	5.7642	5.7893	0.0251	0.0255	98	25	3.16	19	0.13	0.04	3.80	
4	Ni	0.2	3	0.6	2	7.0163	7.0816	0.0653	0.0660	99	50	6	3	0.33	0.05	4.15	Uniforme. Non brillant.
	Cu		4	0.8	2	7.0816	7.2584	0.1768	0.1765	100	25	11.18	10	0.88	0.08	3.17	
	Zn		2	0.4	1	7.2584	7.2836	0.0252	0.0255	99	25	3.16	19	0.13	0.04	3.80	
5	Ni	0.2	3	0.6	2	5.4923	5.5574	0.0651	0.0660	98	50	6	3	0.33	0.05	4.15	Uniforme. Non brillant.
	Cu		4	0.8	2	5.5574	5.7283	0.1765	0.1765	97	25	11.18	10	0.85	0.08	3.17	
	Zn		2	0.4	1	5.7283	5.7540	0.0255	0.0255	100	25	3.16	19	0.13	0.04	3.80	

III.2.3.1.3.1 Electrodeposition de la multi couche Ni-Cu-Zn. Zingage au sulfate de zinc

Traitement thermique	Polissage
Belle Couleur jaune uniforme	Couleur jaune. Uniforme brillante

**Tableau III.2.3.1.3.2 Observation après le traitement thermique et polissage, électrolyte au sulfate de zinc**

**III.2.3.1.4 Etude de quelques applications industriel de l'électrodéposition de la triple couche nickel-cuivre -zinc avec l'électrolyte aux chlorures)**

Les dépôts obtenus sont réalisés sur des grandes pièces on a trouvé quelque difficulté avec les grandes pièces on a pu obtenir les résultats dans les tableaux suivants

Les principaux résultats sont regroupés dans les tableaux :

N	Dépôt	S (dm <sup>2</sup> )	i (A/dm <sup>2</sup> )	I (A)	U (V)	m <sub>1</sub> (g)	m <sub>2</sub> (g)	Δ m (g)	m <sub>th</sub> (g)	RC (%)	T (°C)	T (min)	e (μm)	V (g/dm <sup>2</sup> )	V (g/dm <sup>2</sup> •min)	Dépôt Ni-Cu-Zn
1	Ni	0.7729	3	2.31	1.5	37.3680	37.5975	0.2295	0.2773	83	50	6	«3	0.29	0.05	Uniforme. Brillant. Problème de courant fort.
	Cu		4	3.09	1.6	37.5975	38.1803	0.5828	0.6820	85	25	11.18	10	0.75	0.07	
	Zn		2	1.54	1	38.1803	38.2504	0.0701	0.1015	69	25	3.16	16	0.09	0.03	
2	Ni	0.7729	3	2.31	1.5	37.3680	37.5975	0.2295	0.2773	83	50	6	3	0.29	0.05	Uniforme. Brillant.
	Cu		4	3.09	1.6	37.5975	38.1803	0.5828	0.6820	85	25	11.18	10	0.75	0.07	
	Zn		2	1.54	1	38.1803	38.2504	0.0701	0.1015	69	25	3.16	16	0.09	0.03	
3	Ni	0.7729	3	2.31	1.5	37.3680	37.5975	0.2295	0.2773	83	50	6	3	0.29	0.05	Uniforme. Brillant. Défaut de séchage.
	Cu		4	3.09	1.6	37.5975	38.1803	0.5828	0.6820	85	25	11.18	10	0.75	0.07	
	Zn		2	1.54	1	38.1803	38.2504	0.0701	0.1015	69	25	3.16	16	0.09	0.03	
4	Ni	0.7729	3	2.31	1.5	37.3680	37.5975	0.2295	0.2773	83	50	6	3	0.29	0.05	Uniforme. Brillant.
	Cu		4	3.09	1.6	37.5975	38.1803	0.5828	0.6820	85	25	11.18	10	0.75	0.07	
	Zn		2	1.54	1	38.1803	38.2504	0.0701	0.1015	69	25	3.16	16	0.09	0.03	
5	Ni	0.7729	3	2.31	1.5	37.3680	37.5975	0.2295	0.2773	83	50	6	3	0.29	0.05	Uniforme. Brillant.
	Cu		4	3.09	1.6	37.5975	38.1803	0.5828	0.6820	85	25	11.18	10	0.75	0.07	
	Zn		2	1.54	1	38.1803	38.2504	0.0701	0.1015	69	25	3.16	16	0.09	0.03	

Tableau III.2.3.1.4.1 Electrodeposition de la multi couche Ni-Cu-Zn. Zingage au chlorure de zinc (grand échantillons)

N	Traitement thermique	Polissage
1	Couleur jaune. Uniforme.	Couleur jaune.
2	Couleur jaune. Uniforme.	Couleur jaune.
3	Couleur jaune. Uniforme. Brillante	Couleur jaune.
4	Couleur noire. Non uniforme.	Difficile pour le polissage.
5	Couleur noire. Non uniforme.	Difficile pour le polissage.

**Tableau. III.2.3.1.4.2 Observation après le traitement thermique et polissage, électrolyte au chlorure de zinc (grands échantillons)**

**III.2.3.2 Etude comparative des différents électrolytes de zingage**

	Electrolyte au sulfate de zinc	Electrolyte à base de l'oxyde de zinc	Electrolyte aux chlorures de zinc
Aspect	couleur foncée	couleur claire	couleur claire
Cout	plus couteux	moins couteux	prix intermédiaire
Brillance	Mat	Semi brillants	Brillant
Uniformité	Mauvaise	Bonne	Bonne

**Tableau III.2.3.2 comparaison entre différents électrolytes de zingage**

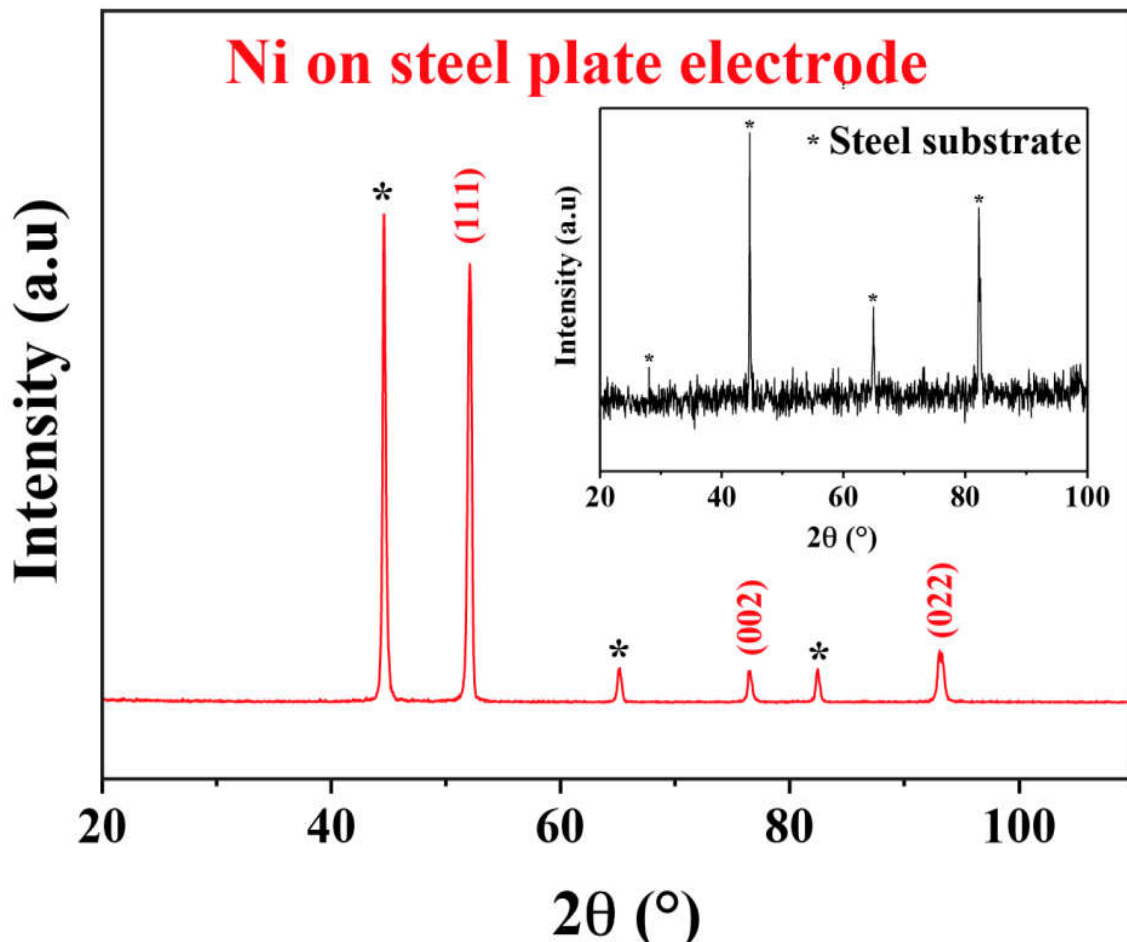
**III.3 Analyse morphologique et structural et influence des traitements thermiques sur la triple couche Ni-Cu-Zn**

Cette étude a été réalisée dans les conditions optimales sans additifs.

**III.3.1 Cas du dépôt du nickel**

**Figure III.3.1.1** présente l'évolution des diffractogrammes de rayons X de films de Ni obtenus après 6 min d'électrodéposition.

Tous les pics sont indexés pour un réseau de nickel cubique (JCPDS n ° 96-210-0662), la netteté des pics révèle une bonne cristallinité de Les pics marqués d'un astérisque (\*) sont affectés aux substrats en tôle d'acier, et aucune ligne supplémentaire correspondant à d'autres impuretés n'était présente. La DRX montrée surexpression du plan (200) situé à  $52,04^\circ$  suggère que les grains cristallins sont orientés principalement le long de l'axe, contrairement à ceux sur la surface du substrat de la plaque d'acier.

