



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE : MASTER

Filière : Chimie
Option : Analyse et contrôle

THÈME :
**Influence de la composition du bain et de
potentiel de déposition sur les propriétés des
électrodépôts des alliages Fe-Ni**

Préparé par :

RIM SAIDOUNE
ZAKIA BENGUELLIL

Soutenu le : 01 /07/2017

Devant le jury :

Président : A. Khaldi	M.A.A	Université de Bordj Bou Arreridj
Rapporteur : Y. Messaoudi	M.C.B	Université de Bordj Bou Arreridj
Rapporteur : M.R. Khelladi	M.C.A	Université de Bordj Bou Arreridj
Examineur : D.E. Hamza	M.A.A	Université de Sétif 1

Remerciements

Nous remercions tout d'abord le Bon DIEU « ALLAH » notre Créateur de nous avoir donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

Ce travail a été effectué à l'Université Bordj Bou Arreridj sous la direction de Monsieur le Docteur Y. Messaoudi et Monsieur M.R. Khelladi.

Notre grand respect et Notre gratitude vont au premier lieu au Dr. Y. Messaoudi pour ses conseils précieux, sa générosité, son suivi et l'aide qu'il nous a apporté tout au long de la réalisation de ce travail.

Nous remercions les membres du jury, pour avoir accepté de juger ce travail

Merci bien évidemment à nous amies, qui ont toujours su nos encourager dans les moments difficiles, et notamment en fin de parcours !

Merci à vous tous

Dédicace

J'ai le grand honneur de dédier ce travail à :

Mes très chers parents Ahmed et Aldjia.

Mes chers frères et sœurs:

Ali, Walid, Fadila et ces enfants, Dalila et ces enfants, Fatima et Chaïma.

A mes meilleurs amis Wafa, Ratiba et Halim.

Toute ma famille.

Touts mes amis sans exception,

Et spécialement à Fati, Chaima, Nadjat, Fahima, Nesrine, Nawel et Zakia

Toute la promotion master 2 analyse et contrôles.

*Et tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce
mémoire.*

RJM

DEDICACE

*En premier lieu, JE remercie ALLAH, le Tout-puissant J'avoir
Donné le courage et la patience ce travail Durant toute cette
année*

Je dédie ce travail à :

A mon très chère père : «ABBES »

A ma très chère mère : «MEBARKA»

Pour vous

A mes frères: fateh, Alhachmi

A ma sœur : Soumia,

A mon mari : Ahmed et toute la famille Behlouli

A mes amies surtout : Naima, Hakima, Rim, Samira, Salma

Toute Ma Famille

ZAKIA

Abréviations et Symboles

PVD : Dépôts physiques en phase vapeur

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

GMR : Magnétorésistance géante

ET : Electrode de travail

ER : Electrode de référence

ECS : Electrode au calomel saturé

EC : Contre électrode

VC : Voltampérométrie cyclique

RC : Rendement en courant

AFM: Microscope à force atomique

RMS: Root Mean Square

E : Potentiel (V)

E⁰ : Potentiel standard (V)

F : Constante de Faraday, (96500 C/mol)

R : Constante des gaz parfaits, (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹)

T : Température (°C)

n : Nombre d'électrons

C_{Ox} : Concentrations des espèces Ox (mol/l)

C_{Réd} : Concentrations des espèces Réd (mol/l)

N_{A_i} : Nombre de moles des substances électroactives

Q : Charge électrique totale transférée (C/cm²)

η : Surtension (V)

α_a : Coefficients de transfert de charge à l'anode

α_c : Coefficients de transfert de charge à la cathode

Mⁿ⁺ : Ion métallique

I_{pa} : Courant de pic anodique (mA/cm^2)

I_{pc} : Courant de pic cathodique (mA/cm^2)

E_{pa} : Potentiel de pic anodique (mV/ECS)

E_{pc} : Potentiel de pic cathodique (mV/ECS)

Q_{anod} : Quantité d'électricité anodique (C/cm^2)

Q_{cath} : Quantité d'électricité cathodique (C/cm^2)

i : Densité du courant appliquée (A/cm^2)

D : Coefficient de diffusion (cm^2/s)

C : Concentration (mol/cm^3)

t : Temps (s)

v_b : Vitesse de balayage (mV/s)

ρ : Masse volumique (g/l)

M : Masse atomique (g/mol)

R_m : Rugosité moyenne (nm)

Table des matières

Abréviations.....	I
Liste des figures.....	III
Liste des tableaux.....	V
Introduction générale	1
Chapitre I: Revue bibliographique.....	3
I.1 Notions générales sur l'électrodéposition	3
I.1. 1.Mécanismes d'électrodéposition.....	3
I.1.2 Concept électrochimique.....	5
I.1.2.1 Electrolyse	5
I.1.2.2 Cinétique électrochimique.....	5
I.2 Mécanismes de nucléation électrochimique	6
I.2.1 Nucléation.....	6
I.2.2 La croissance.....	10
I.3 Electrodeposition des alliages.....	11
I.3.1 Thermodynamique de l'électrodéposition des alliages.....	12
I.4 Revue bibliographique sur l'alliage de Fe-Ni.....	14
I.4.1 Historique	14
I.4.2 Généralités sur l'alliage de Fe Ni.....	15
I.4.3 Les principales caractéristiques du fer et du nickel	16
I.4. 4 Les applications d'alliage Fe-Ni.....	16
Chapitre II : Techniques expérimentales	
II.1 dispositif expérimentale	18
II.1.1 Cellule électrochimique	18
II.1.2 Les électrodes	18
II.1.3 Solutions électrolytique	19
II.2.Méthodes experimentales.....	20
II.2.1Méthodes d'élaborations.....	20
II.2.1.1 Voltammétrie cyclique (VC)	20
II.2.1.2 Rendement en courant (R_C)	21
II.2.1.3 Chronoampérométrie(CA)	22
II.3 Caractérisation ex-situ des dépôts	22

II.3.1 Analyses morphologique par Microscopie à force atomique (AFM).....	22
II.3.2 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX).....	26

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Conditions d'élaboration des dépôts.....	28
III.2 Caractérisation électrochimique des dépôts Fe-Ni.....	28
III.2.1 Voltammétrie cyclique.....	28
III.2.1.1 Influence de la vitesse de balayage.....	31
III.2.1.2 Effet de la borne cathodique.....	33
III.2.1.3 Effet de composition des bains.....	34
III.2.1.4 Rendement en courant.....	34
III.2.2 Chronoampérométrie.....	36
III.2.3 Mécanisme de nucléation et croissance.....	37
III.3 Caractérisation des dépôts.....	40
III.3.1 Caractérisation morphologique (AFM).....	40
III.3.2 Caractérisation structurale des dépôts (DRX)	43
Conclusion générale.....	45
Références	

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Revue bibliographique

Figure I.1 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique

Figure I.2 : Variation de la vitesse de réaction électrochimique (transfert simple) avec la surtension d'électrode : Cas d'un système (a) et (b) rapide réversible, (c) lent quasi-irréversible.

Figure I.3 : nucléation tridimensionnelle (3D)

Figure I.4 : Variation de l'énergie libre de nucléi en fonction de la taille de cluster.

Figure I.5 : nucléation bidimensionnelle (2D.)

Figure I.6 : Courbes sans dimensions $\frac{i^2}{i_{\max}^2}$ en fonction de $\frac{t}{t_{\max}}$ dans le cas d'une nucléation instantanée (trait plein), et dans le cas d'une nucléation progressive (trait pointillée).

Figure I.7 : *Représentation schématique des différents modes de croissance*

Figure I.8 : Courbes de polarisation lors du dépôt d'un alliage composé de deux constituants M_1 et M_2

Figure I.9 : diagramme binaire Fe–Ni

Chapitre II : techniques expérimentales

Figure II.1 : Cellule électrochimique à trois électrodes

Figure II.2 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

Figure II.3 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques

Figure II.4 : Voltamogramme $i = f(E)$ converti en $i = f(t)$.

Figure II.5 : Principe de mesure de forces d'interaction entre une pointe de l'AFM et la surface de l'échantillon.

Figure II.6 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures morphologique.

Figure II.7 : Illustration des modes de fonctionnement de l'AFM.

Figure II.8 : illustration de quelques paramètres pour la caractérisation de la rugosité *est tracé (a) sans modification et (b) avec des valeurs absolues de z*

Figure II.9 : *Loi de Bragg donnant des directions ou les interférences sont constructives.*

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1 : Voltampérogramme du substrat (ET) plongé dans l'électrolyte support.

Figure III.2 : Voltamperogramme relatif au dépôt de : Fe à $V_b=20\text{mV/s}$.

Figure III.3 : Voltamperogramme relatif au dépôt de : Ni à $V_b=20\text{mV/s}$.

Figure III.4 : Voltamperogramme relatif au dépôt de l'alliage Fe-Ni à $V_b=20\text{mV/s}$.

Figure III.5 : voltampérogrammes cyclique obtenues lors de l'électrodéposition de : a) $[\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}]=1$, pour différentes vitesses de balayage.

Figure III.6 : Variation de l'intensité du pic cathodique (i_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) pour l'électrodéposition de : $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]=1$ sur un substrat de l'acier inoxydable.

Figure III.7 : Voltampérogrammes obtenus à partir de : 0.1 M Fe SO₄ + 0.1M NiSO₄ + 1MNa₂SO₄ et 0.5 M H₃BO₃ à différents potentiels limites.

Figure III.8 : Voltamperogramme relatif au dépôt de l'alliage Fe-Ni pour rapport : 1,2 et 0,5 à $V_b=20\text{mV/s}$.

Figure III.9 : Variation du rendement en courant (RC) en fonction du potentiel de déposition de l'alliage Fe-Ni dans des différentes compositions des bains.

Figure III.10 : Réponse courant-temps de la déposition de l'alliage Fe-Ni pour différents potentiels.

Figure III.11 : Dépendance de courant de transition en fonction de $t^{1/2}$ et de $t^{3/2}$ pour les premiers stades de nucléation

Figure III.12 Transitoires du courant normalisés (i/i_{max})² en fonction de (t/t_{max}) lors de l'électrodéposition de l'alliage Fe-Ni.

Figure II.13. Images AFM en 3D et 2D de : a), a') $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]=0,5$; b), b') $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]=1$ et c), c') $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]=2$.

Figure II.14. Image AFM en 3D et en 2D de $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]=1$ Pour a), a') : $E_1=-1.1\text{V}$; b), b') $E_2=-1.2\text{V}$.

Figure III.15 : Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de l'alliage Fe-Ni électrodéposés sur des substrats d'acier inoxydables à partir de bains de différentes concentrations dans des déférentes potentiels

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Revue bibliographique

Tableau I.1 les différentes caractéristiques du fer et du nickel

Tableau I.2 : différentes application de l'alliage Fe-Ni

Chapitre II : techniques expérimentales

Tableau II.1 : Compositions chimiques des bains électrolytiques utilisées

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1 : Valeurs des potentiels et des courants de pics cathodiques obtenus pour différentes vitesses de balayage relatif à l'alliage $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}] = 1$.

Tableau III.2 Valeurs du rendement en courant pour les différentes limites cathodiques appliquées sur des compositions de l'alliage Fe-Ni pour les rapports [1/1], [2/1] et [1/2].

Tableau III.3 : Valeurs de i_{max} et t_{max} pour les différents potentiels appliqués.

Tableau III.4 : Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM d'alliage Fe-Ni pour différentes compositions des bains.

Tableau III.5 Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM d'alliage Fe-Ni pour différentes potentiels de déposition.

Tableau III.6 : les potentiels et les rapports de concentrations correspondants aux échantillons analysés

Tableau III.7 : Evolution des paramètres structuraux de l'alliage Fe-Ni électrodéposé à différentes compositions des bains à un potentiel de -1,1V.