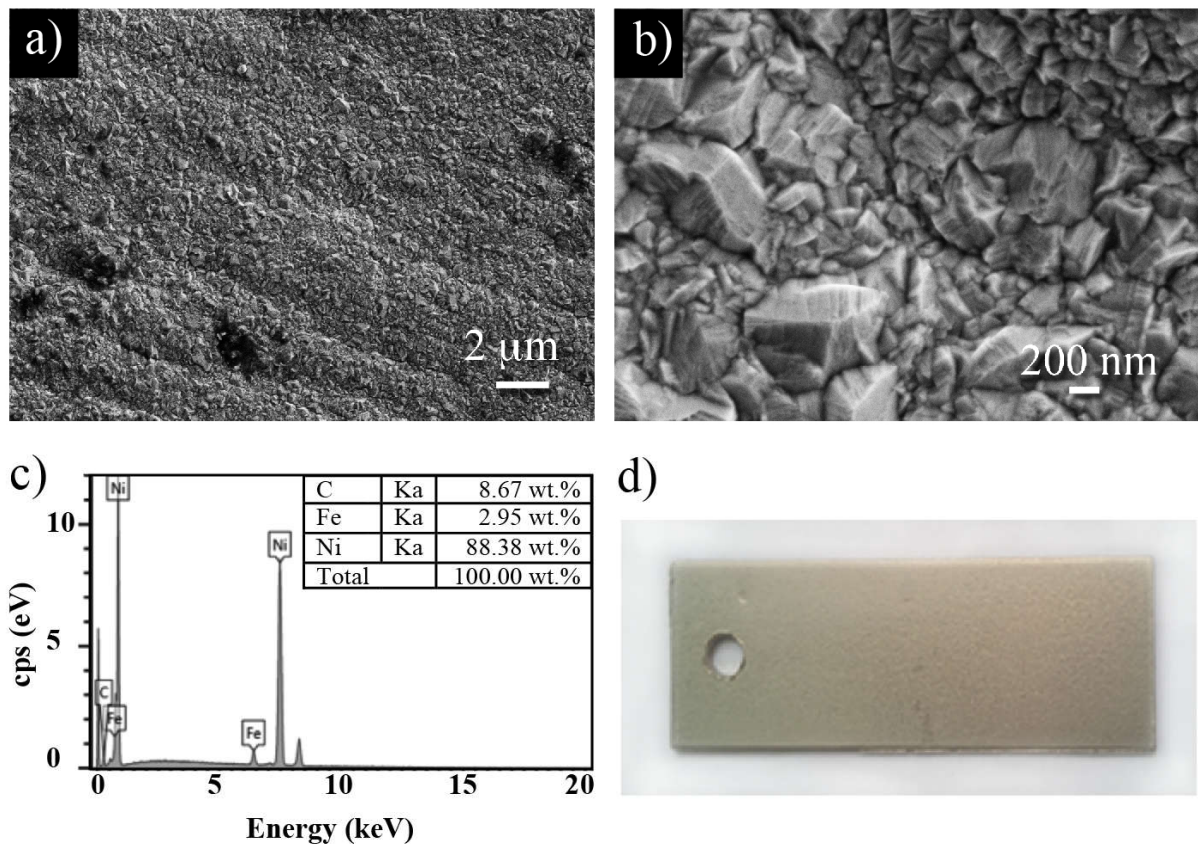


**Figure III.3.1.1 Diagrammes de diffraction des rayons X du dépôt de nickel**

Les images MEB des dépôts de Ni obtenus à  $3 \text{ A / dm}^2$  pendant 6 min sont montrées sur la **Figure III.3.1.2(c, d)**.

Les images sont présentées de manière à pouvoir comparer la morphologie du dépôt Cu-Zn avec celles des gisements de nickel et de cuivre. On a remarqué que les morphologies de surface des films formés étaient presque homogènes. La morphologie du Ni obtenu manifeste une structure granulaire avec des détails clairement visibles d'une petite taille (300 nm). Ce comportement est en bon accord avec les observations XRD. Les compositions de ces dépôts ont été analysées par EDS (**figure III.3.1.2(e)**). Cette figure montre que les

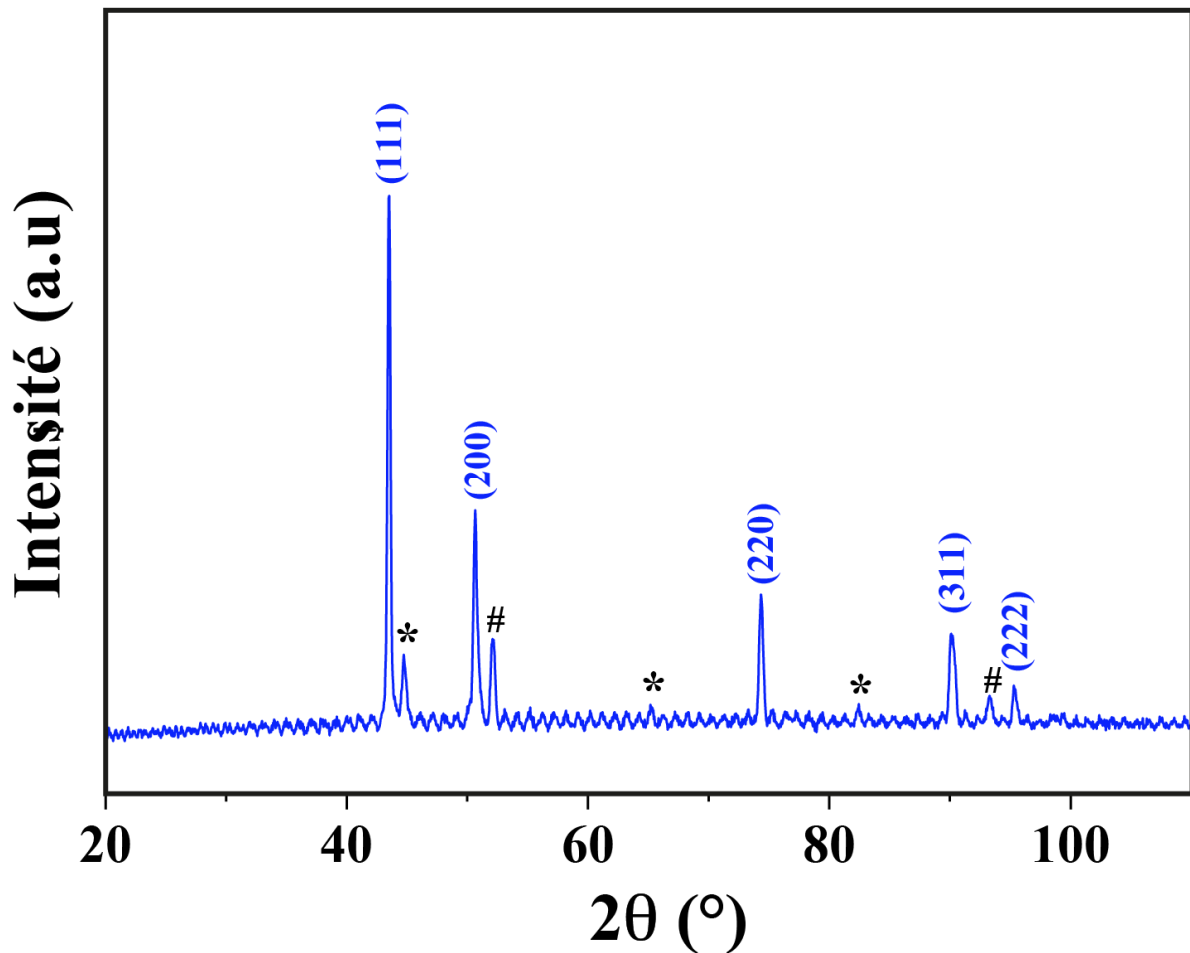
rapports atomiques de Ni dans le dépôt sont égaux à 88%, confirmant le dépôt de nickel. La couche de nickel obtenue à l'état réel est représentée sur la **figure III.3.1.2(d)**: elle semble homogène et apparemment mate



**Figure III.3.12** Micrographies MEB(e) EDS du dépôt de nickel. (d) Photographie du dépôt de nickel

### III.3.2 Cas du dépôt du cuivre

Le modèle XRD a été utilisé pour étudier la structure cristalline de la couche de Cu. Comme le montre la **figure III.3.2.1**, la clarté et la force des pics correspondant à (111), (200) et (220) indiquent la formation de Cu hautement cristallisé déposé comme décrit dans [8,9]. Cette diffraction les pics correspondent à la face caractéristique cubique centrée (JCPDS n° 03-065-9743). En outre, la présence des pics d'acier et de nickel en tant qu'addition a été observée même après le dépôt de cuivre en raison de l'épaisseur des couches déposées.



**Figure III.3.2.1** Diagrammes de diffraction des rayons X du dépôt de cuivre

La morphologie de surface des dépôts électrolytiques de Cu préparés sur des feuilles de plaque d'acier recouvertes de nickel est représentée sur les **figure III.3.2.2** (c, d). Les dépôts obtenus sont de forme irrégulière, avec une taille moyenne des particules de base d'environ 400 nm et 50 nm. Pour vérifier la composition des couches obtenues, la technique EDS a été utilisée de la même manière que pour Ni. Le spectre EDS correspondant du cuivre déposé est montré dans la **figure III.3.2.2** (e) révélant que la couche est composée de cuivre avec un taux de cuivre plus élevé (98%) confirmant la récupération de toute la surface.

**Figure III.3.2.2** (f) l'expose comme homogène et apparemment mat.

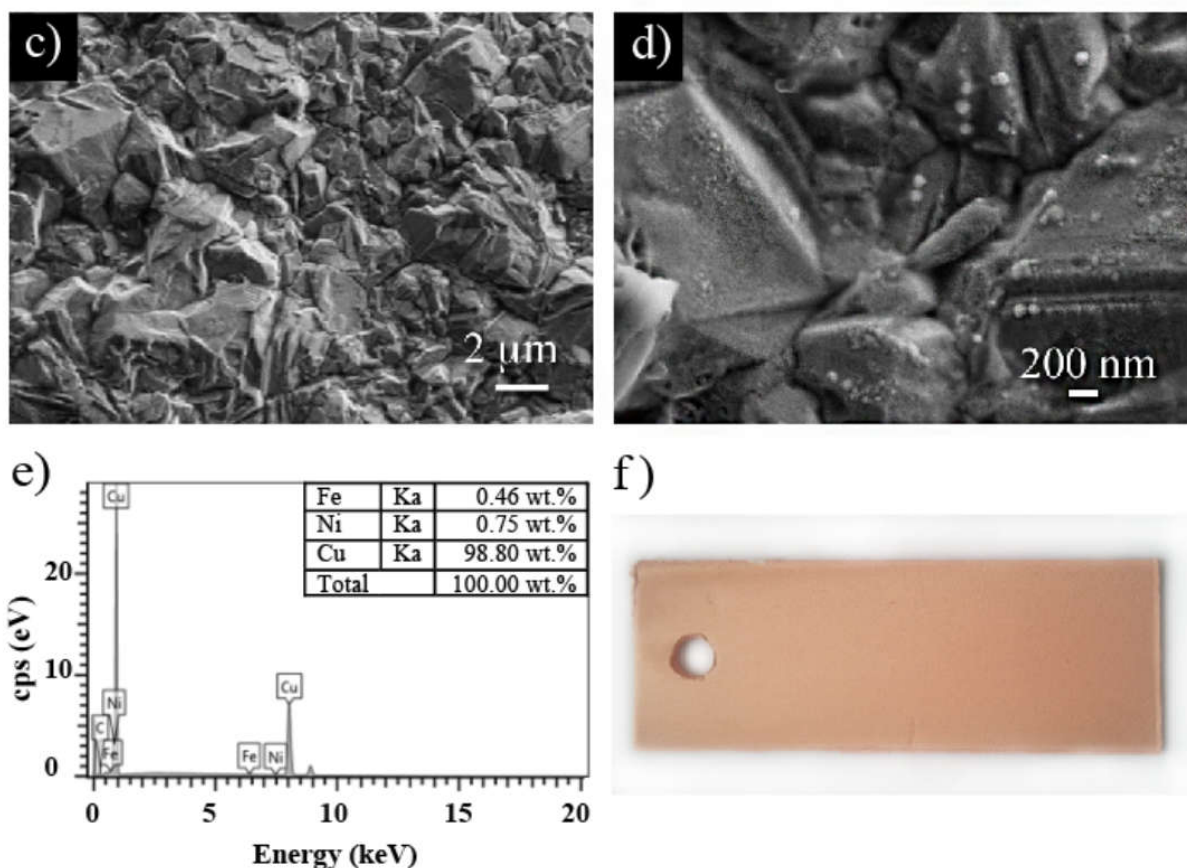


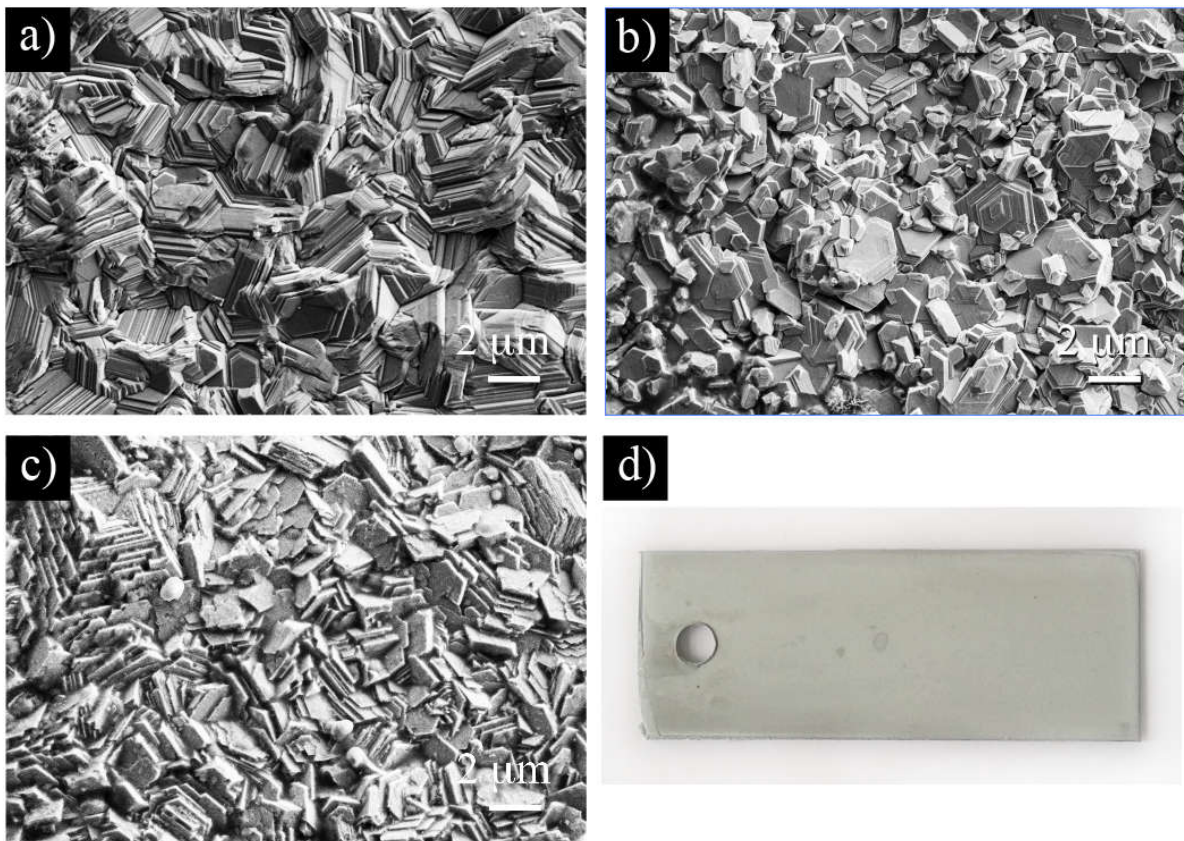
Figure III.3.2.2 (c, d) Micrographies MEB et EDS du dépôt de Cuivre. (f) Photographie du dépôt de cuivre

### III.3.3 Cas du dépôt du zinc

Les morphologies de surface des dépôts de zinc sont très différentes de celles obtenues pour les dépôts de cuivre. La **Figure III.3.3.1** montre Zn plaqué à la densité de courant appliquée de  $2 \text{ A / dm}^2$ : le dépôt est constitué de cristaux bien définis de forme hexagonale. Cependant, une morphologie distincte peut être observée pour tous les échantillons. A partir de ces micrographies, il est clair que la direction de croissance des grains est parallèle au substrat, et les grains sont réguliers et symétriques avec une série de cristaux en forme de plaques empilés mutuellement. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres [10, 11] lorsqu'ils ont étudié l'électrodéposition du zinc dans des solutions de sulfate. Néanmoins, la différence entre ces trois micrographies est évidente. Le dépôt de zinc obtenu à partir du bain no. 1 est brillant mais pas lisse et se compose de plaquettes hexagonales de taille moyenne (entre 1 et 3 μm) (**Figure III.3.3.1**). Sur **Figure III.3.3.14b**, les cristaux en forme de plaque se développent de manière non entière comme des cristallites hexagonales irrégulières avec de petites tailles des cristaux. Les nanoparticules de Zn, pointues et allongées, sont dues à une augmentation du taux d'électrodéposition observé par d'autres [12]. On a également remarqué



que la morphologie dominante du Zn est principalement déterminée par les premières secondes de dépôt [13]. Mais ce type de défaut ne peut pas être observé dans des expériences (Figure III.3.3.1 4c, bain n ° 3) et le dépôt obtenu est plus compact avec une structure en flocons. D'autres ont rapporté des changements dans la morphologie des dépôts électrolytiques dus à l'absorption des couches de solvation à la surface du Zn en croissance [14]. Très probablement, il est possible d'attribuer la différence des morphologies observées aux compositions et au pH des trois bains: dans le bain n ° 1 (en utilisant du chlorure), le pH est neutre; dans le bain n ° 2, avec un oxyde, le pH est basique; tandis que dans le bain n ° 3, avec un sulfate, le pH est très acide. La composition de l'alliage dépend des conditions de dépôt: le rapport cationique des métaux dans la solution, la convection et le pH [15].



**Figure III.3.3.1 Micrographies MEB du zinc après un de dépôt de 3 min sur substrat Acier/Ni/Cu a partir des bains no.1 (a) no.2 (b) and no.3 (c). (d) Photographie du dépôt de Zn avant traitement thermique**

L'analyse EDS présenté dans le **Tableau III.3.3.2** a montré la présence de zinc comme élément prédominant dans les revêtements.

	Avant traitement thermique	
	Zn (%)	Cu (%)
<b>Bain no. 1</b>	93	04
<b>Bain no. 2</b>	88	08
<b>Bain no. 3</b>	91	07

**Tableau III.3.3.2 pourcentage du Cu and Zn d'après l'analyse EDS avant traitement thermique**

Les diagrammes XRD des dépôts de zinc obtenus avec différents bains sont montrés sur la **Figure III.3.3.3**. Tous les diagrammes DRX présentent plusieurs pics de diffraction distincts: à  $2\theta = 36,39, 39,12, 43,50, 54,53$  et  $70,79^\circ$ , ce qui concorde bien avec le (002), (100), (101), (102) et (110) diffractions des pics de zinc hexagonal (JCPDS n° 00-001-123). Les revêtements obtenus étaient équiaxés encore légèrement orientés vers le plan (101), selon l'analyse XRD [16]. De plus, l'intensité des différents pics observée pour trois bains est probablement due aux compositions différentes des trois bains et à leurs valeurs de pH. . La **Figure III.3.3.3** montre que l'intensité de la réflexion (101) est élevée lorsque Zn est déposé en utilisant un bain d'oxyde no. 2. Ceci est attribué à la réaction de dépôt de ZnO en compétition avec le dépôt de Zn dans le chlorure (bain n° 1, pH = 5,7) et le sulfate (bain n° 3, pH = 3,8).