Introduction

INTRODUCTION

La déposition des films métalliques sur des substrats étrangers joue un rôle très important dans beaucoup de technologies modernes, telles que la microélectronique [1], l'enregistrement magnétique à haute densité, les microsystèmes pour la fabrication des sondes [2], et les dispositifs de conversion d'énergie [3]. Afin de progresser dans le processus de la miniaturisation, l'élaboration des films minces avec une microstructure contrôlée et précise, une orientation cristalline, et des propriétés aux échelles très faibles sont exigées. Par exemple, l'épaisseur de film devrait être moins de 1 micromètre dans les multicouches présentant un phénomène de magnétorésistance géante (GMR) pour la fabrication des sondes de champ magnétique.

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories : méthodes physiques et méthodes chimiques.

Les films obtenus par déposition physiques en phase vapeur PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler, elle consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer.

Les films obtenus par déposition chimiques en phase vapeur CVD consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser. Dans cette technique, plusieurs paramètres entrent en jeu (température, pression, présence d'un plasma, nature des produits volatils, etc.).

L'électrodéposition des alliages a été développée pour la première fois dans les années 1840 presque au même temps que l'électrodéposition des métaux. En dépit de cette longue histoire, l'électrodéposition continue à attirer l'attention ; la majorité des articles reliés aux dépôts électrolytiques publiés par Electrochemical Society concernent les alliages. Cet intérêt est relié à la grande gamme de propriétés physiques qu'on peut obtenir par variation de la composition du dépôt et des conditions de déposition [4]. Cette technique offre plusieurs avantages en comparaison d'autres techniques de dépôt telles que la texture du matériau électrodéposés dépend de la composition de l'électrolyte, la composition, la morphologie et la bonne adhérence entre le film déposé et le substrat, la température, la tension de l'électrode [5], la simplicité, le bas cout, un état doux de croissance du film et de sa capacité intrinsèque de contrôler le taux de croissance du film en régulant les quantités électriques telles que la densité de courant, la charge, ou le potentiel de dépôt...etc.

Les alliages binaires de métaux de transition Fe-Ni, sont largement utilisés dans l'industrie et la technologie. L'étude leurs propriétés est importante car elle nous permet de comprendre et de prévoir leurs comportement de base dans différentes circonstance.

L'objectif de ce travail a été consacré à l'étude de l'effet de la composition du bain et de potentiel sur les propriétés des électrodépôts de Fe-Ni obtenues par la déposition électrochimique sur un substrat d'acier inoxydable. Pour cela, une caractérisation précise de ces dépôts est indispensable pour mieux comprendre les relations entre les conditions d'élaboration et les propriétés dans ce type d'alliage. La mémoire est subdivisée en trois chapitres sont organisés comme suite :

Nous commençons par une revue bibliographique dans le premier chapitre qu'est divisé en deux parties, dans la première partie, nous présentons le principe de la déposition électrochimique. En effet, dans la deuxième partie nous sommes intéressés aux généralités sur l'alliage.

Le second chapitre présente les différentes techniques expérimentales électrochimiques d'élaboration (voltampérométrie cyclique, chronoampérométrie) et les techniques de caractérisation morphologique et structurale.

Le troisième chapitre traite l'essentiel des résultats obtenus lors d'électrodéposition de l'alliage Fe-Ni sur un acier inoxydable. L'étude électrochimique est menée essentiellement par les techniques de la voltampérométrie cyclique suivie d'une étude de nucléation et croissance par l'utilisation des courbes transitoires courant-temps. La caractérisation morphologique des dépôts a été réalisée par la microscopie à force atomique (AFM), et la caractérisation structurale a été réalisée par la diffraction des rayons X (DRX).

Enfin, la mémoire se termine par une conclusion générale qui récapitule l'essentiel de nos résultats.

Chapitre I

Revue bibliographique

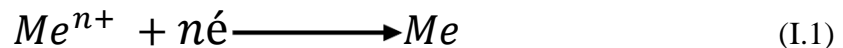
Chapitre I: Revue bibliographique

Ce premier chapitre a pour objet de définir quelques notions concernant le mécanisme de l'électrodéposition, puis une étude bibliographique détaillée sur l'électrodéposition des alliages Fe-Ni. De cette synthèse se dessinera un plan de travail consistant à développer une bonne maîtrise de l'élaboration de ces alliages en association avec un large panel de techniques de caractérisation.

I.1 Notions générales sur l'électrodéposition :

L'électrodéposition est une méthode électrochimique de formation de films aussi bien métalliques que sous forme d'oxydes [6]. C'est un processus très utilisé dans l'industrie pour beaucoup de types d'applications [5].

La déposition d'un métal sur une surface solide S par électrodéposition est un processus électrochimique qui se fait selon un certain nombre d'étapes élémentaires de cristallisation électrolytique conduisant à la réduction des espèces dissoutes, Me^{n+} , en atomes métalliques, Me, et à l'incorporation de ces atomes dans le réseau cristallin du substrat, ceci se traduit par la réaction globale suivante[7]:



L'ion réduit doit s'intégrer donc dans le réseau cristallin, c'est-à-dire se déposer à la surface de l'électrode (acier inoxydable dans notre cas) selon une structure définie.

I.1.1 Mécanismes d'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électro cristallisation (Figure I.1) peut être décrit de manière simplifiée par les étapes suivantes [8]:

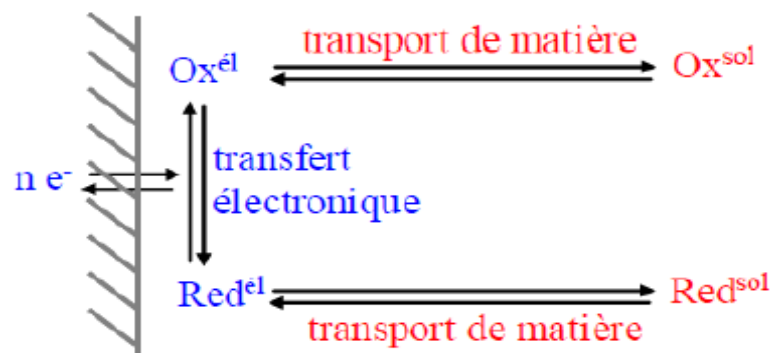


Figure I.1: Différentes étapes d'une réaction électrochimique[8].

Chapitre I: Revue bibliographique

a) Le transfert de charge

Dans le cas d'un dépôt métallique réalisé par voie électrochimique, le métal se dépose sur la cathode (la réaction I.1).

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

b) Le transfert de masse

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

- **la diffusion** : mouvement spontané, provoqué par l'établissement d'un gradient de concentration, dû à la consommation et/ou la production d'espèces au voisinage de l'électrode.
- **la convection** : déplacement des espèces sous l'effet d'un gradient de vitesse du fluide (agitation de la solution, électrode tournante).
- **la migration** : déplacement des espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique créé par l'application d'une différence de potentiel entre les électrodes [10].

c) La cristallisation

Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend maintenant substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations, additifs, température, surtension...). L'adion se développant préférentiellement sur une surface plane, il diffuse alors vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer.

Enfin, la formation cristalline d'un dépôt est le résultat de deux processus combinés :

- ✓ La formation des germes (nucléation)
- ✓ Le grossissement cristallin de ces germes par addition de nouveaux atomes (croissance) [11].

I.1.2 Concept électrochimique

I.1.2.1 Electrolyse

L'électrolyse est la transformation chimique d'une substance par le passage d'un courant électrique. Au cours d'une électrolyse, il se produit une migration des espèces ioniques vers les électrodes en direction d'électrolyte et par la suite une réaction électrochimique se produit.

L'électrolyse se manifeste par la circulation d'un courant électrique dont l'intensité peut être mesurée.

I.1.2.2 Cinétique électrochimique

La cinétique d'une réaction électrochimique nécessite l'échange à l'électrode de n Faraday par mol d'espèces Ox ou Red (consommée ou produite). Le nombre de moles N_{Ai} des substances électroactives, A_i transformées à une électrode est exprimé par la loi de Faraday :

$$N_{Ai} = Q/nF \quad (I.2)$$

Avec : Q la charge électrique totale transférée pour cette transformation, n le nombre d'électrons par mole de produit formé.

Le courant électrique I qui traverse l'interface électrochimique traduit, à chacune des deux électrodes, la vitesse du processus électrochimique v . En effet, la dérivation de la loi de Faraday par rapport au temps t (équation I.2) nous donne :

$$v = \frac{dN_{Ox}}{dt} = -\frac{dN_{Red}}{dt} = \frac{I}{nF} \quad (I.3)$$

L'intensité du courant et la vitesse de la réaction redox sont proportionnelles. Par convention, le signe de courant positif correspond à l'oxydation et le courant négatif correspond à la réduction. La caractéristique essentielle des processus électrochimiques réside dans la variation de la vitesse en fonction du potentiel E (ou surtension η) de l'électrode, exprimée par la courbe courant-potentiel (Figure I.2).

L'expression de la densité de courant i en fonction de la surtension η peut se mettre sous la forme suivante, appelée relation de *Butler-Volmer*, où i_{eq} est la densité de courant d'échange au potentiel d'équilibre ($\eta = 0$).

$$i = i_{eq} \left[\frac{[Red]}{[Red]_0} \exp\left(\frac{a_a n F}{RT} \eta\right) - \frac{[Ox]}{[Ox]_0} \exp\left(-\frac{a_c n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (I.4)$$

Avec :

a_a et a_c sont les coefficients de transfert de charge à l'anode et à la cathode respectivement [6].

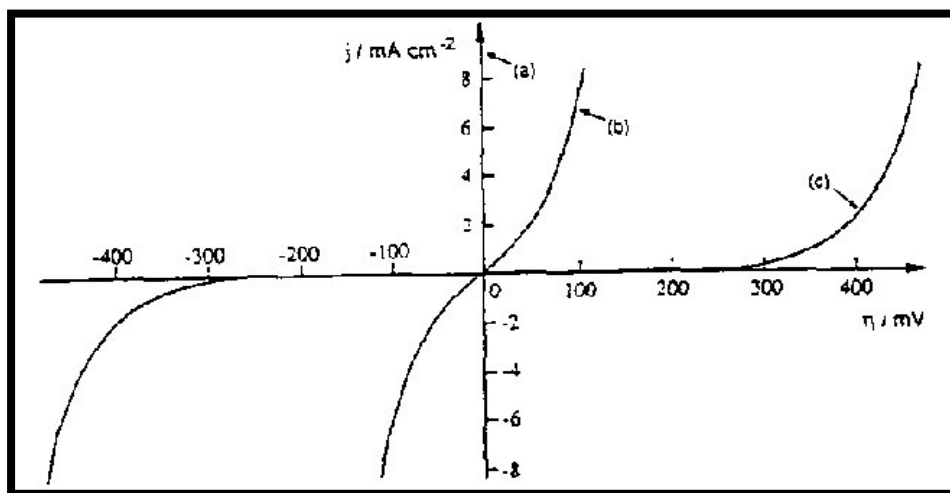


Figure I.2: Variation de la vitesse de réaction électrochimique (transfert simple) avec la surtension d'électrode : Cas d'un système (a) et (b) rapide réversible, (c) lent quasi-irréversible[6].

I.2 Mécanismes de nucléation électrochimique

I.2.1 Nucléation [12,13]:

La première interprétation théorique de la croissance cristalline en milieu électrolytique en termes de modèles atomiques a considéré la surface du substrat comme un cristal parfait, mais les surfaces parfaites n'ont pas de site pour la nucléation. Erdey-Gruz et Volmer[14] ont formulé le premier modèle de nucléation et de croissance de la déposition électrochimique en 1930, plus tard, Frank et Burton et al [15] se sont rendus compte que les surfaces des substrats ont des imperfections et une variété de sites de croissance, cette considération a introduit un grand changement sur l'interprétation théorique de processus de déposition.

a- Nucléation tridimensionnelle (3D):

Dans l'électrodéposition la nucléation se fait à la surface de substrat, si les nucléés formés croissent dans les trois dimensions, on parle d'une nucléation tridimensionnelle. Le nucléé est un cluster de quelques atomes et il peut être considéré comme une semi-sphère.