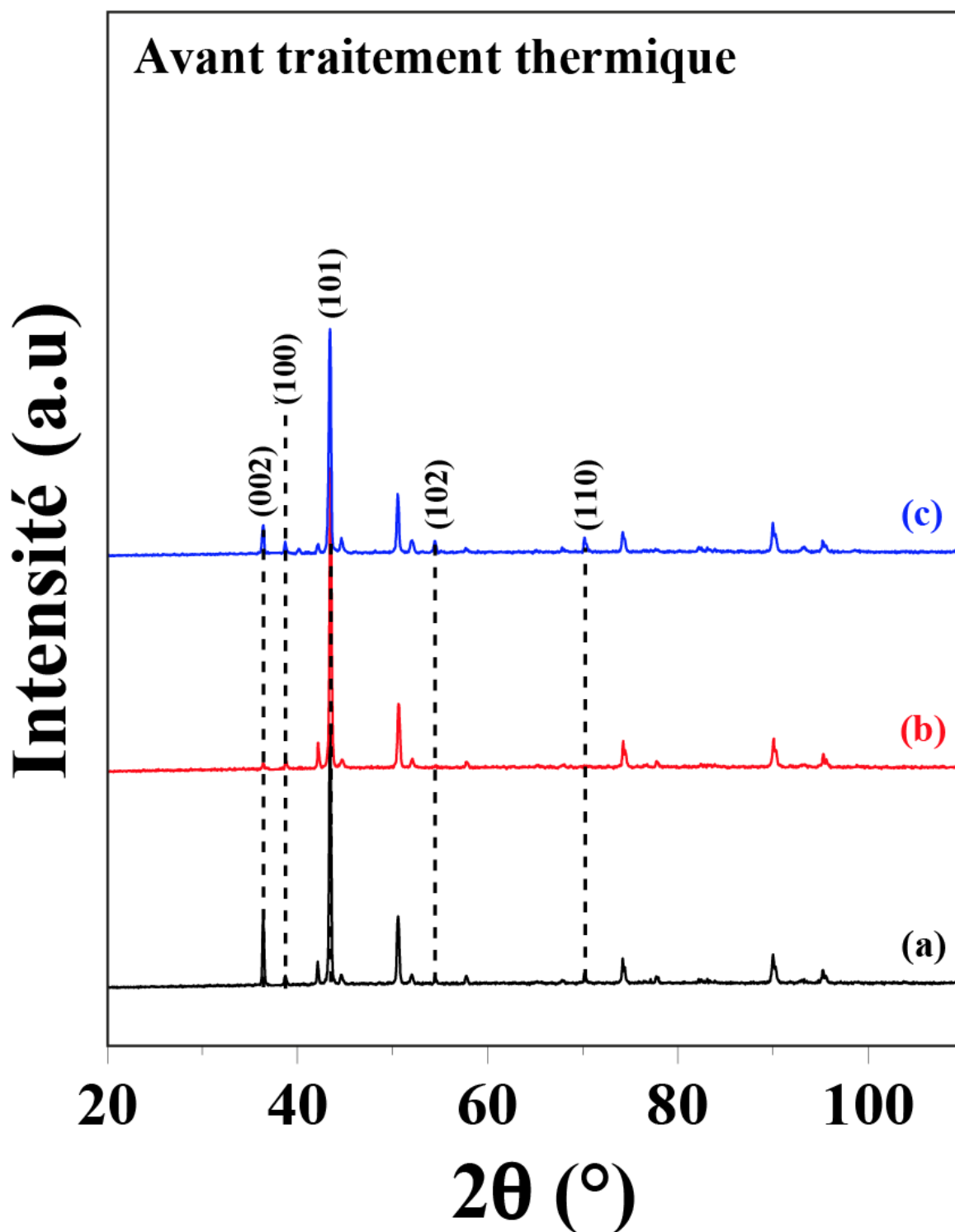
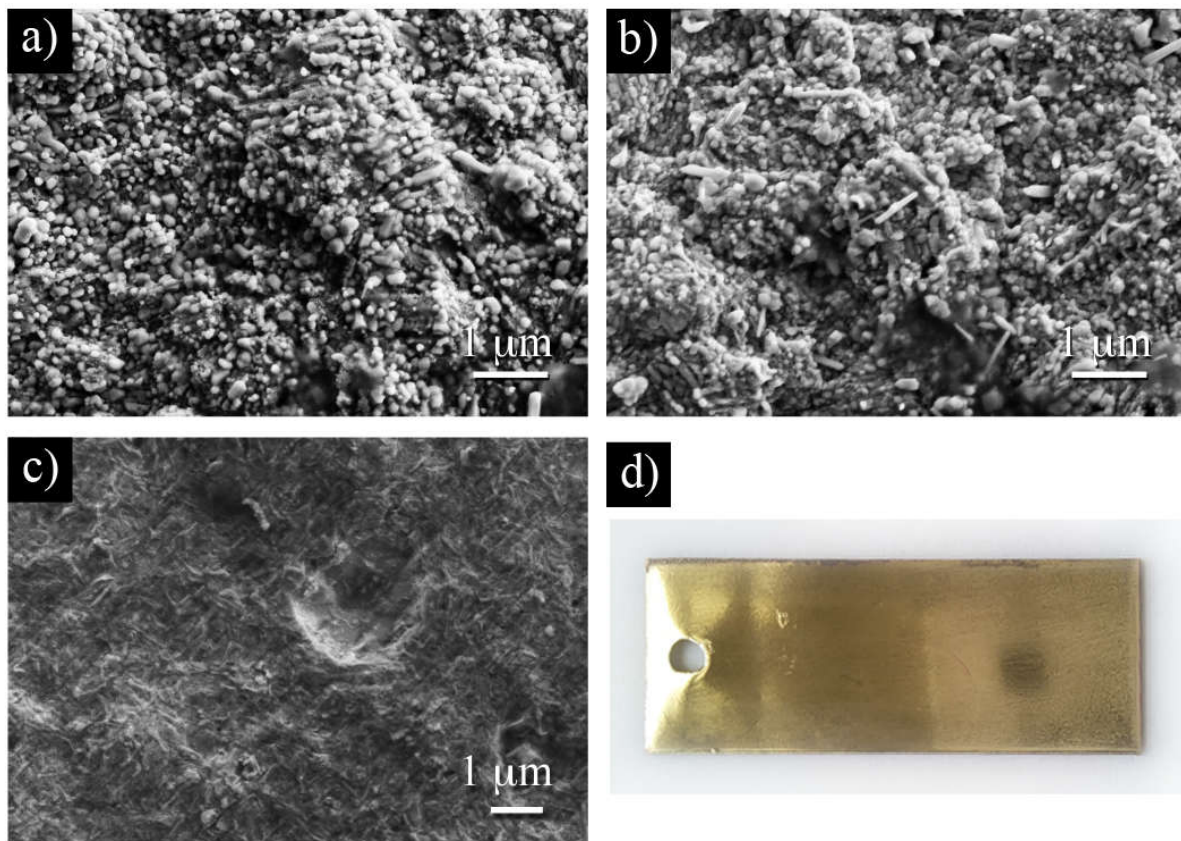


Figure III.3.3.3 Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts de Zn à partir des trois bains sur un substrat acier /Ni/Cu avant traitement thermique

### III.3.4 Traitements thermique

Le traitement thermique est largement utilisé pour former des alliages [16,17]. Pour comprendre l'effet du traitement thermique sur la morphologie électrodéposée de Zn-Cu, les

dépôts des trois bains ont été examinés à l'aide du MEB **Figure III.3.4.1**. Le traitement thermique a modifié de manière significative la morphologie des dépôts. En comparant ces micrographies, on peut observer que les films de Cu-Zn recouvraient complètement les substrats, leurs morphologies étaient similaires, sauf pour le dépôt obtenu du bain n ° 3 [18] (**Figure III.3.4.1(c)**), dans le bain d'oxyde n ° 2. et le chlorure (bain n ° 1), les dépôts deviennent ronds après traitement thermique. Les morphologies obtenues sont similaires à celles obtenues avec d'autres méthodes [19]. Un traitement thermique à 400 ° C permet la diffusion du zinc dans le cuivre pour donner des alliages Cu-Zn



**Figure III.3.4.1 Micrographies MEB l'alliage Cu-Zn obtenue après traitement thermique A partir des trois bains no.1 (a), no.2 (b) and no.3 (c). (d) Photographie du Cu-Zn film**

La morphologie de surface est traditionnellement analysée à l'aide de mesures de rugosité de surface telles que la rugosité moyenne quadratique (RMS), la rugosité moyenne et la rugosité de crête à creux. En résumé, la rugosité de surface  $R_q$  (notée également RMS) et la rugosité moyenne  $R_a$  ont été calculées en utilisant le logiciel standard, les résultats correspondants ont été résumés dans le tableau 2. Une faible rugosité de surface est obtenue à partir du bain n ° 1 (1,19 nm) avec deux autres bains

	Bain no. 1	Bain no. 2	Bain no. 3
$R_q$ (nm)	1.198	2.740	2.253
$R_a$ (nm)	3.751	6.760	5.057

**Tableau III.3.4.2 Dépendance de la rugosité superficielle des couches minces Cu-Zn électro déposées après traitement thermique.**

La **figure III.3.4.3** montre des diagrammes XRD typiques des dépôts obtenus. Trois pics à des valeurs  $2\theta$  de 42, 49 et 72 ° correspondant aux plans (111), (200) et (220) de  $Cu_{0.7}Zn_{0.3}$  ont été observés et comparés à la carte de diffraction de poudre standard du numéro JCPDS. 03-065-9062. Selon la littérature respective, les alliages Cu-Zn riches en cuivre électrodéposés présentent deux phases: les phases  $\alpha$  et  $\beta$  [20]. La phase  $\alpha$  est une solution solide dont la limite de solubilité à l'équilibre est d'environ 35% Zn en Cu avec une structure cubique à faces centrées. La phase  $\beta$  est une phase intermédiaire qui a une composition correspondant à Cu-Zn avec une structure cubique centrée sur le corps

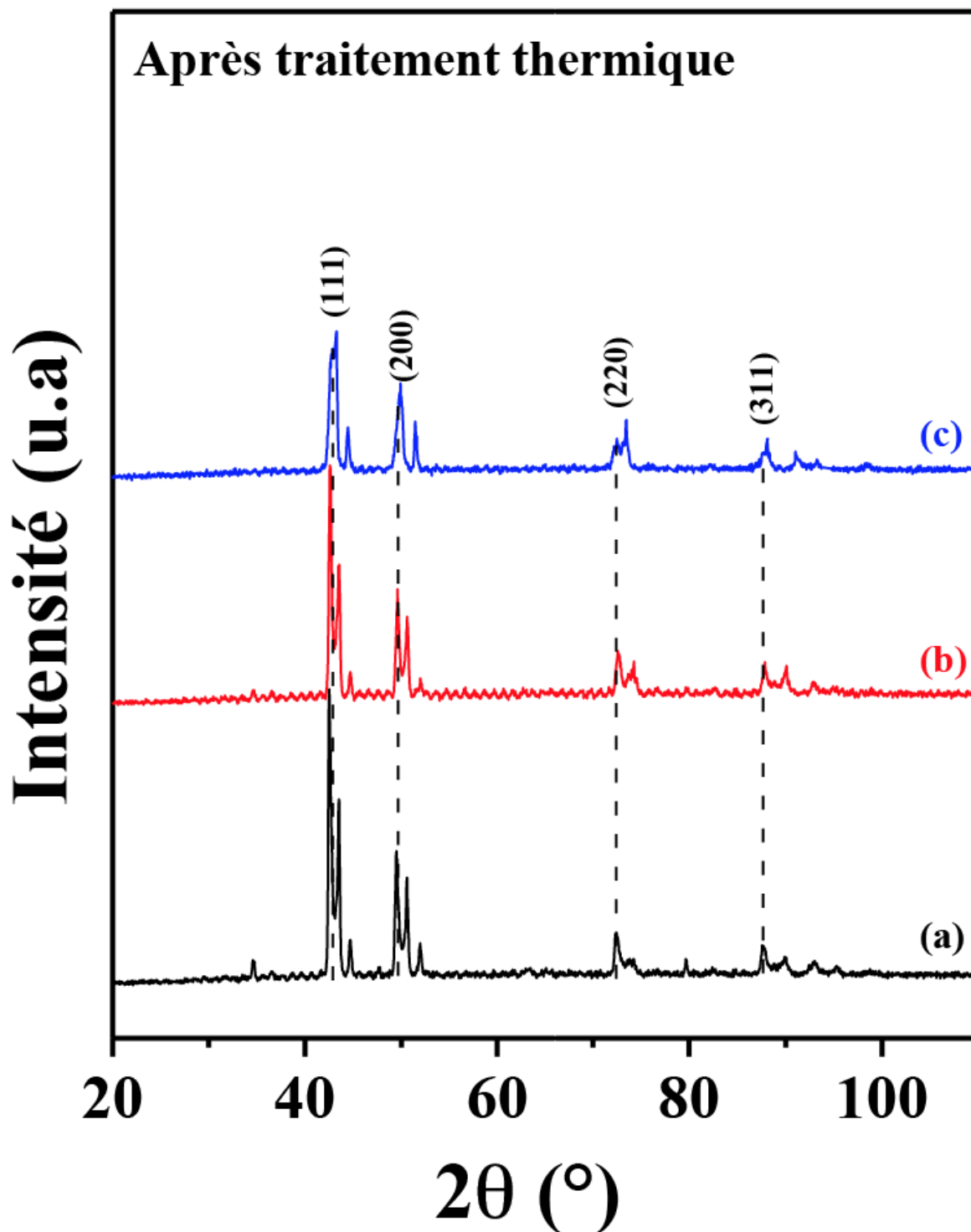


Figure III.3.4.3. Diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage Cu-Zn obtenue à partir des trois bains après traitement thermique

Il est évident à partir de la **Figure III.3.4.1** que les diagrammes DRX des dépôts électrolytiques Cu-Zn diffèrent de ceux du Zn pur et du Cu, ce qui indique que des alliages

cristallins sont également formés après traitement thermique. Une analyse des modèles DRX révèle que l'alliage Cu-Zn présente les pics correspondant à la phase  $\alpha$  [21].

Pour obtenir un alliage adhérent, le traitement thermique à 400 ° C a été réalisé, qui est la température la plus adéquate pour le zinc pour obtenir une couche mince de Cu-Zn. Comme on l'a rapporté, dans les monocristaux, l'activation de la dézincification (évaporation du zinc) a eu lieu entre 400 °C et 500 °C en fonction de l'orientation de phase et cristalline [8].

Il est connu que dans  $\alpha$  laiton la transformation se produit en dessous de 400 ° C et il a été souligné que cette transformation est due à la formation de «short-range-order» [22].

En fait, ce recuit assure la diffusion du zinc dans la matrice de cuivre. Les atomes de zinc sont facilement diffusés car les rayons atomiques du cuivre et du zinc sont approximativement identiques. Ainsi, comme cela est connu, des revêtements d'alliage peuvent être produits à des températures élevées par la diffusion vers l'intérieur du matériau de revêtement: ce sont des revêtements électrodéposés qui sont ensuite interdiffusés par des traitements thermiques [23].

La plupart des atomes de Zn ont été substitués aux atomes de Cu comme nous pouvons l'observer dans les résultats EDS (Tableau 2). Ceci est vrai pour tous les alliages obtenus avec trois bains: les atomes de Zn diffusent dans le Cuivre et laiton.

Ainsi, une diffusion substitutionnelle a eu lieu, qui peut être attribuée au rayon atomique comparable des éléments et à l'existence de lacunes dans les réseaux cristallins du cuivre.

	Avant traitement thermique		Après traitement thermique	
	Zn (%)	Cu (%)	Zn (%)	Cu (%)
<b>Bain no. 1</b>	93	04	21	75
<b>Bain no. 2</b>	88	08	24	71
<b>Bain no. 3</b>	91	07	29	67

**Tableau III.3.4.4 pourcentage du Cu and Zn avant et après traitement thermique d'après l'analyse EDS**

Ceci confirme que le processus d'inter-diffusion est très important dans la formation de phase de l'alliage Cu-Zn électrodéposé. Le phénomène de diffusion a été confirmé par des observations visuelles. En effet, lors du recuit, des changements de couleur du substrat ont été observés: au début du traitement thermique, il y avait des surfaces de substrat en brique rouge puis, après 30min, le substrat virait au jaune et à l'extrémité du substrat devenait jaune, expliqué par la diffusion des atomes de Zn dans le Cu et la formation de l'alliage Cu-Zn. Plus les atomes de Zn diffusent dans Cu, plus la couleur devient jaune pendant le recuit, permettant ainsi la formation de laiton jaune, avec le pourcentage de cuivre et de zinc d'environ 70 et 30%, respectivement.

La taille moyenne des cristallites des particules a été calculée à partir de la largeur maximale à mi-hauteur (FWHM) des pics respectifs en utilisant la relation de Scherrer [24]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où D est la taille des cristallites,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement X ( $\lambda = 0,15406$  nm),  $\beta$  est le FWHM du pic et  $\theta$  est l'angle de diffraction. Les valeurs de la taille des cristallites et de l'espacement d pour les plans (111) sont résumées dans le tableau 3 qui montre que la taille moyenne des cristallites des alliages Cu-Zn a augmenté de 27,14 nm à 45,32 nm, ce résultat étant conforme à la tendance décroissante de FWHM. Il pourrait être lié à une augmentation de la diffusion du zinc dans le cuivre, ce qui conduit à une amélioration de la cristallinité

	<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	<b><math>\beta</math> (°)</b>	<b>D (nm)</b>
<b>Bain no. 1</b>	42.45	0.314	27.14
<b>Bain no. 2</b>	42.56	0.236	35.13
<b>Bain no. 3</b>	42.59	0.157	45.32

**Tableau III.3.4.5 Variations des propriétés physiques des films Zn-Cu**



## Référence III.4

- [1] Schweckandt D.S., del Carmen Aguirre M. *Procedia Mater Sci.* 2015, **8**, 91–100.
- [2] Gomez E., Pollina R., Vallés E. *J Electroanal Chem.* 1995, **386**, 45–56.
- [3] Nasirpour F., Janjan S.M., Peighambari S.M., Hosseini M.G., et al. *J Electroanal Chem.* 2013, **690**, 136–143.
- [4] Bolzán A.E. *Electrochim Acta.* 2013, **113**, 706–718.
- [5] Wang X., Cao L.-A., Yang G., Qu X.-P. *Microelectron Eng.* 2016, **164**, 7–13.
- [6] Kravchenko T.A., Chaika M.Y., Konev D.V., Polyanskii L.N., et al. *Russ J Electrochem.* 2006, **42**, 649–657. doi:10.1134/S1023193506060097.
- [7] Chiang K.T., Wallace T.A., Clark R.K. *Surf Coat Technol.* 1996, **86**, 48–53. doi:10.1016/S0257-8972(96)03028-9.
- [8] Rittermeier A., Miao S., Schröter M.K., Zhang X., et al. *Phys Chem Chem Phys.* 2009, **11**, 8358–8366. doi:10.1039/b908034a.
- [9] Sekar R., Jagadesh K.K., Ramesh Babu G.N.K. *Surf Eng.* 2015, **31**, 433–438. doi:10.1179/1743294414Y.0000000400.
- [10] S.M.Z. F.Y. Ge, Y. Zhang, S.B. Wang, K. Xu, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao. 16 (1995) 87
- [11] Yan H., Downes J., Boden P.J., Harris S.J. *J Electrochem Soc.* 1996, **143**, 1577. doi:10.1149/1.1836682.
- [12] Xu M., Ivey D.G., Qu W., Xie Z. *J Power Sources.* 2015, **274**, 1249–1253.
- [13] Xie X., Zou X., Lu X., Lu C., et al. *Appl Surf Sci.* 2016, **385**, 481–489.
- [14] Liu Z., El Abedin S.Z., Endres F. *Electrochim Acta.* 2013, **89**, 635–643.
- [15] Gómez E., Vallés E. *J Electroanal Chem.* 1995, **397**, 177–184. doi:10.1016/0022-0728(95)04195-7.
- [16] Wang D.L., Wu Y.Q., Zhong X.Y., Zhang W.Q., et al. *Russ J Electrochem.* 2009, **45**, 291–295. doi:10.1134/S1023193509030082.
- [17] Wang Y., Ma J., Liu P., Chen Y., et al. *Mater Lett.* 2012, **77**, 13–16.
- [18] N. Haberkorn, M. Ahlers, F.C. Lovey, Tuning of the martensitic transformation

temperature in Cu–Zn thin films by control of zinc vapor pressure during annealing, *Scr. Mater.* 61 (2009) 821–824.

[19] LiH., YuS. *J Alloys Compd.* 2017, **691**, 195–205. doi:10.1016/j.jallcom.2016.08.272.

[20] De VreeseP., SkoczylasA., MatthijsE., FransaerJ., et al. *Electrochim Acta.* 2013, **108**, 788–794.

[20] HansenM., u. K. Anderko. *Constitution of binary alloys.* 2<sup>nd</sup> edition. Genium Pub Corp., 1988.

[21] YurdalK., Karahanİ.H. *Acta Phys Pol A.* 2017, **132**, 1091–1094. doi:10.12693/APhysPolA.132.1091.

[22] SchüleW., LangE., DonnerD., PenkuhnH. *Radiat Eff.* 1970, **2**, 151–163. doi:10.1080/00337577008243048.

[23] SequeiraC.A.C., NunesC.M.G.S. *Surf Eng.* 1987, **3**, 161–167. doi:10.1179/sur.1987.3.2.161.

[24] CullityB.D. *Elements of X-ray Diffraction.* Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.

## IV.1 Corrosion

### IV.1.1 Immersion

L'étude consiste à faire une comparaison entre des échantillons avec des dépôts de Ni-Cu-Zn, dans milieu corrosif de NaCl 0.1M

On introduit dans un bécher qui contient 600ml NaCl 0.1M, a une température de 25°C, les échantillons, chaque échantillon préparé a été pesé, et sa masse a été notée. En agitant pendant 5 heures,

L'échantillon a été ensuite retiré, puis rincer à l'eau, les produits de corrosion ont été éliminés de la surface du métal, après séchage, l'échantillon à été repesé et sa masse à été notée a nouveau. On observe l'apparition de coloration au niveau des échantillons et une petite corrosion manifesté par un léger décollage de la couche externe

Les principaux résultats sont regroupés dans le **Tableau IV.1.1**

	$\Delta m$ (g)	$V = g/cm^2$	Observations
ZnCl <sub>2</sub>	0.0127	0.0011	Corrodé sur la surface et sur l'extrémité
ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	Pas de changement	-	Pas de corrosion
ZnO	0.0133	0.0006	Corrodé sur l'extrémité

**Tableau IV.1.1 Observation après la corrosion**

### IV.1.2 Corrosion a l'armoire humide

L'étude consiste à faire une comparaison entre une pièce en laiton obtenue dans notre travaille avec la dépostions de l'alliage Cu-Zn et une pièce en laiton métallurgique fournit par l'unité l'AMC les deux échenillant on été mis dans l'armoire humide.

\* Pièce en laiton obtenue avec la dépostions de l'alliage Cu-Zn

\* Pièce en laiton métallurgique fournit par l'unité

Dans cette partie nous réalisons une étude comparative de tenue à la corrosion dans l'armoire humide d'échantillon laitonné au laboratoire, et celui de l'AMC (pièce massive de laiton). Les résultats obtenus sont représentés dans le **Tableau IV.1.2:**

Pièces	Resistance à la corrosion						
	Temps D'exposition Dans L'armoire humide (h)						
	24	48	72	96	120	144	168
Laiton obtenu au laboratoire	0	0	0	0	0	0	0
Laiton massive de l'AMC	0	0	0	0	1	1	1