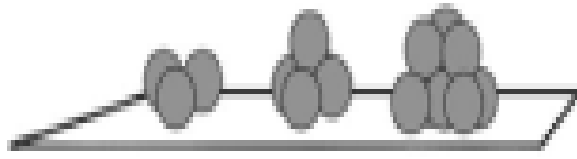


Figure I.3: nucléation tridimensionnelle (3D).

L'énergie de Gibbs de nucléi formé en fonction de la taille de cluster (le rayon de la demisphère) est donnée par l'équation :

$$\Delta G_{nucl} = \frac{2\pi}{3} r^3 \frac{zF|\eta|}{V_m} - 2\pi r^2 \sigma \quad (I.5)$$

Où r est le rayon de cluster, V_m est le volume d'une mole de métal et σ est l'énergie libre de la surface. La figure I.4 présente la variation de l'énergie libre de nucléi en fonction de la taille de cluster.

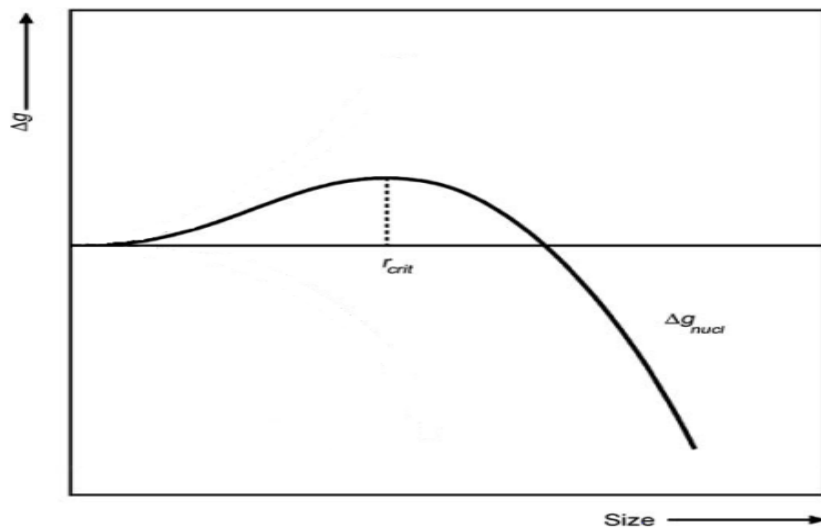


Figure I.4: Variation de l'énergie libre de nucléi en fonction de la taille de cluster.

Il est bien clair que les clusters de petites tailles ne sont pas stables. r_{crit} est la taille critique ou les nucléis deviennent stable, elle peut être dérivée à partir de $d\Delta G_{nucléi}/dr = 0$ on obtient :

$$r_{crist} = - \frac{2\sigma}{zF|\eta|} V_m \quad (I.6)$$

En remplaçant l'équation (I.6) dans l'équation (I.5) on obtient :

$$\Delta G_{crist} = \frac{8\pi V_m^2 \sigma^3}{3z^2 F^2 |\eta|^2} \quad (I.7)$$

Avec le volume critique de nucléi ($V_{crit} = (4\pi/3)r_{crist}^3$) en divisant par le nombre d'Avogadro le volume molaire on obtient :

$$N_{crist} = \frac{16\pi N_A V_m^2 \sigma^3}{3z^3 F^3 |\eta|^3} \quad (I.8)$$

b- Nucléation bidimensionnelle (2D):

Parfois des nucléis bidimensionnels se forment à la surface (Figure I.5), des monocouches croissent à cause des fortes interactions entre le substrat et le métal déposé comme dans l'UPD

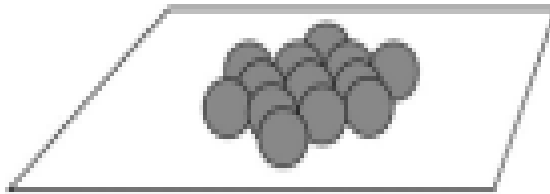


Figure I.5 : nucléation bidimensionnelle (2D).

Le cluster formé de N atomes a presque une forme circulaire. Des équations semblables à celles de la nucléation tridimensionnelle peuvent être dérivées pour la nucléation bidimensionnelle.

c- Nucléation instantanée et progressive :

En général la nucléation d'un métal sur un substrat étranger est supposée de prendre place dans les sites actifs de surface telles que les marches ou à des défauts de surface. La densité des sites actifs N_0 représente le nombre total de sites possible pour la nucléation et il peut dépendre du potentiel. La densité de nucléi en fonction de temps, $N(t)$, est donnée par la relation [16]

$$N(t) = N_0 [1 - e^{-A_N t}] \quad (I.9)$$

Où A_N est la constante de vitesse de nucléation.

Chapitre I: Revue bibliographique

Il y a deux cas limites pour cette équation pour les étapes initiales de la nucléation (petites valeurs de t) :

1- Pour une constante de nucléation grande l'équation se réduit à

$$N \approx N_{\infty} \quad (\text{I.10})$$

Ce qui veut dire que tous les sites sont convertis en nucléis instantanément, c'est pourquoi est appelée nucléation instantanée.

2- Pour A petite et t petit, et en utilisant l'approche $-e^{-At} \approx -1 - At$ l'équation devient :

$$N \approx A_N N_{\infty} t \quad (\text{I.11})$$

Dans ce cas le nombre de nucléis est en fonction de temps et la nucléation est dite progressive. Hills, Schiffrin et Thomson [17] ont calculé le courant de N_0 nucléis qui croissent indépendamment les uns des autres :

$$i = zF\pi(2Dc)^{3/2} \left(\frac{M}{P}\right)^{1/2} N_0 t^{1/2} \quad (\text{I.12})$$

Ils ont également calculé une équation pour une augmentation progressive du nombre de centres de nucléation :

$$i = \frac{2}{3} zF\pi(2Dc)^{3/2} \left(\frac{M}{P}\right)^{1/2} N_0 A_N t^{3/2} \quad (\text{I.13})$$

Sur la base de ces considérations Scharifker et Hills ont dérivé les équations qui décrivent les courantes transitoires [18,19]. L'équation de la densité de courant en fonction de temps pour la nucléation instantanée est :

$$i(t) = \frac{zF\sqrt{D}c}{\sqrt{\pi}\sqrt{t}} \left\{ 1 - \exp \left[-N_0 \pi D t \sqrt{\left(\frac{8\pi c M}{\rho}\right)} \right] \right\} \quad (\text{I.14})$$

L'équation de la densité de courant en fonction de temps pour la nucléation progressive est :

$$i = \frac{zF\sqrt{D}c}{\sqrt{\pi}\sqrt{t}} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{2}{3} A N_0 \pi D t \sqrt{\left(\frac{8\pi c M}{\rho}\right)} \right] \right\} \quad (\text{I.15})$$

La normalisation des équations (I.14) et (I.15) donne :

Pour l'instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = 1,9542 \left(\frac{t_{max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-1,2546 \frac{t}{t_{max}}\right)\right]^2 \quad (I.16)$$

Pour la nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = 1,2254 \left(\frac{t_{max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-23367 \frac{t^2}{t_{max}^2}\right)\right]^2 \quad (I.17)$$

La confrontation des données expérimentales avec ces deux cas extrêmes permet de déterminer le type de nucléation

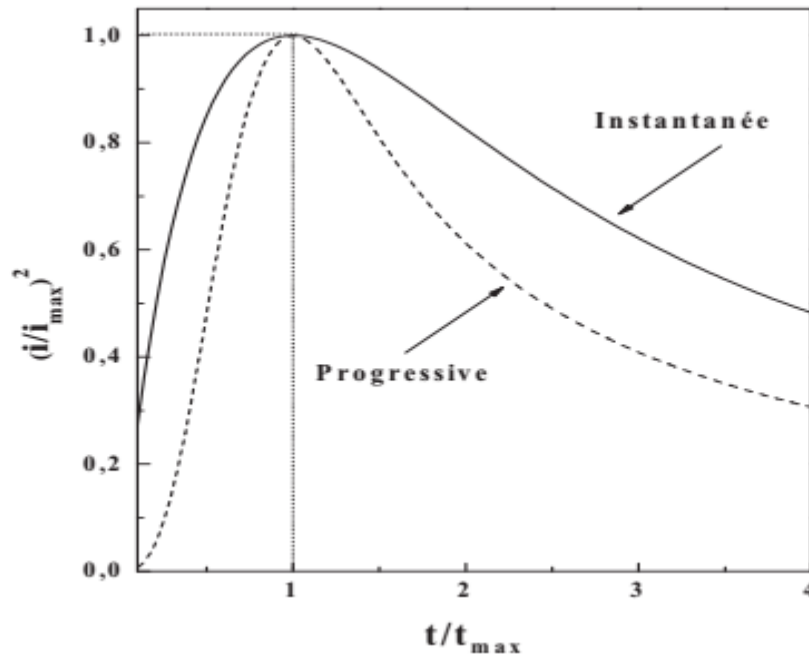


Figure I.6 : Courbes sans dimensions $\frac{i^2}{i_{max}^2}$ en fonction de $\frac{t}{t_{max}}$ dans le cas d'une nucléation instantanée (trait plein), et dans le cas d'une nucléation progressive (trait pointillée)[19].

I.2.2 La croissance:

La dernière étape dans le procédé de l'électrodéposition est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se grossir et se regrouper. Il est généralement admis qu'il existe trois modes de croissance cristalline sur une surface [20].

Lors de l'électrocristallisation d'un métal Me sur un substrat étranger on a en premier lieu la formation de Me-adatome [21]. Les énergies d'interactions adatome-adatome (Me-Me)

Ψ_{Me-Me} et adatom-substrat (Me-S) Ψ_{Me-S} et aussi le désaccord paramétrique f (ou misfit) entre la couche déposée et le substrat sont les paramètres déterminants du mode de croissance.

$$f = \frac{a_d - a_s}{a_s} \quad (I.18)$$

Où a_s et a_d sont respectivement les paramètres de maille en volume des phases stables du substrat et du dépôt.

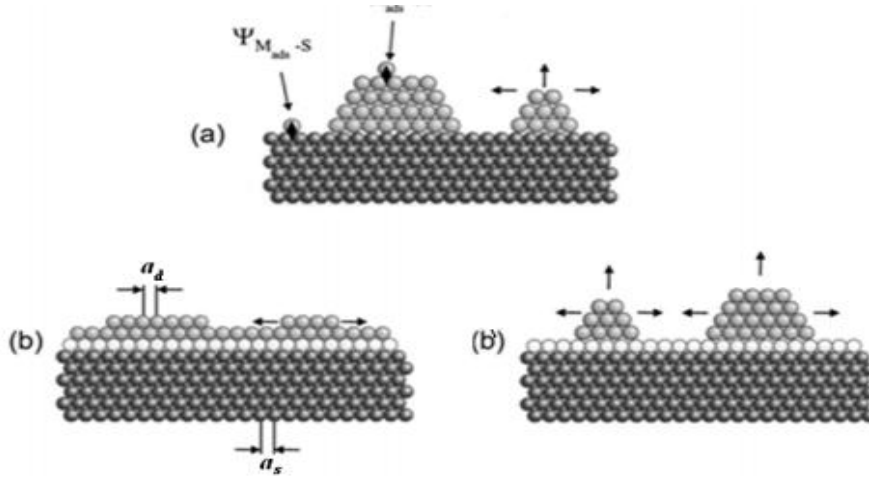


Figure I.7 : Représentation schématique des différents modes de croissance[21].