**Tableau IV.1.2: Etude comparative des pièces dans l'armoire humide**

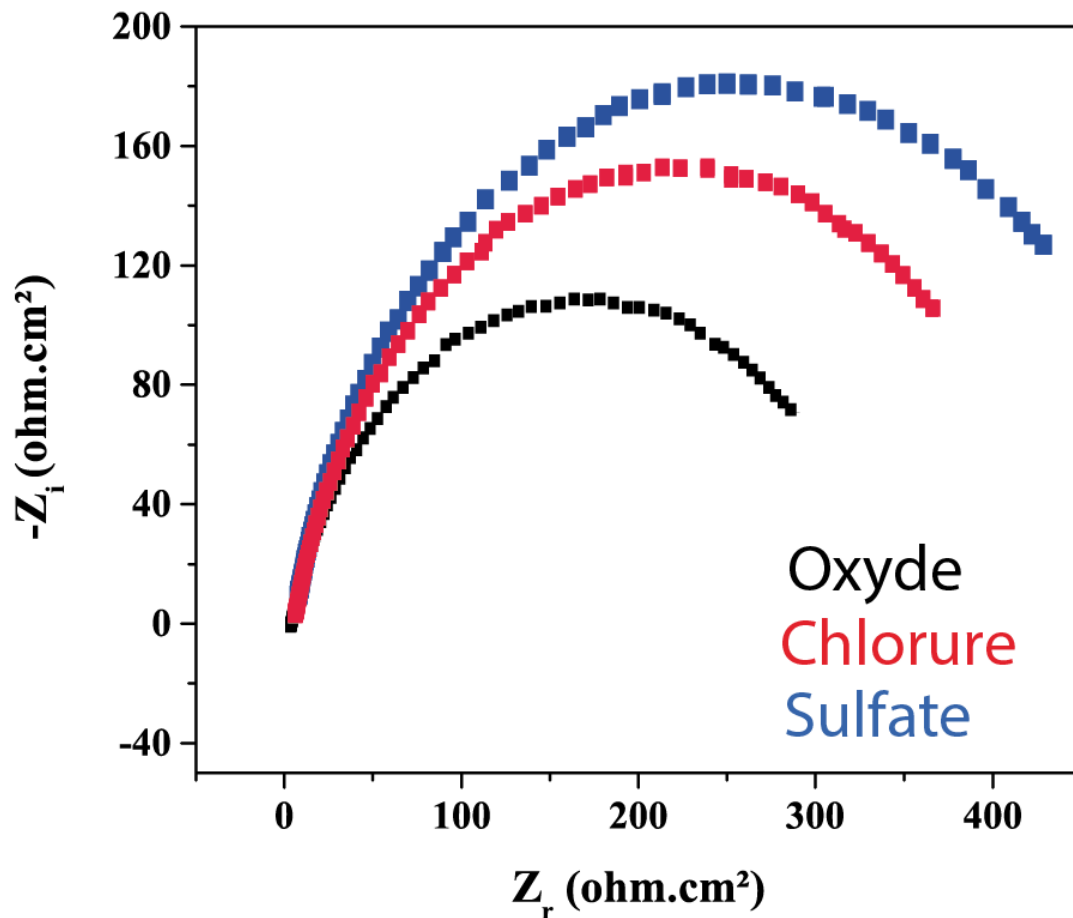
Dans ce test on expose les échantillons à une humidité relative entre 95 et 100% et une température de 40 à 50 °C. Les observations sont notés après chaque 24h. l'évaluation de l'aspect et la présence de piqures, taches ou fissures. L'échelle d'évaluation varie de 0 à 3, jusqu'à 2 l'attaque des pièces est acceptable mais à des valeurs supérieures à 2, la qualité du dépôt est inacceptable.

#### IV.1.3 Etude des propriétés anticorrosives des dépôts par spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique puissante, non destructive, et instructive [1], pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques. Ainsi elle est largement répandue dans différents champs de recherche tels que la corrosion [2-3],

Afin d'étudier la stabilité des dépôts électrolytiques dans une solution de 0.1M de NaCl, nous avons utilisé la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) qui est employée pour étudier les processus correspondants qui se produisent à l'interface électrode/électrolyte et à la surface de l'électrode [4]. Et aussi pour détailler les mécanismes intervenant dans le processus de corrosion car il ne perturbe pas la structure de la double couche à l'interface électrode/électrolyte [5].

Les diagrammes d'impédance électrochimique de Nyquist pour les électrodépôts ont été réalisées à une température de 25 °C, avec une gamme de fréquence de 100 KHz jusqu'à 10 mHz et une amplitude de 10 mV sont représentés dans **figure IV.1.3**



**Figure IV.1.3** Courbes de polarisation potentiodynamique et diagrammes de Nyquist

Les diagrammes d'impédance ont presque la même forme pour les trois films déposés. Chaque courbe est composée d'un demi-cercle déformé observée dans la région des hautes à moyennes fréquences résultant de la combinaison parallèle de résistance transfert de charge et de capacité de la double couche et pouvant être modélisée par le circuit équivalent de *Randles* (RC).

Le demi-cercle observée dans la région des hautes à moyennes fréquences peut être utilisé comme critère de protection anticorrosive car il englobe les différentes résistances associées à un métal revêtu : résistance propre du film, résistance de transfert de charge aux différentes interfaces ainsi que les résistances à la diffusion des espèces.

L'analyse des résultats obtenus indiquent clairement que les demi-cercles des films obtenus en milieu sulfate sont supérieures à ceux obtenus en milieu chlorure et en milieu oxyde, donc les films obtenus en milieu sulfate résisteraient mieux à la corrosion que ceux issus en milieu chlorure et en milieu oxyde, avec des vitesses et de taux de corrosion

moindres, et des capacités faradiques supérieures. Cette supériorité constatée peut s'expliquer par la nature de l'électrolyte

Des essais complémentaires sont nécessaires pour avoir une meilleure compréhension du mode de protection anticorrosion des films élaborés.

**IV.2 Etude technico économique**

Dance cette partie on réalise une évaluation du cout de la technique utilisant les trois électrolytes de zingage puis une petite comparaison avec un électrolyte cyanuré d'un brevet américain [6] utilisé dans l'industrie.

**IV.2.1 Cout des produits chimiques**

Composition de l'électrolyte	Prix des produits (1kg) DA
CuSO <sub>4</sub> . 5H <sub>2</sub> O 250g/l	4700
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50g/l	3000
NiSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O 300g/l	35000
NiCl <sub>2</sub> 60g/l	65200
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 45g/l	4000
KCl 200g/l	3600
ZnCl <sub>2</sub> 70g/l	7500
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 25g/	4000
ZnO 10g/l	6000
NaOH 100g/l	3000
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4 g/l	9000
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 5 g/l	4000
ZnSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O 450 g/l	5000
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 30 g/l	8000
KCN 50g/l	130000
CuCN 17g/l	27000
ZnCN 26g/l	19000
NaOH 35g/l	3000

**Tableau IV.2 Représentation des prix des produits chimiques utilisés**

**Traitement thermique =150 DA**

Polissage; =200 DA

**IV.2.2 Cout de l'opération avec le zingage au chlorure**

Electrolyte de nickelage = 14592 DA(83.18%)

Electrolyte de cuivrage = 1255 DA (7.15%)

Electrolyte de zingage =1 345 DA (7.66%)

Traitement thermique : =150 DA (0.85%)

Polissage= 200 DA(1.14%)

**Totale =17 542DA(100%)**

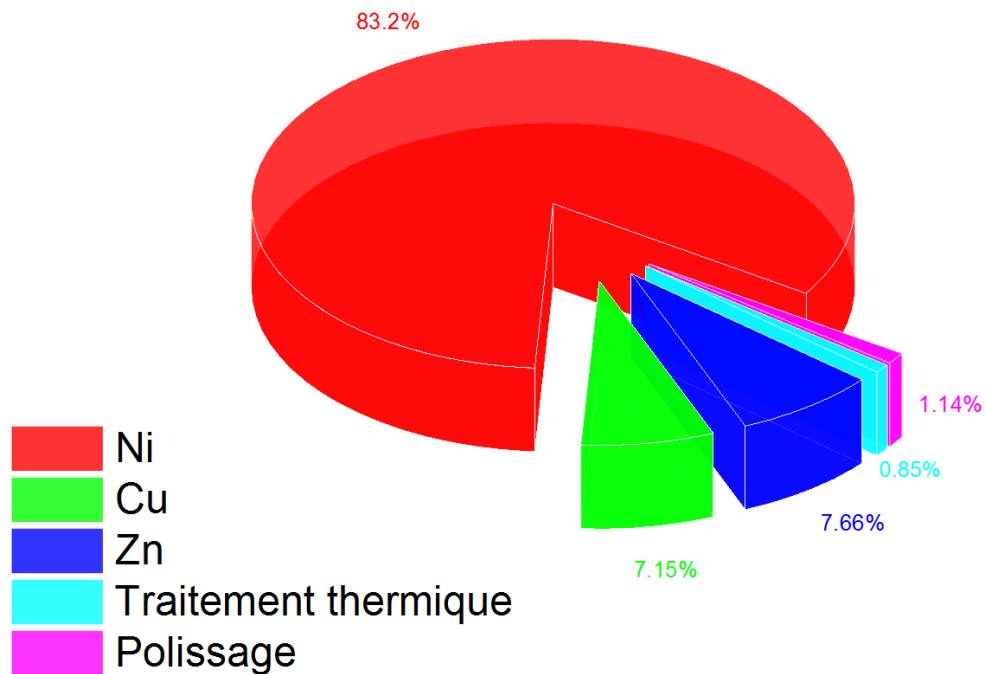


Figure IV.2.1 schéma représentatif du Cout de l'opération avec le zingage au chlorure

**IV.2.3 Cout de l'opération avec le zingage a l'oxyde de zinc**

Electrolyte de nickelage = 14592 DA (88.13%)

Electrolyte de cuivrage = 1 255 DA (7.57%)

Electrolyte de zingage = 360 (2.17%)

Traitement thermique :=150 DA (0.9%)

Polissage= 200 DA(0.9%)

Totale = 16 557DA (100%)

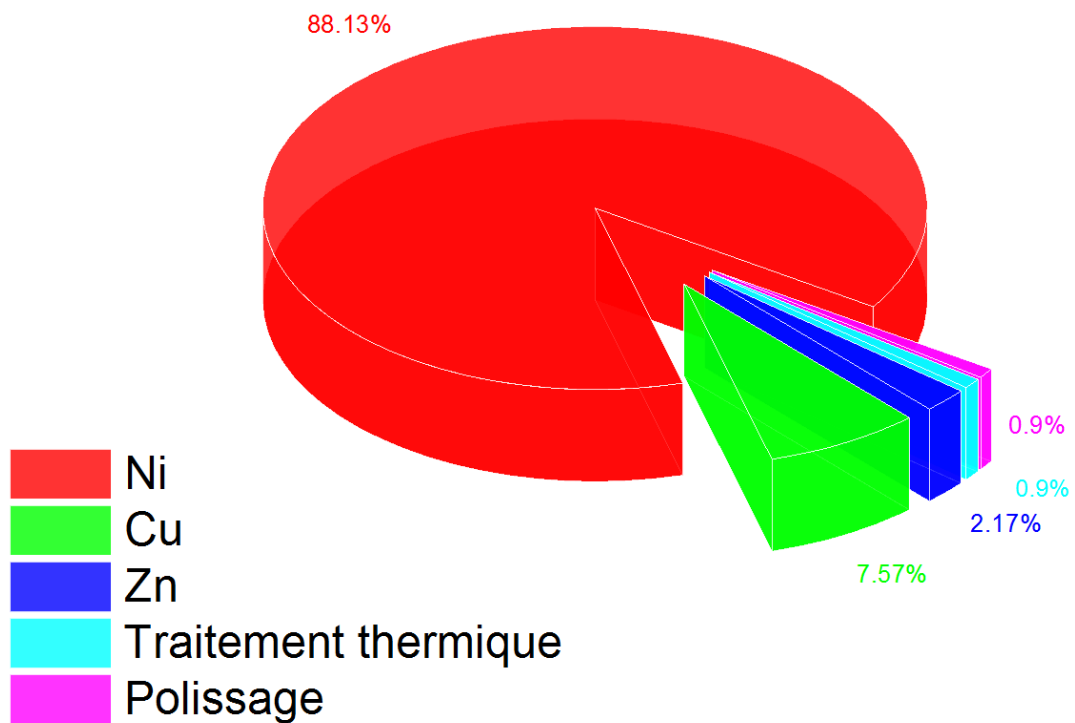


Figure IV.2.2 schéma représentatif du Cout de l'opération avec le zingage a l'oxyde de zinc

IV.2.4 Cout de l'opération avec le zingage aux sulfates

Electrolyte de nickelage = 14592 DA (77.85%)

Electrolyte de cuivrage = 1 255 DA (6.69%)

Electrolyte de zingage =2 546 DA (13.58%)

Traitement thermique : =150 DA (0.8%)

Polissage= 200 DA(1.06%)

Totale = 18 743DA (100%)



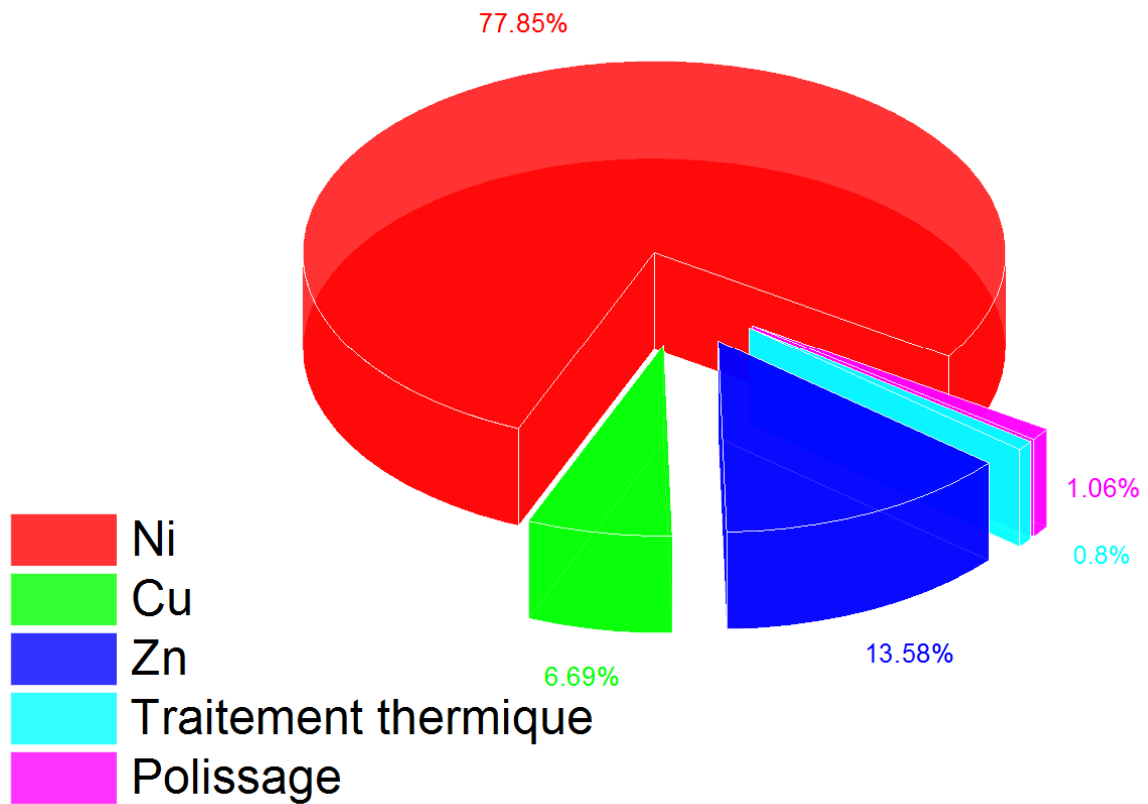


Figure IV.2.3 schéma représentatif du Cout de l'opération avec le zingage au sulfate de zinc

IV.2.5 Cout de l'opération avec l'électrolyte cyanuré

Electrolyte de nickelage = 14592 DA (49.11%)

Electrolyte de cyanure =7558 DA x 2 (taxe écologique) (50.88%)

Totale =29708DA

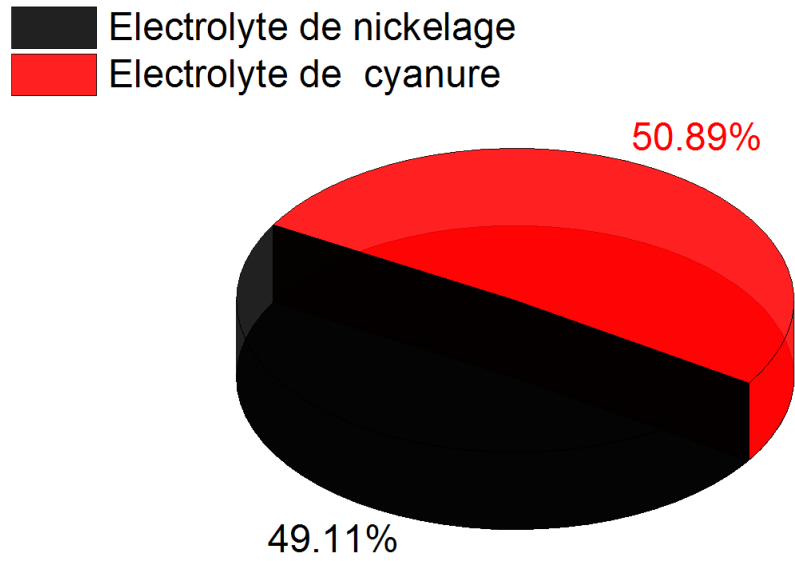


Figure IV.2.4 schéma représentatif du Cout de l'opération avec l'électrolyte cyanuré

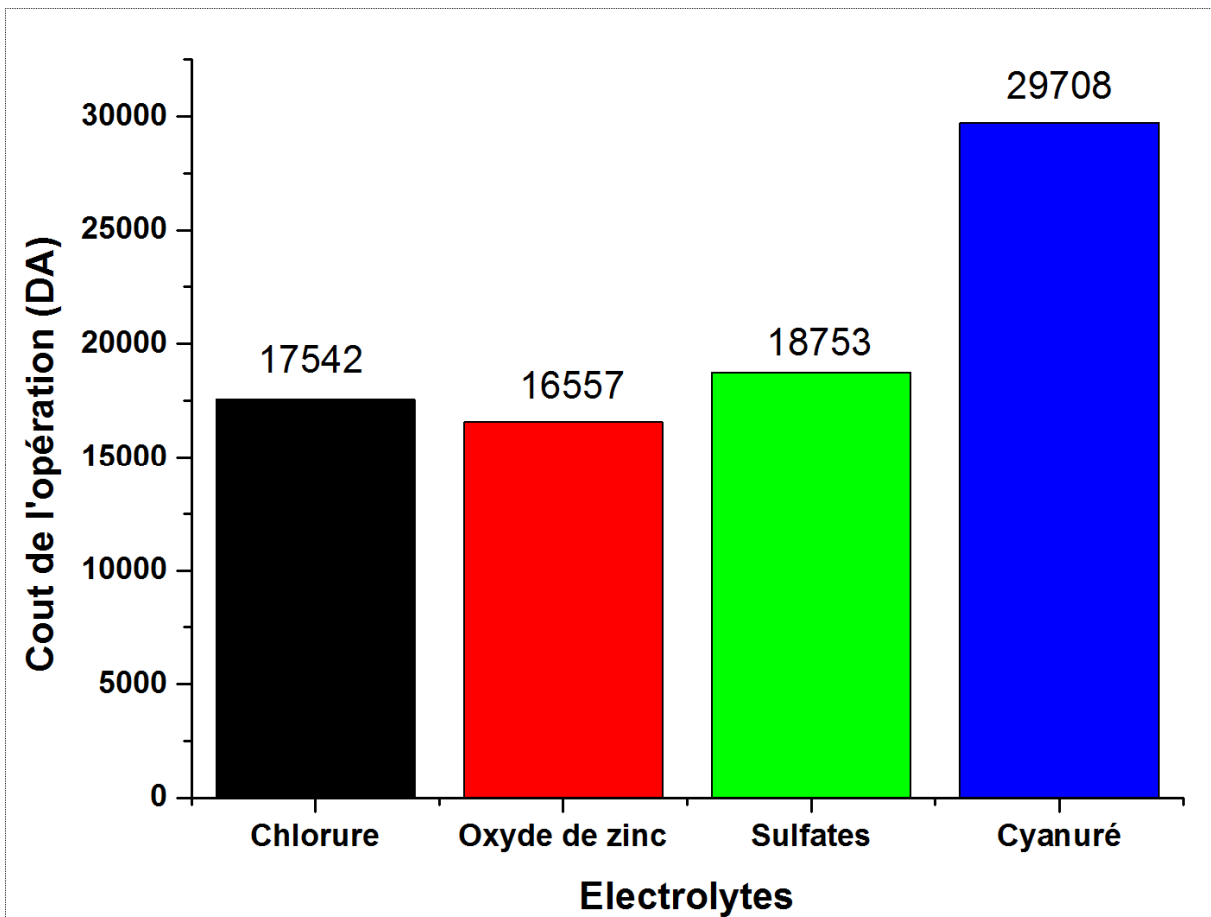


Figure IV.2.5 schéma représentatif de la différence du cout des quatre procédés

## IV.2.6 Calcule de l'énergie

**Nickel : 3A/dm<sup>2</sup>**

$$Q = i \cdot t = Q = 0,6 \cdot (6 \cdot 60) = 216 \text{ C}$$

$$E = Q \cdot U = E = 216 \cdot 2 = 432 \text{ J} = 0,12 \text{ Wh} \quad \mathbf{E = 0,12 \text{ Wh}}$$

**Cuivre : 4A/dm<sup>2</sup>**

$$Q = i \cdot t = Q = 0,45 \cdot (11 \cdot 60) = 528 \text{ C}$$

$$E = Q \cdot U = E = 528 \cdot 1 = 528 \text{ J} = 0,14 \text{ Wh} \quad \mathbf{E = 0,14 \text{ Wh}}$$

**Zinc : 2A/dm<sup>2</sup>**

$$Q = i \cdot t = Q = 0,4 \cdot (3 \cdot 60) = 72 \text{ C}$$

$$E = Q \cdot U = E = 72 \cdot 0,5 = 36 \text{ J} = 0,01 \text{ Wh} \quad \mathbf{E = 0,01 \text{ Wh}}$$

**Cuivre-Zinc cyanuré**

$$Q = i \cdot t = Q = 0,8 \cdot (5 \cdot 60) = 240 \text{ C}$$

$$E = Q \cdot U = E = 240 \cdot 1,3 = 312 \text{ J} = 0,086 \text{ Wh} \quad \mathbf{E = 0,086 \text{ Wh}}$$

**KWh=5 DA**

## IV.2.7 Conclusion

Cette petite étude technico-économique nous a permis de tirer des conclusions intéressantes

- Le cout du procédé utilisant les cyanure est très élevés par rapport a cette technique non-cyanuré qui est un avantage économique direct pour cette nouvelle méthode d'obtention du laiton.
- Cette technique a un avantage vue ca simplicité utilisant des électrolytes simple par contre le procédé cyanuré c'est une co-déposition ce qui implique un traitement des bain en fonction du temps plus compliqué donc plus couteux.
- On peut remarquer facilement le cout élevé de la sous couche du nickel c'est pour cela que en premier lieu on a essayé de déposer le cuivre directement sur acier mais vue la difficulté du procédé, on n'a pas eu le chois que d'utiliser le nickel, que d'ailleurs son rôle est très important, mais si on arrive a l'avenir à éliminer la sou-couche de nickel on gagnera énormément en couts.