On considérant le processus de l'électrocristallisation à des conditions proches de l'équilibre, (faible surtension et effet cinétique faible), et en tenant compte de la formation d'alliages, deux modes peuvent être schématiquement illustrées (Figure I.7).

i) $\Psi_{Me-S} \ll \Psi_{Me-Me}$: la nucléation et la croissance à trois dimensions prend place dans la gamme d'OPD ($\eta = E - E_{Me/Me^+} < 0$) ce qui correspond au mécanisme de Volmer Weber [22] (Figure I.7 a), dans ce cas la croissance ne dépend pas de facteur de désaccord paramétrique (f).

ii) $\Psi_{Me-S} \gg \Psi_{Me-Me}$: Dans ce cas, une ou plusieurs monocouches de Me peut être déposée dans la gamme UPD ($\eta = E - E_{Me/Me^+} > 0$), deux mode de croissance sont possibles qui dépendent de facteur de désaccord paramétrique :

- Si f est petit la croissance se fait selon le mécanisme couche par couche ou de Frank-van Der Merwe (2D) [23] (Figure I.7-b).
- Si f est grand la croissance est selon Stranski-Krastanov (2D-3D) [24] (Figure I.7-b')

I.3. Electrodeposition des alliages [25]

Pour que deux ou plusieurs éléments soient réduits simultanément à l'interface de l'électrode, il est nécessaire qu'ils se trouvent sous formes ioniques telles qu'ils aient un même

Chapitre I: Revue bibliographique

potentiel de déposition. Ainsi, ce potentiel dépend du potentiel d'oxydoréduction des éléments chimiques. Pour rapprocher les potentiel d'oxydoréduction, diverses solutions peuvent être envisagées, telles que l'utilisation d'agents complexant (inorganiques alcalins et organiques) ou d'additifs (organiques et minérales).

I.3.1 Thermodynamique de l'électrodéposition des alliages [25]

Soient deux métaux M_1 et M_2 , l'électrodéposition de ces deux métaux est possible s'il existe un potentiel où les densités du courant partiel de chacun des deux métaux, i_1 et i_2 , ne sont pas nulles. Lorsque les deux métaux ne forment pas des composés ni de solutions solides entre eux ou avec le métal qui constitue la cathode, on peut écrire :

$$E_d^{alliage} = E_d^1 = E_d^2 \quad (I.19)$$

$$E_d^{alliage} = E_1^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_1 + \eta_1 = E_2^0 + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_2 + \eta_2 \quad (I.20)$$

Où E_d^1 et E_d^2 sont les potentiels de déposition de M_1 et M_2 , respectivement, E_1^0 et E_2^0 les potentiels standards, Z_1 et Z_2 nombres d'électrons échangés, a_1 et a_2 activités des ions métalliques et η_1 et η_2 surtensions de déposition.

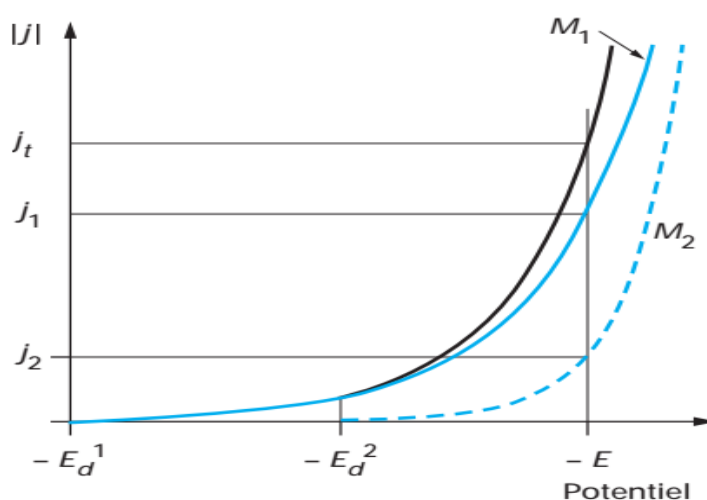


Figure I.8: Courbes de polarisation lors du dépôt d'un alliage composé de deux constituants M_1 et M_2 [26].

La figure I.8 montre que dans la zone de potentiels entre $E_d^1(i=0)$ et $E_d^2(i=0)$, seul le métal M_1 se dépose. La formation du codépôt apparaît lorsque le potentiel est inférieur à $E_d^2(i=0)$, le potentiel de décharge du constituant le plus noble.

Chapitre I: Revue bibliographique

Au potentiel E , il passe un courant total $i_T = i_1 + i_2$. La vitesse de décharges individuelles correspond aux courants i_1 et i_2 . La fraction du courant $\frac{i_1}{i_T}$ sert à déposer le métal M_1 et la fraction du courant $\frac{i_2}{i_T}$ sert à déposer le métal M_2 ,

Brenner a classé la déposition des alliages en cinq groupes. Sa classification est basée sur les valeurs de potentiels thermodynamiques des éléments participant à la codéposition :

a) Codéposition régulière

La codéposition régulière des métaux se produit le plus souvent dans les bains contenant des sels simples lorsque les potentiels de dépôts sont éloignés l'un de l'autre, et plus particulièrement les bains contenant des agents complexant. Pour des bains électrolytiques contenant des sels de métaux ayant des potentiels d'équilibres éloignés, la codéposition régulière est également possible.

b) Codéposition irrégulière

Contrairement au phénomène de la codéposition régulière, la codéposition irrégulière est observée lors de l'utilisation des bains électrolytiques contenant des couples métalliques dont les potentiels thermodynamiques sont très rapprochés. Les métaux au cours de leurs réductions forment des composés intermédiaires ou des solutions solides. Dans ce cas, les facteurs cinétiques et thermodynamiques jouent un rôle important dans la détermination de la composition d'alliage.

c) Codéposition à l'équilibre

Ce type de codéposition est réalisable pour des faibles surtensions, les systèmes électrochimiques considérés se trouvent légèrement éloignés de leur état d'équilibre (potentiels thermodynamiques d'équilibre).

d) Codéposition anormale

La codéposition anormale est généralement rencontrée lors de l'électrodéposition en alliage du groupe du fer (Fe, Co et Ni). Dans lesquels le métal le moins noble est déposé de façon préférentielle, la concentration de ce métal dans l'alliage est plus élevée que dans la solution d'électrolyte. C'est le cas, de l'électrodéposition d'alliages suivants : Fe-Ni, Fe-Co, Zn-Co, Zn-Ni, Zn-Fe et Ni-Co.

e) Codéposition induite

Certains métaux ne peuvent se déposer qu'en présence d'autres éléments, à titre d'exemple le molybdène ou le tungstène qui peuvent se déposer facilement en présence d'un métal du groupe de

fer, le cobalt ou le nickel. Dans ce type de codéposition, on peut obtenir un dépôt préférentiel de l'élément, et l'alliage obtenu est plus noble que les éléments provoquant la codéposition.

I.4 Revue bibliographique sur l'alliage de Fe-Ni

I.4.1 Historique [27]

L'avènement du Génie électrique, il y a plus d'un siècle maintenant, s'est accompagné dès ses débuts, du développement de « noyaux magnétiques » (constitués de fer) qui sont au cœur des dispositifs et systèmes électromagnétiques. Ces « noyaux » se sont vite retrouvés alliés au silicium (années 1900) pour réduire les « pertes fer » ; alliés au cobalt (années 1920) pour accroître encore l'induction, le couple, la tension électrique de sortie ; alliés au nickel (années 1920) pour réduire significativement les anisotropies magnétiques internes et obtenir ainsi des alliages beaucoup plus doux. Les grandes familles de matériaux magnétiques doux cristallins ont vu le jour dans la première moitié du XXe siècle. Dans la deuxième partie du siècle, les chercheurs consacrent d'importants efforts de recherche et développement sur ces matériaux et leur apportent des améliorations majeures grâce aux progrès d'élaboration, d'optimisations métallurgiques de microstructure et des propriétés d'emploi vis à vis des besoins applicatifs. Outre le cas majeur des aciers Fe-Si à grains orientés (fin des années 1940) pour transformateurs de distribution, ces différentes familles de matériaux polycristallins (Fer pur, FeSi-Al, Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Co...) se limitent principalement à des applications en courant continu ou basses à moyennes fréquences (50 Hz à quelques kHz). Ces matériaux magnétiques doux ont su s'adapter tout au long du dernier siècle aux évolutions des besoins applicatifs divers et variés (régime fréquentiel, température, efficacité énergétique, tenue à la corrosion, résistance mécanique, tenue thermomagnétique au vieillissement...). Ils continuent encore d'évoluer aujourd'hui surtout dans une perspective de recherche de nouveaux alliages économiques sans pour autant dégrader les performances des produits. La seconde moitié du XXe siècle, connaîtra l'émergence d'autres grandes familles de matériaux magnétiques doux concurrentes de la première vague (les cristallins). Dans les années 1950, arrivent les ferrites douces et se placent rapidement dans les applications de masse et de niche de moyennes et hautes fréquences. Viendront ensuite les amorphes magnétiques dans les années 1970 se faisant difficilement une place entre « cristallins » et ferrites dans les transformateurs d'énergies basse fréquence, certains composants passifs, certains capteurs... Enfin, vers la fin des années 1980, arrivent les matériaux nanocristallins (alliages hybrides amorphes/nanocristaux) trouvant très vite leur place depuis la fin des années 1990 dans les transformateurs et inductances spécifiques. D'un point de vue métallurgique, cette dernière famille (les nanocristallins) issue de la technologie de production des amorphes est différente des matériaux poly cristallins élaborés en

lingot ou brame puis transformés à chaud et à froid. Personne (sinon les chercheurs de Hitachi Métaux qui finissaient de breveter la naissance de cette nouvelle famille) n'aurait parié que rendre nanométrique la taille des cristaux métalliques et ferromagnétiques d'un alliage cristallisé engendrerait une telle combinaison d'excellentes performances magnétiques alors que l'on vivait depuis bientôt 100 ans avec l'assurance que l'accroissement des tailles des grains rime avec meilleures performances magnétiques (loi ancestrale).

I.4.2 Généralités sur l'alliage de Fe Ni [27]

Le fer et le nickel, sont ferromagnétiques à température ambiante. Que les alliages binaires qui en découlent soient aussi ferromagnétiques ne surprend pas, mais, la nature montre une grande diversité de comportements magnétiques de ces alliages dont l'industrie moderne a su tirer profit. La Figure I-9 illustre le diagramme de phase des Fe-Ni. Alors que les alliages riches en Fe (0 à 30 % de Ni) cristallisent dans le réseau cubique centré α (cas des ferrites), les alliages riches en Ni cristallisent dans le réseau cubique à faces centrées γ (austénite). Les alliages Fe-Ni ne sont donc utilisés pour leurs propriétés magnétiques que pour des teneurs en Ni supérieures ou égales à 30%. Ceux contenant plus de 80% de Ni ne présentent également pas d'intérêt d'un point de vue magnétiques. Tous les Fe-Ni utilisés dans les applications ont ainsi une teneur en Ni comprise entre 30 et 80 %. Leur structure est alors γ cubique à faces centrées et ils ne présentent pas de transformation de phase α/γ à l'état solide (sauf mise en ordre au voisinage de Ni_3Fe , voir Figure (I.9). Ces propriétés leur confèrent une grande facilité de laminage et de traitements thermiques. On peut ainsi les laminier jusqu'à de très faibles épaisseurs (quelques dizaines de microns) et les recuire à toute température. Ceci permet de développer leurs propriétés magnétiques et d'obtenir tout un éventail de propriétés assez intéressantes

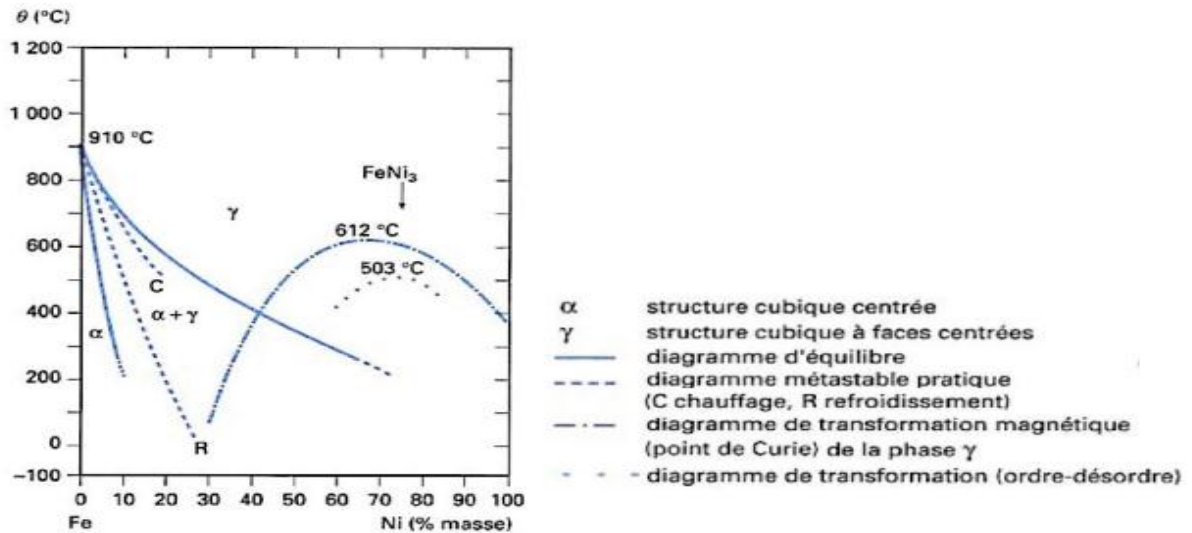


Figure I.9: *diagramme binaire Fe-Ni*[27].

I.4.3 Les principales caractéristiques du fer et du nickel [27]

	Fe	Ni
Structure électronique	[Ar]3d ⁶ 4s ²	[Ar]3d ⁸ 4s ²
Numéro atomique	26	28
Rayon α (Å)	1,27	1,62
Température de fusion (C°)	1535	1453
La résistivité à 20 C° (10 ⁻⁸ Ω.m)	10	7,8
Etat magnétique	Ferromagnétique	Ferromagnétique
Température de Curie (C°)	770	350
Aimantation à saturation M _s (kAm ⁻¹)	1714	485

Le tableau I.1 les différentes caractéristiques du fer et du nickel

I.4.4 Les applications d'alliage Fe-Ni[28] :

L'importance économique des alliages magnétiques doux de NiFe ne se mesure pas en gros tonnage utilisés en construction électriques comme pour les tôles FeSi, mais en milieu de composants, de tores, de tous sortes de pièces dont ils constituent le cœur de dispositifs aussi divers que la sécurité électrique, la commande...

Chapitre I: Revue bibliographique

Domaine	Type du FeNi, applications, apport	Principales propriétés d'usage
Horlogerie	Le stator du moteur pas à est réalisé en alliage à 80% de Nickel ou encore du type alliage Fe-50%Ni (i.e. économique) Les noyaux sont quant à ceux réalisés à partir des alliages à 50% de Nickel.	faible champ coercitif (i.e. faible consommation d'énergie et donc une plus grande durée de vie des piles), induction à saturation élevée (volume des pièces réduit)
Blindage électromagnétiques	Supra50 pour le blindage sous forme de composants. Des structures sandwich associant des alliages FeNi à d'autres matériaux tels que le (FeSi, Al) pour l'obtention d'une protection optimale contre un large spectre électromagnétique	Haute perméabilité magnétique
Electronique	FeNi «Permalloys» pour la réalisation de profils destinés à divers composants magnétiques et modernes	Fortes perméabilités dynamique
Régulation thermique	Bilames thermostatiques pour le contrôle de la température, la sécurité et les systèmes de compensation thermique	Certaines spécificités d'allongement
Applications particulières de l'Invar	Cuves de méthaniers, pipes pour transfert de fluides cryogéniques, moules des coques composites des avions (Boeing et Airbus spatiaux, boîtiers de composants électroniques, armatures de télescope spatial, dissipateurs thermiques, pièces de machines-outils. Etc.	Allongement....
Domaine de l'automobile	Alliage Fe-50%Ni pour capteurs de couple pour une mesure précise du positionnement des roues	Induction à saturation élevée
	Alliages réfractaires pour les joints de culasses	Tenue mécanique, tenue à l'oxydation est également aux hautes températures.
	Alliages (aciers spéciaux FeNiMbCo) pour	Limites élastiques jusqu'à 2000

Chapitre I: Revue bibliographique

	courroie de transmission variable	MPa avec des tenues à la « fatigues très importantes»
	Fe-36%Ni (Invar) pour injection automobile. Des bases en Invar sont associées à des injections piézo-céramiques pour faire en sorte que quelle que soit la température du compartiment moteur l'injecteur ne bouge pas.	L'allongement

Table I.2 : différentes application de l'alliage Fe-Ni.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Dans cette partie, nous donnerons une brève description des méthodes expérimentales utilisées dans notre travail. Nous commencerons par le dispositif utilisé pour l'élaboration de nos échantillons. Ensuite, une brève description des méthodes de caractérisation électrochimiques et physico chimiques utilisées.

II.1 Dispositif expérimental

II.1.1 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est constituée d'une cellule en verre PYREX d'une capacité de 75 ml contenant un électrolyte dans lequel plongent les trois électrodes utilisées (travail, auxiliaire et référence) comme illustré dans la figure II.1. Cette cellule a été munie d'un couvercle en verre à trois orifices permettant le passage des trois électrodes.

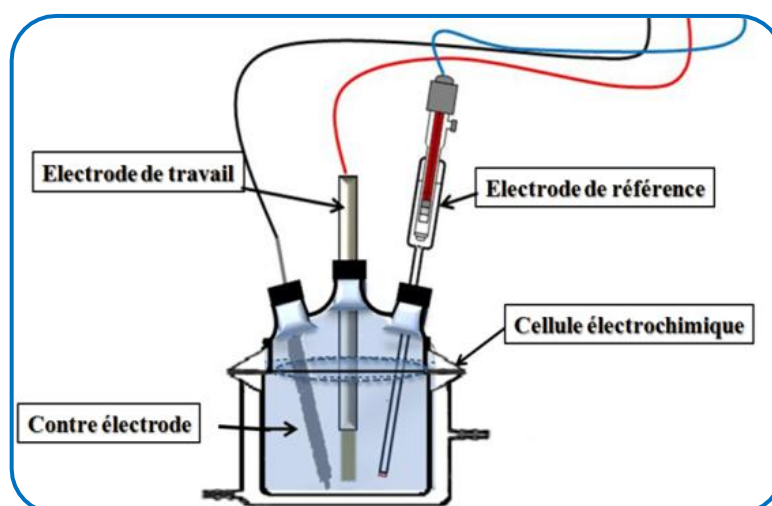


Figure II.1: Cellule électrochimique à trois électrodes.

II.1.2 Electrodes

Nous avons utilisé trois types d'électrodes :

a. Electrode de travail (ET)

C'est une électrode en plaques d'acier inoxydable (XC48) dont le potentiel et le courant sont mesurés. Elle représente la surface d'étude où les dépôts dont on veut connaître les caractéristiques sont effectués.

b. Electrode de référence (ER)

Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. L'électrode de référence que nous avons utilisée

pour mesurer la tension de l'électrode de travail est une électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}} = + 0.245 \text{ V/ENH}$. C'est une électrode de mercure (Hg) enrobée de calomel (Hg_2Cl_2), difficilement soluble en contact avec une solution saturée de KCl.

c. La contre électrode (CE)

La contre électrode est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution. Elle est en général en métal inerte comme le platine ou le graphite.

La cellule est reliée directement avec un potentiostat-galvanostat de type **VOLTALAB PGZ 301** piloté par un microordinateur qui enregistre les données et on peut ainsi reconstituer les courbes du dépôt pour les deux techniques électrochimique utilisées.

À savoir la voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie. La figure II.2 illustre ce montage expérimental.

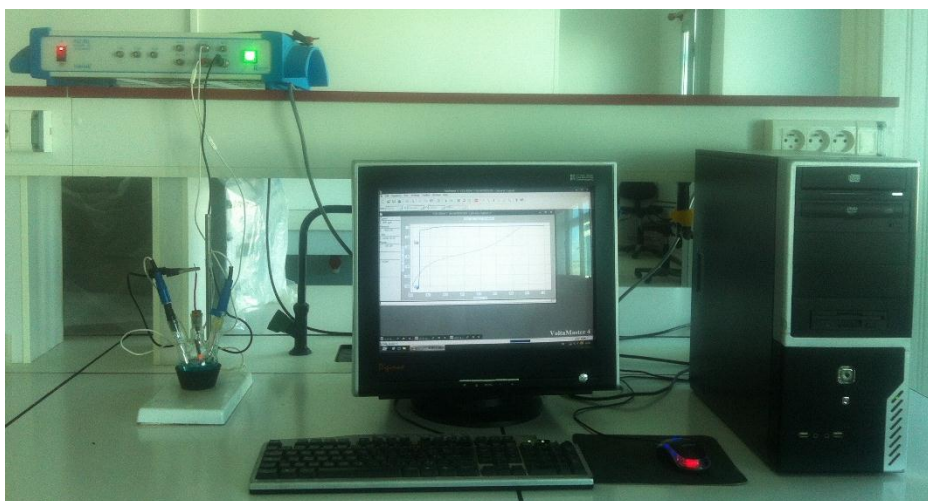


Figure II.2 : *Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.*

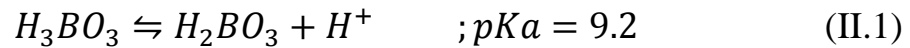
II.1.3 Solutions d'électrolyte

Les compositions chimiques des solutions électrolytiques sont rassemblées dans le tableau suivant :

Produits chimiques Bains	Na ₂ SO ₄ [mol/l]	H ₃ BO ₃ [mol/L]	FeSO ₄ [mol/L]	NiSO ₄ [mol/L]
Bain 1	1	0,5	0,1	0,1
Bain 2	1	0,5	0,2	0,1
Bain 3	1	0,5	0,1	0,2

Tableau II.1 : Compositions chimiques des bains électrolytiques utilisées.

L'acide borique agit comme tampon dans les électrolytes de fer et de nickel. Son action fait réguler le pH dans le film cathodique et y évite la précipitation d'hydroxyde, son effet est maximal autour de pH = 4±1 [29].



II.2 Méthodes expérimentales

II.2.1 Méthodes d'élaboration

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

II.2.1.1 Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés[30].

La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique (voltampérogramme) les courbes d'oxydation et de réduction. L'allure générale de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure II.3[31].

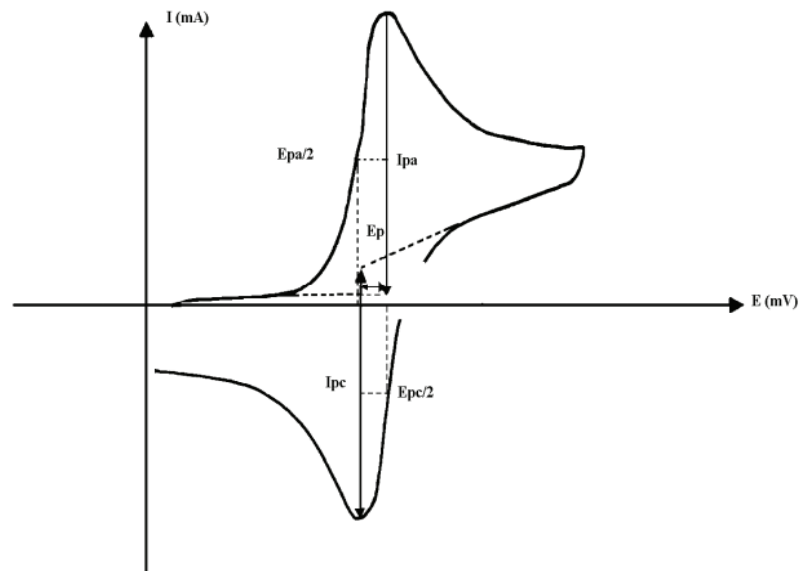


Figure II.3 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques[31].