Si on compare les trois électrolytes de zingage utilisés on peut constater que la différence est minime, et constate que l'électrolyte à l'oxyde de zinc est le moins couteux mais d'autres paramètres pouvant influencer le rapport qualité prix comme par exemple la qualité du dépôt la résistance à la corrosion .... Etc.

**IV. 3 Reference**

- [1] E. Barsoukov, JR. Macdonald, ‘‘Impedance spectroscopy, theory, experiment, and applications’’, *2nd ed. New York; John Wiley & Sons, Inc.* (2005).
- [2] N. Priyantha, P. Jayaweera, DD. Macdonald, A. Sun, *J ElectroanalChem*, 572 (2004) 409.
- [3] CF. Dong, HB. Xue, XG. Li, HB. Qi, YF. Cheng, *ElectrochimicaActa*, 54 (2009) 4223.
- [4] E. Navarro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 226 (2005) 179.
- [5] R. Solmaz, G. Kardas, *ElectrochimicaActa* 54 (2009) 3726.
- [6] R. Solmaz, G. Kardas, *ElectrochimicaActa* 54 (2009) 3726 [1]METHOD AND ELECTROLYTE FOR ELECTROPLATING BRASS John A. Lisowski and Frank B. Lisowski, Detroit, and Leonard E. Lisowski, Newport, Mich., assignors to Natural Products Company, Newport, Mich., a co partnership No Drawing. Filed Mar. 21, 1966, Ser. No. 535,671 Int. C. C23b 5/32; C22d 1/26 U.S. C. 204-44 9 Claims. **patent/US3440152**

## **Conclusion générale**

Les alliages de Cu-Zn ont été synthétisés en utilisant un dépôt électrochimique simple et économique dans des conditions optimales, en respectant l'environnement.

Tout d'abord nous avons étudié la cinétique des dépôts et leurs potentiels de dépositions et leurs comportements électrochimiques.

- Tout d'abord, le dépôt de Ni sur une plaque d'acier en, un pic d'oxydation apparaît lors du retour à 0,5 V, ce qui est lié à la dissolution du nickel métallique formé au cours du balayage vers l'avant.

- ensuite l'électrodéposition du cuivre a été réalisée sur un substrat d'acier modifié par une couche de Ni, le dépôt de Cu commence vers -0.30 V. En analysant le processus de dissolution du Cu, des pics anodiques (0.6 et 0.7 V) ont été associés au Cuivre pur dans le film, puisque les potentiels de ces pics sont dans la région de dissolution de cuivre, aussi deux croisements observés entre les balayages positifs et négatifs sont caractéristiques du processus de nucléation: le premier à -0,22V et le second à + 0,15V.

- et pour l'électrodéposition du zinc Les voltamogrammes ont été scannés directement sur le substrat de la plaque d'acier modifiée par une couche de Ni/Cu, les dépôts de zinc commencent vers -1.3V(ZnCl<sub>2</sub>), -0.7V(ZnO), -0.5V(ZnSO<sub>4</sub>) ; en analysant le processus de dissolution du zinc, des pics anodiques -0.6V (ZnCl<sub>2</sub>), -0.2V (ZnO), 0.2V (ZnSO<sub>4</sub>) peut être associé au zinc pur dans le film, puisque les potentiels de ce pic est dans la région de dissolution de zinc

Il est possible de déposer des dépôts de Cu, Zn et Cu-Zn à partir d'un liquide ionique sans utiliser d'électrolytes cyanurés. Les alliages Cu-Zn ont été déposés sur des substrats en acier doux en deux étapes suivies d'un traitement thermique.

En premier lieu des couches de Cu ont été déposées sur une sous couche de Ni puis des couches de Zn, en utilisant différents bains de zinc concentrés. La sous couche de Ni est employée dans le but de servir de barrière de diffusion, tandis que les électrodépôts de Cu et de Zn sont obtenus séparément à partir de deux électrolytes simples acides aux sulfates et aux chlorures.

Nous avons réalisés des tests de déposition du cuivre directement sur de l'acier. Les résultats obtenus de l'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn sur un substrat d'acier, traité

préalablement **cathodiquement** sont satisfaisants, vue la difficulté à empêcher la formation d'oxydes sur l'acier

Nous avons déterminé le meilleur rapport des épaisseurs du cuivre et du zinc, qui déterminera le temps de l'électrolyse et on a pu regrouper tout les paramètres influant les trois couche électrodéposé Ni-Cu-Zn.

Le traitement thermique à 400 ° C a été utilisé pour permettre la diffusion du zinc dans le cuivre pour obtenir l'alliage.

Le traitement thermique a significativement modifié la morphologie des dépôts. Les revêtements produits à partir de ces bains présentaient un bon aspect visuel et un alliage adhérent, avec un pourcentage de cuivre et de zinc d'environ 70 et 30%, respectivement. De plus, il y avait une différence de brillance entre les revêtements obtenus, ce qui concordait avec les tailles de grains de ces couches.

Les revêtements produits à partir du bain 1 (chlorures) étaient brillants et présentaient des teneurs en cuivre plus élevées que les revêtements obtenus à partir des bains 2 (oxydes) et 3 (sulfates). Ceci est dû aux compositions du bain utilisées pour le dépôt de zinc.

Les dépôts obtenus qui on montré une très bonne résistance a la corrasion c'est ceux a partir des bains de sulfates.

L'étude technico économique a montré un avantage économique direct, et que system on utilise est meilleur que le système utilisant les cyanure plus la simplicité du procédés par rapport au cyanure.

## Abstract

Substitution of cyanide in electroplating is a current challenge. We present an alternative method aiming to reduce the toxicity and the cost of electroplating of Cu-Zn alloy (usually prepared from cyanide baths) while maintaining the decorative qualities and anticorrosive properties of the coating. For this purpose, Cu-Zn alloys were obtained in two steps from non-cyanide electrolytes. First, a copper layer electrodeposited onto a nickel under-layer, followed by a thin layer of zinc from three different simple non-cyanide zinc baths. The Zn/Cu/Ni sandwich system was then subjected to heat treatment at a temperature of 400°C, to ensure the diffusion of zinc into the copper layer to give the desired Cu-Zn alloy structure. The synthesized films were characterized by using X-ray diffraction XRD, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). XRD demonstrated that the electrodeposited films are crystalline and present the Cu<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub> phase with preferential (111) orientation. An analysis of XRD patterns revealed that after heat treatment, the Cu-Zn alloys were composed of a predominating  $\alpha$ -phase structure. The morphology and composition of the coatings depends on the zinc plating bath type. After annealing, well defined pseudo-spherical Cu-Zn grains were formed covering the entire substrate surface. The EDS analysis indicated the formation of Cu<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub> brass alloys. The results showed the feasibility of this low-cost new route for the preparation of good quality Cu-Zn alloys from cyanide-free electrolytes.

**Keywords:** electrodeposition, Cu-Zn alloy, brass, non-cyanide bath, heat treatment

## Résumé

La substitution du cyanure par la galvanoplastie est un défi actuel. Nous présentons une méthode alternative visant à réduire la toxicité et l'électrodéposition de l'alliage Cu-Zn (généralement préparé à partir de bains de cyanure) tout en conservant les qualités décoratives et les propriétés anticorrosives du revêtement. A cet effet, les alliages Cu-Zn ont été obtenus en deux étapes à partir d'électrolytes non cyanurés. D'abord, une couche de cuivre déposée par électrolyse sur une sous-couche de nickel, suivie d'une fine couche de zinc provenant de trois bains de zinc non cyanurés simples différents. Le système sandwich Zn / Cu / Ni a ensuite été soumis à un traitement thermique à une température de 400 ° C, pour assurer la diffusion du zinc dans la couche de cuivre pour donner la structure d'alliage Cu-Zn désirée. La diffraction des rayons X XRD, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie à rayons X à énergie dispersive (EDS). La DRX a démontré que les films électrodéposés sont cristallins et présents dans la phase Cu<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub> avec une orientation préférentielle (111). Une analyse des modèles DRX a révélé qu'après traitement thermique, les alliages Cu-Zn étaient composés d'une structure prédominante en phase  $\alpha$ . La morphologie et la composition des revêtements dépendent du type de bain de galvanisation. Après le recuit, des grains de Cu-Zn pseudo-sphériques bien définis ont été formés et couvrent toute la surface du substrat. L'analyse EDS a indiqué la formation d'alliages de laiton Cu<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub>. Cu-Zn alliages d'électrolytes sans cyanure. Les résultats ont montré la faisabilité de cette nouvelle route à faible coût pour la préparation de bonne qualité.

**Mots-clés:** électrodéposition, alliage Cu-Zn, laiton, bain non cyanuré, traitement thermique

## ملخص

إن إحلال السيانيد في الطلاء الكهربائي يمثل تحديًا حاليًا. نقدم طريقة بديلة تهدف إلى تقليل السمية والطلاء بالكهرباء من سبيكة Cu-Zn عادة ما يتم تحضيرها من حمامات السيانيد) مع الحفاظ على الصفات الزخرفية والخصائص المضادة للتآكل للطلاء. ولهذا الغرض، تم الحصول على سبائك Cu-Zn على خطوتين من إلكتروليات غير السيانيد. أولاً، يتم ترسيب طبقة نحاسية على طبقة نيكل تحت طبقة، متبوعة بطبقة رقيقة من الزنك من ثلاثة حمامات بسيطة مختلفة من الزنك غير السيانيد. ثم تعرض نظام ساندويتش Zn / Cu / Ni للمعالجة الحرارية عند درجة حرارة 400 درجة مئوية، لضمان نشر الزنك في الطبقة النحاسية لإعطاء بنية سبيكة Cu - Zn المرغوبة. حيود الأشعة السينية XRD، مسح المجهر الإلكتروني والطاقة الطيفية للأشعة السينية (EDS) أظهرت أن الأقطاب الكهربائية هي عبارة عن أفلام بلورية وموجودة في المرحلة Cu<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub> مع اتجاه تفضيلي (111). وكشف تحليل أنماط XRD أنه بعد المعالجة الحرارية، تكونت سبائك Cu-Zn من بنية طور  $\alpha$ -phase يعتمد الشكل والتكوين للطلاء على نوع حمام الطلاء بالزنك. بعد التلدين، تم تشكيل حبيبات Cu-Zn زائفة-كروية محددة بشكل جيد تغطي سطح الركيزة بالكامل. وأشار تحليل EDS لتشكيل سبائك النحاس Cu<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub> خلاص Cu-Zn من إلكتروليات خالية من السيانيد. أظهرت النتائج جدوى هذا الطريق الجديد منخفض التكلفة لإعداد نوعية جيدة.

**الكلمات المفتاحية:** التفريغ الكهربائي، سبائك النحاس والزنك، النحاس، حمام غير السيانيد، المعالجة الحرارية