Les courants de la voltamétrie cyclique sont les suivants :

Ipa, Ipc : courants de pic anodique et pic cathodique.

Epa, Epc : potentiels de pic anodique et pic cathodique.

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

ΔEp : différence de potentiel entre Epa et Epc.

II.2.1.2 Rendement en courant (RC) :

Dans cette technique, on étudie l'évolution du rendement en courant en fonction des potentiels imposés par l'utilisation de la voltammétrie cyclique. Les rendements en courant correspondants sont calculés à l'aide de l'équation suivante [32][33]:

$$R_C = \frac{Q_{anod}}{Q_{cathod}} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Avec : **Q_{anod}** la quantité d'électricité anodique (dissolution).

Q_{cath} la quantité d'électricité cathodique (déposition).

Les quantités d'électricités anodiques et cathodiques pour chaque potentiel imposé sont mesurées par l'intégrale du courant à ce potentiel, c'est-à-dire par la surface hachurée (figure II.4).

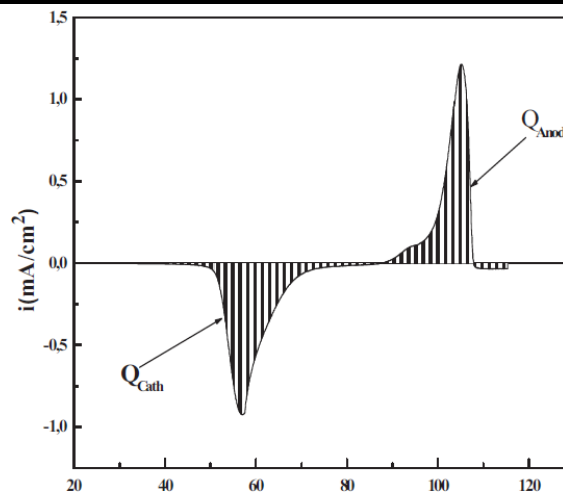


Figure II.4 : Voltamogramme $i = f(E)$ converti en $i = f(t)$.

II.2.1.3. La chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer une tension constante à l'électrode de travail et enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode présente surtout un intérêt principal dans le cas des processus avec formation des phases nouvelles sur l'électrode ; elle permet alors de mettre clairement en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline[34] du dépôt. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrel[35]comme suit :

$$i = nFC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

- **i** : densité du courant appliquée (A/cm^2),
- **n** : nombre d'électrons échangé,
- **F** : constante de Faraday ($96500 \text{ C}/\text{mol}$),
- **D** : coefficient de diffusion (cm^2/s),
- **C** : concentration (mol/cm^3),
- **t** : temps (s).

Le schéma théorique (Figure II.4) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

Zone 1 : correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

Zone 2 : correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

Zone 3 : traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé [36][37].

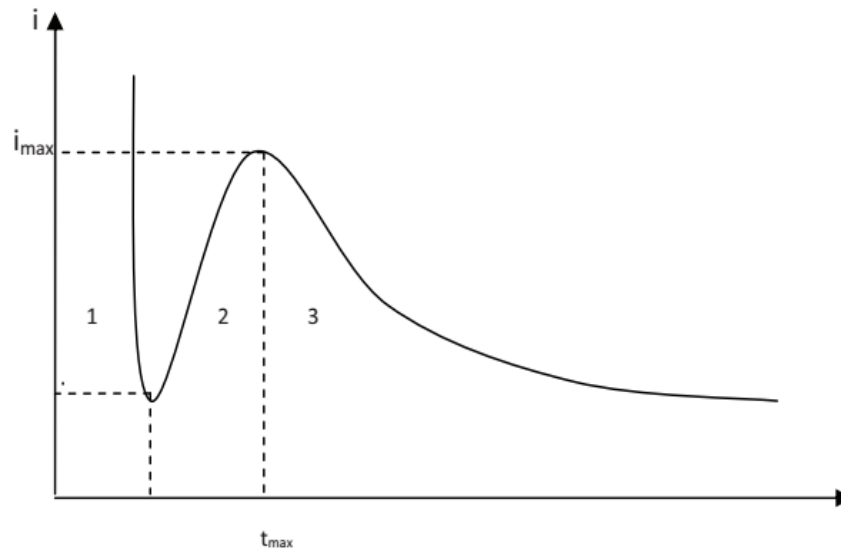


Figure II.4 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle[25].

II.3 Techniques de caractérisation ex-situ

II.3.1. Caractérisation morphologique par microscope à force atomique (AFM)[38]

La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy- AFM) appartient à une famille plus large de techniques d'analyses de surfaces nommées techniques de microscope à champ proche (ou Scanning Probe Microscopies : SPM). Il est admis que la plupart de ces techniques sont issues de l'invention du microscope électronique à effet tunnel (STM) en 1982 par Binnig. Quatre ans plus tard, Binnig et al [39], Accédaient, grâce à l'adaptation de l'un de ces microscopes, au premier microscope à force atomique.

Le microscope à force atomique est constitué de différentes parties : la sonde qui interagit avec la matière, le système de scanner piézo-électrique et le système optique de mesure de déflexion, comme le montre la figure II.5. La surface de l'échantillon est balayée par une sonde décrivant des lignes parallèles. Cette sonde détecte et mesure une interaction locale dans la région champ-proche et enregistre sa valeur pour chaque nouvelle position. Cette interaction correspond aux forces de surface existant entre les atomes de surface de l'échantillon et ceux de l'extrémité de la pointe AFM balayant cette surface.

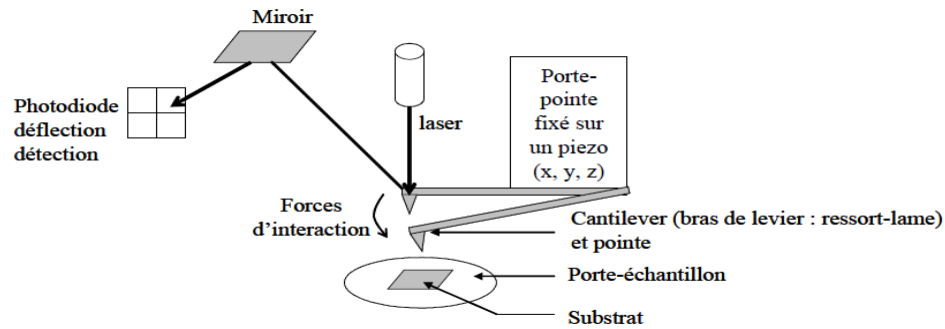


Figure II.5 : Principe de mesure de forces d'interaction entre une pointe de l'AFM et la surface de l'échantillon.

Le Dispositif expérimental utilisé dans notre travail est présenté sur la figure suivante



Figure II.6 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures morphologique.

Le mode de fonctionnement de l'AFM repose essentiellement sur le balayage de la surface de l'échantillon par une pointe fixée sur le bras d'un levier flexible. Le système pointe-levier peut être déplacé suivant les directions X, Y et Z. Sous l'action de forces de types *Van der Waals*, électrostatique, magnétique, chimique ...etc., le levier peut être défléchi. Afin de mesurer la déflexion du levier, une diode laser est utilisée. Le faisceau Laser émergent de la diode est focalisé sur l'extrémité du levier puis il est réfléchi vers le photo-détecteur. De ce fait, la déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi [40].

➤ **Le fonctionnement d'un AFM [41][42].**

Les deux modes principaux de fonctionnement d'un AFM:

✓ **Mode contact:** Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, l'interaction faible entre l'échantillon et la

pointe est maintenue constante en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil. La variation de la hauteur donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié

✓ **Mode non-contact:** Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillon de 50 à 150 Å. Dans ce cas, on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.

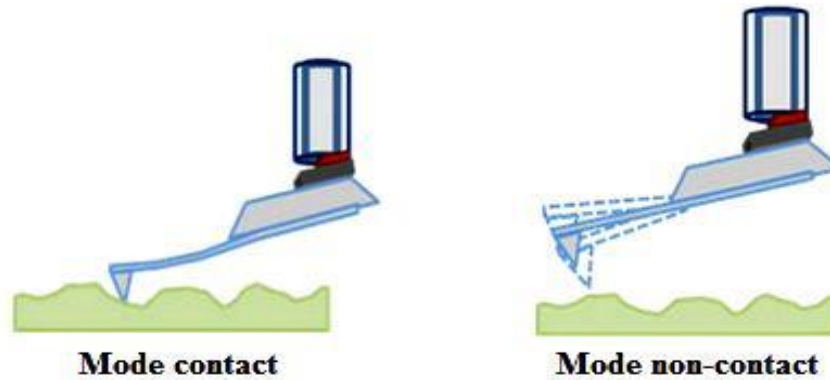


Figure II.7: Illustration des modes de fonctionnement de l'AFM[41,42].

Lorsqu'une surface est balayée, les atomes en bout de pointe et les atomes à la surface de l'échantillon interagissent par apparition de micro-répulsion. Cette force de répulsion (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...) qui respecte parfaitement la topographie de l'échantillon est proportionnelle à la déflexion du levier.

Les images de la surface sont ainsi obtenues par des déplacements horizontaux et verticaux de la pointe par rapport à l'échantillon. En mode sans contact, les images de l'AFM sont obtenues par la détection de la déflexion du levier de raideur fixe en tout point au cours du balayage surfacique[43].

La rugosité des surfaces peut être décrite en mode bidimensionnel ou pseudo-tridimensionnel à l'aide d'un nombre restreint de paramètres. L'analyse d'un profil de surface consiste d'une part en la connaissance des amplitudes illustrées par les paramètres issus de la statistique et d'autre part en la définition de fonctions spectrales (transformée de Fourier, densité spectrale de puissance...). En ce qui concerne les amplitudes, les principaux paramètres sont déterminés directement à partir de la fonction de distribution de hauteurs $p(z)$. Cette fonction définit dans l'intervalle entre z_{\min} et z_{\max} le paramètre R_t (rugosité maximale) et le paramètre R_p (hauteur moyenne) compris entre z et Δz . une mesure sur un tracé est illustrée schématiquement à la figure II-8 [44].

Avant tout, il faut signaler que les normes en vigueur préconisent plus de 18 paramètres différents pour décrire la rugosité des surfaces. Si on

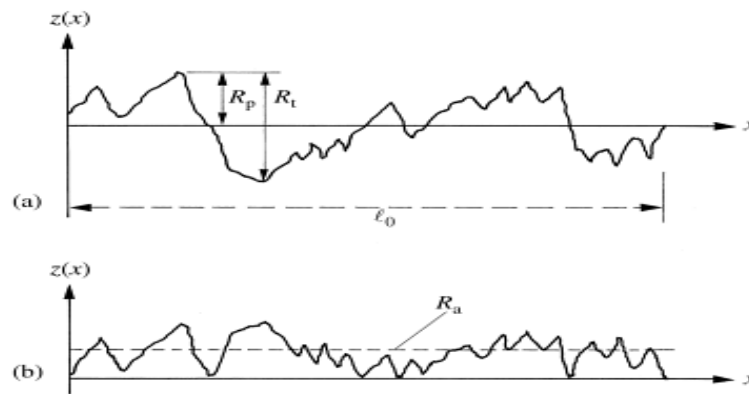


Figure II.8: illustration de quelques paramètres pour la caractérisation de la rugosité. Le profil de rugosité est tracé (a) sans modification et (b) avec des valeurs absolues de z [45].

Fait intervenir les valeurs absolues $|z_i|$, l'écart arithmétique moyen à la hauteur (rugosité) moyenne donne R_a :

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |z_i| = \int_0^{l_0} |z_i(x)| dx \quad (II.4)$$

La sommation peut se faire aussi par l'intégration sur l'ensemble des z_i entre 0 et l_0 comme illustré à la (figure II-8). Une variante de R_a est le paramètre R_z qui est défini comme suit :

$$R_z = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 |z_i| \quad (II.5)$$

En tenant compte seulement de 5 points consécutifs.

L'écart type des hauteurs est défini par le paramètre R_q comme la racine carrée de la variance :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i^2} = \sqrt{\frac{l}{l_0} \int_0^{l_0} z^2 dz} \quad (II.6)$$

En mode 3D, toutes les données concernant les amplitudes $z(x, y)$ peuvent être extrapolées à partir des données développées ci-dessus[46].

II.3.2 caractérisation structurale par diffractions des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomique. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces [47]. 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 premières plans de l'échantillon. Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractométrie enregistré (Figure II.9). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [48]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.7})$$

Avec :

- d_{hkl} : la distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin
- θ : l'angle entre le faisceau de rayon X.
- n : l'ordre de la réflexion.
- λ : longueur d'onde.

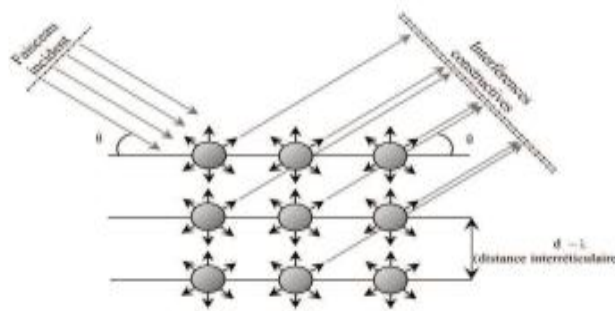


Figure II.9 : Loi de Bragg donnant des directions ou les interférences sont constructives.

A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la cristallographie de l'échantillon, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou la taille des grains). En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [49] :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II.8})$$

Où :

D : taille moyenne des cristallites (nm).

β : Largeur à mi hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.

0,9 : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

θ : Angle de diffraction.

Chapitre III

Résultats et discussions

Après avoir vu les principes de l'électrodéposition dans le chapitre I et les différentes méthodes et techniques utilisées dans l'élaboration et la caractérisation des dépôts dans le chapitre précédent, ce chapitre sera donc consacré à l'interprétation des résultats ainsi obtenus.

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre l'analyse électrochimique où les différents voltampérogrammes obtenus seront exposés, puis les courbes chronoampérométrie qui seront comparées au modèle théorique de nucléation proposé par Scharifker et Hills. Ensuite La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation morphologique, structurale de nos codépôts.

III.1 Conditions d'élaboration des dépôts

La préparation d'un alliage par voie électrochimique dépend de plusieurs paramètres tels que la nature des différents substrats qui constituent les électrodes de travail, le type d'électrolyte, la concentration de chaque ion métallique pris individuellement, le rapport des proportions des ions métalliques à déposer, la concentration totale des ions dans le bain électrolytique, le pH du milieu, et le potentiel appliquée. Dans notre étude nous sommes limite à l'étude de la concentration des ions dans les bains électrolytiques et l'effet de potentiel électrolytique, l'électrodéposition est faite à partir des sulfates a température ambiante sur des substrat en acier inoxydable(XC48).

III.2 Caractérisation électrochimique des dépôts Fe-Ni

III.2.1 Voltammétrie cyclique

Comme on a vu dans le chapitre II, la voltamétrie consiste à étudier la variation de la densité de courant en fonction du potentiel. Une première étape de cette étude est d'identifier le comportement électrochimique et le domaine de stabilité de notre substrat. Ceci a été réalisé par voltamétrie cyclique. Le substrat est testé dans l'électrolyte support (en absence des ions de Fe^{2+} et Ni^+). Le voltamogramme correspondant est représenté sur la figure III.1

On note qu'en absence des ions de Fe^{2+} et de Ni^{2+} dans la solution, aucune réaction ne se produit à la surface de l'électrode à l'exception de celle de dégagement d'hydrogène qui est inévitable dans les solutions aqueuses et qui commence à partir d'un potentiel de -0.5 V.

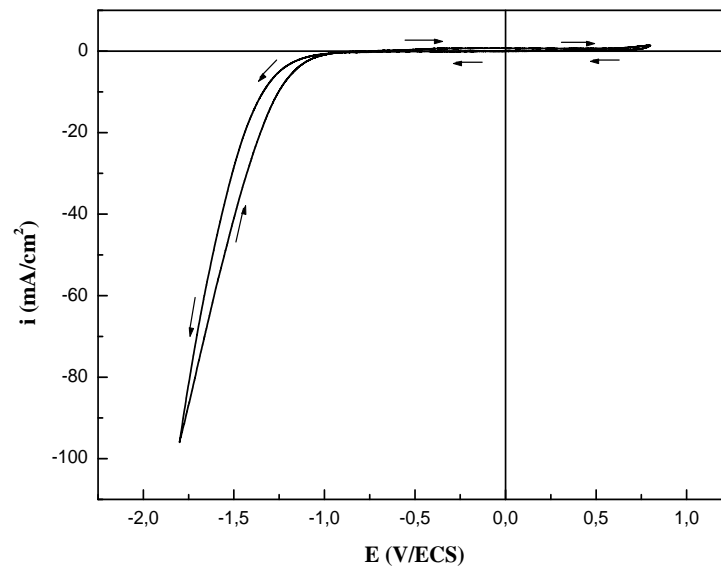


Figure III.1 : Voltampérogramme du substrat (ET) plongé dans l'électrolyte support.

a) Dépôt électrochimique de Fe

Avant de passer à l'alliage nous avons testé notre substrat dans des bains contenant le fer seul et le nickel seul. Pour le bain du Fe (contenant, 0.1M FeSO₄, 1M Na₂SO₄, 0.5M H₃BO₃ à pH=4) le voltamogramme correspondant est représenté sur la figure III.2. Le voltamogramme est réalisé pour un domaine de balayage de -1,6 à -0,8 V/ECS et avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. Cette courbe montre que lors du balayage allé on observe un courant cathodique qui correspond à la réaction de réduction des ions Fe²⁺ qui apparaît à un potentiel d'environ -1,05 V/ECS. Au balayage retour on observe deux pics d'oxydation aux positions -0,45 et -0,26 V/ECS qui correspondent à deux degrés d'oxydation de Fe (Fe²⁺ et Fe³⁺).

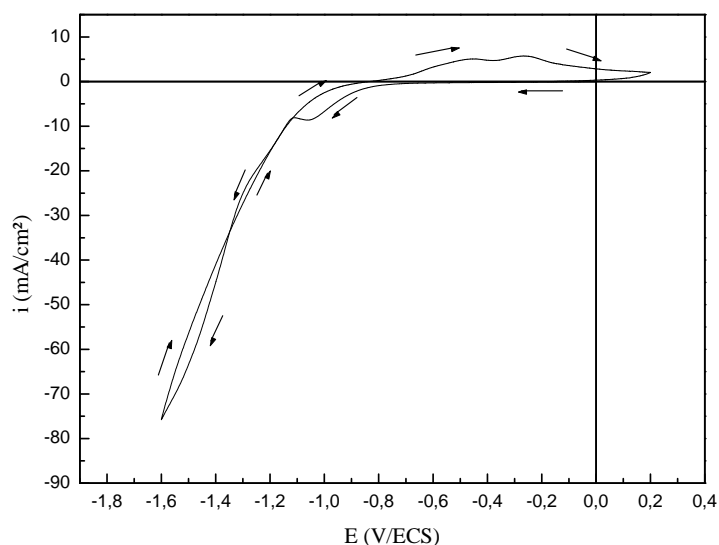


Figure III.2 : Voltampérogramme relatif au dépôt de : Fe à $V_b=20\text{mV/s}$.

b) Dépôt électrochimique de Ni

Après le test dans le bain de fer, notre substrat est testé dans le bain de nickel (contenant 0.1M NiSO₄, 1M Na₂SO₄ et 0.5 M H₃BO₃ à pH = 4) le voltamogramme correspondant est représenté sur la figure III.3. Le voltamogramme est réalisé pour un domaine de balayage de -1.5 à 0.4V/ECS et avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. Le pic de nickel est masqué par le courant de dégagement d'hydrogène, un seul pic. Lors de balayage retour, un petit pic d'oxydation apparaît vers -0,30V/ECS due à la dissolution des ions de Ni²⁺ et de dégagement d'hydrogène

Les deux voltamogrammes de fer et de nickel présentent un croisement entre les branches anodiques et cathodiques qui est due aux phénomènes de nucléation et de croissance (formation de nouvelles phases).

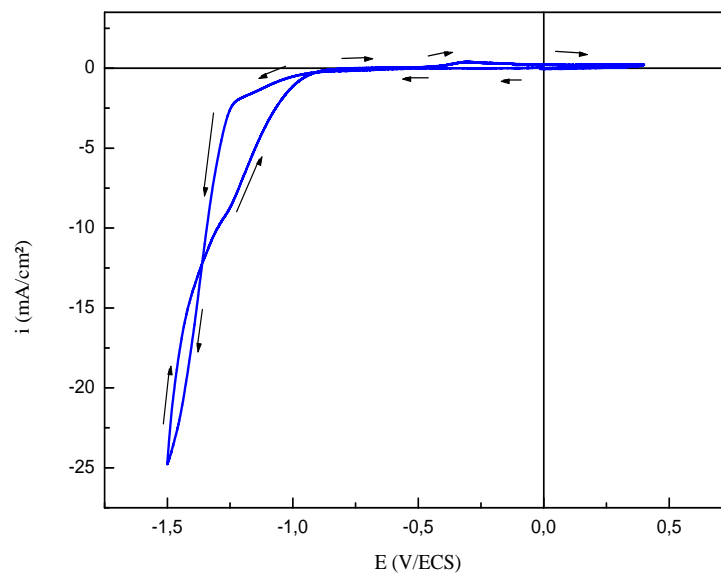


Figure III.3 : Voltamperogramme relatif au dépôt de : Ni à $V_b=20\text{mV/s}$.

c) Dépôt électrochimique de l'alliage Fe-Ni

Enfin, le substrat est plongé dans un bain Fe-Ni (contenant 0.1M NiSO₄, 0,1M FeSO₄, 1M Na₂SO₄ et 0.5 M H₃BO₃ à pH = 4). Le voltamogramme correspondant est représenté sur la figure III.4. Ce voltamogramme est réalisé pour un domaine de balayage de -1.6 à 0.8V/ECS et avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. On observe que le système est rapide. Cette courbe montre que lors de balayage aller on observe que le courant cathodique se déplace vers les valeurs plus négatives correspond à la réduction des ions de l'alliage. Au balayage retour on observe un pic intense se déplace vers les valeurs plus positives correspond à la dissolution de dépôts formés[49].

Une autre caractéristique de ce voltammogramme est la présence de croisement des branches cathodiques et anodiques ce qui est due aux phénomènes de nucléation et de croissance cristalline[50].

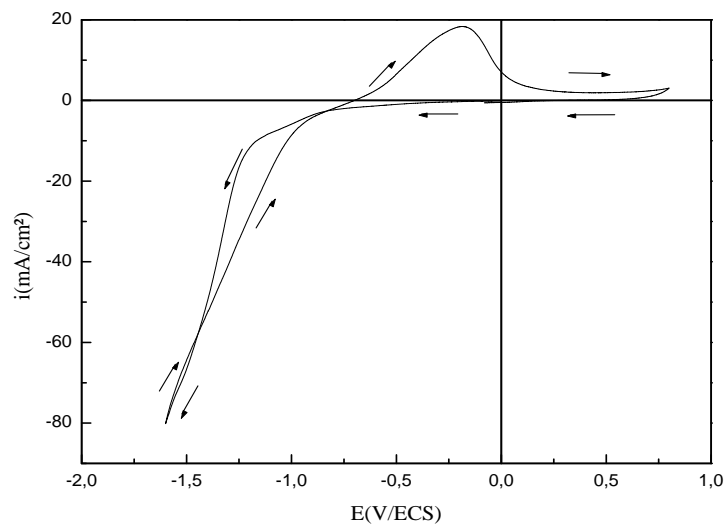


Figure III.4: Voltammogramme relatif au dépôt de l'alliage Fe-Ni à $V_b=20\text{mV/s}$.

III.2.1.1 Influence de la vitesse de balayage

Il est admis que la voltampérométrie cyclique rend compte des réactions intermédiaires qui ont lieu à la surface de l'électrode comme l'adsorption ou l'apparition de sites de nucléation. Elle a déjà été utilisée pour le dépôt de métaux à partir de solutions dont certains paramètres comme le pH ou la concentration variée. Certains auteurs ont montré que la vitesse de balayage en potentiel (v_b) a beaucoup d'influence aux premiers stades de la formation de la couche électrodéposée (nucléation)[51-52].

La figure III.5, représente des expériences réalisées avec la voltamétrie cyclique pour des différentes vitesses de balayage de 5 à 100 mV/s. Ces voltammogrammes ont été réalisés dans une gamme de potentiel varié entre + 0.8 et - 1.8 V/ECS.

Il est clair que l'intensité du courant cathodique diminue avec l'augmentation de la vitesse, ou le dépôt (la quantité déposée) est plus important.

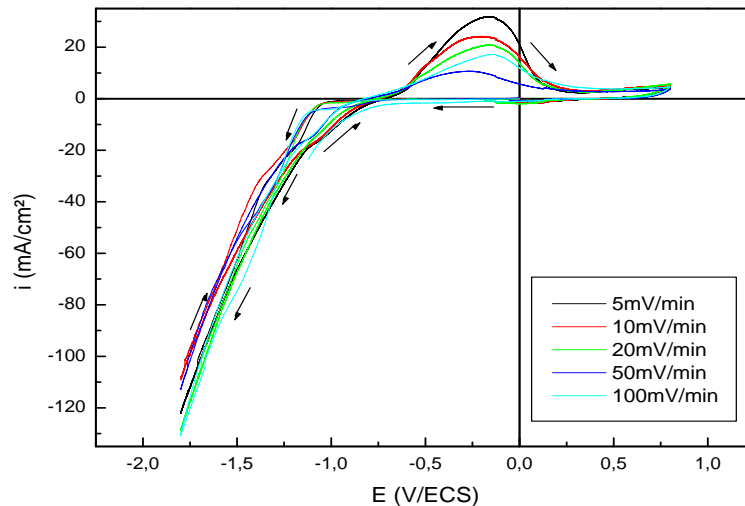


Figure III.5: voltampérogrammes cycliques obtenues lors de l'électrodéposition de Fe-Ni pour différentes vitesses de balayage.

Pour chacun des dépôts, le potentiel de réduction E_{pc} (début du changement de pente cathodique) de l'alliage Fe-Ni varie avec la vitesse de balayage en potentiel v_b , indiquant ainsi un changement au niveau de la cinétique de réduction. Du fait que les couches de $[Fe^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1$ sont déposées sur le même substrat dans les mêmes conditions expérimentales, des différences subsistent au niveau du potentiel de réduction de $[Fe^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1$ en fonction de la vitesse de balayage, comme le montrent le tableau III.1

Vitesse de balayage (mV/s)	05	10	20	50	100
$-I_{pc}$ (mA/cm ²)	17,49	21,03	26,59	39,37	60,7
$V^{1/2}(\text{mV/s})^{1/2}$	2,23	3,16	4,47	7,07	10

Tableau III.1: Valeurs des potentiels et des courants de pics cathodiques obtenus pour différentes vitesses de balayage relatif à l'alliage Fe-Ni.

En effet, la figure III.6 tracée à partir du tableau III.1 montre l'évolution de l'intensité de courant cathodique fonction de v_b lors de dépôt des alliages Fe-Ni. On constate que les courbes $I_{pc}=f(v_b)$ présentent globalement la même allure indépendamment du type de dépôt : à mesure que la vitesse de balayage en potentiel augmente, l'intensité de courant de réduction I_{pc} diminue.

La présentation des intensités des courants cathodiques en fonction de racine carrée de la vitesse de balayage est une droite de pente non nulle, ce qui indique que les réactions de réduction sont contrôlées par la diffusion des espèces électroactives vers l'électrode substrat.

Figure III.6: Variation de l'intensité du pic cathodique (i_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) pour l'électrodeposition de Fe-Ni sur un substrat de l'acier inoxydable.

III.2.1.2 Effet de la borne cathodique

Pour étudier l'effet de potentiel appliqué sur la déposition de l'alliage Fe-Ni, plusieurs voltampérogrammes ont été enregistrés en faisant varier le potentiel de la limite cathodique. Les courbes correspondantes sont présentées sur la figure III.7. En fonction de potentiel limite appliqué, on voit que les pics cathodiques se déplacent vers les potentiels les plus négatifs lorsque le potentiel limite augmente dans le sens cathodique. Lors de balayage retour, on observe seulement un pic d'oxydation avec un décalage vers les potentiels les plus positifs. Lorsqu'on varie le potentiel limite de -1.2 V/ECS jusqu'à -1.8 V/ECS, la densité du courant cathodique augmente.

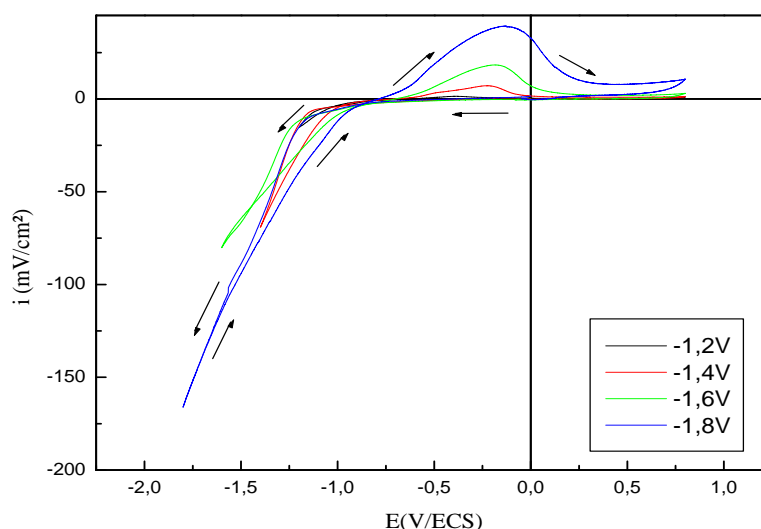


Figure III.7 : Voltampérogrammes obtenus à partir de : 0.1 M Fe SO₄+ 0.1 M NiSO₄+1M Na₂SO₄ et 0.5 M H₃BO₃ à différents potentiels limites.

III.2.1.3 Effet de composition des bains

Le substrat est plongé dans les bains Fe-Ni (2/1), Fe-Ni (1/1) et Fe-Ni(1/2). Les voltamogrammes correspondants sont représentés sur la figure III.8

On remarque que l'augmentation de la proportion du Fe dans l'alliage cause une augmentation de pic de dissolution de dépôt de notre alliage selon l'ordre de décomposition (2/1), (1/1) et (1/2), respectivement. Les pics cathodiques associés à l'électrolyte contenant les proportions (1/1) et (2/1) sont nettement masqués par le pic de réduction des protons. Pour la composition (1/2), on observe un pic cathodique vers -1,5 V qui est caractéristique du dépôt de notre alliage.

Pour les branches anodiques (associée à la dissolution de la couche d'alliage précédemment formé), les potentiels de pic d'oxydation se déplacent vers les potentiels les plus positifs en augmentant la proportion du Fe dans les alliages Fe-Ni. Il est clair que la cinétique des réactions cathodiques et anodiques lors de l'électrodéposition de l'alliage Fe-Ni est fortement influencée par la composition du bain électrolytique.

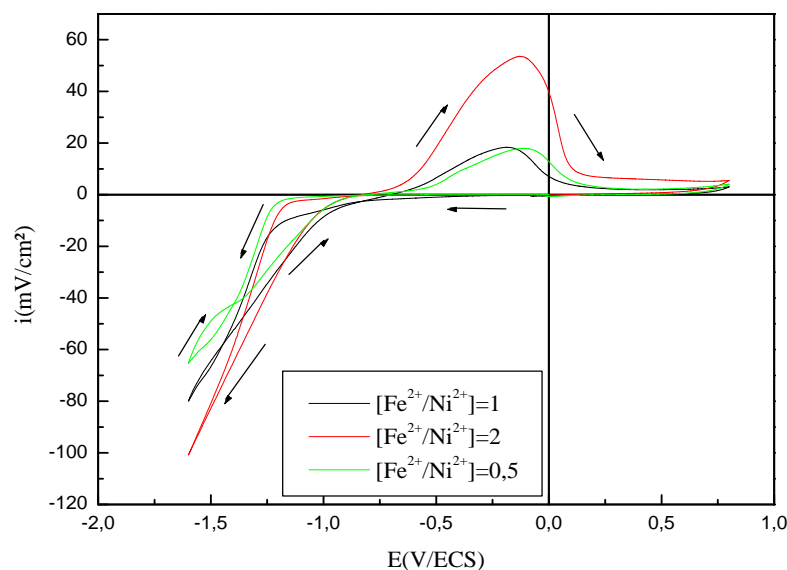


Figure III.8 : Voltamperogramme relatif au dépôt de l'alliage Fe-Ni pour rapport : 1,2 et 0,5 à $V_b=20\text{mV/s}$.

III.2.1.4 Rendement en courant

Le rendement de la réaction de déposition est obtenu en effectuant le rapport entre la charge ayant traversé l'électrode lors du dépôt et la charge du pic de dissolution, ce rendement est calculé suivant la relation [53-54] :

$$R_C = \frac{Q_{anod}}{Q_{cathod}} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Les valeurs du rendement calculées à partir des voltampérogrammes de la figure III.7 sont représentées dans le tableau III.2.

E_{limite} (V/ECS)		-1,2	-1,4	-1,6	-1,8
R (%)	$[Fe^{2+}/Ni^{2+}]=1$	22,16	14,48	20,42	25,09
	$[Fe^{2+}/Ni^{2+}]=2$	45,15	29,10	57,43	28,34
	$[Fe^{2+}/Ni^{2+}]=0,5$	22,74	15,13	28,35	17,23

Tableau III.2 Valeurs du rendement en courant pour les différentes limites cathodiques appliquées sur des compositions de l'alliage Fe-Ni pour les rapports [1/1], [2/1] et [1/2].

Le tableau III.2 quantifié la contribution de la réaction de dégagement d'hydrogène lors du processus de l'électrodéposition de l'alliage Fe-Ni à différents potentiels appliqués pour les trois bains.

Généralement, l'augmentation du rendement en courant est expliquée par la faible réduction du proton en présence des métaux[55].

Notons simplement que le dégagement d'hydrogène est le processus responsable de cette diminution des valeurs de rendements en courants (RC) lors de l'électrodéposition de Fe et de Ni.

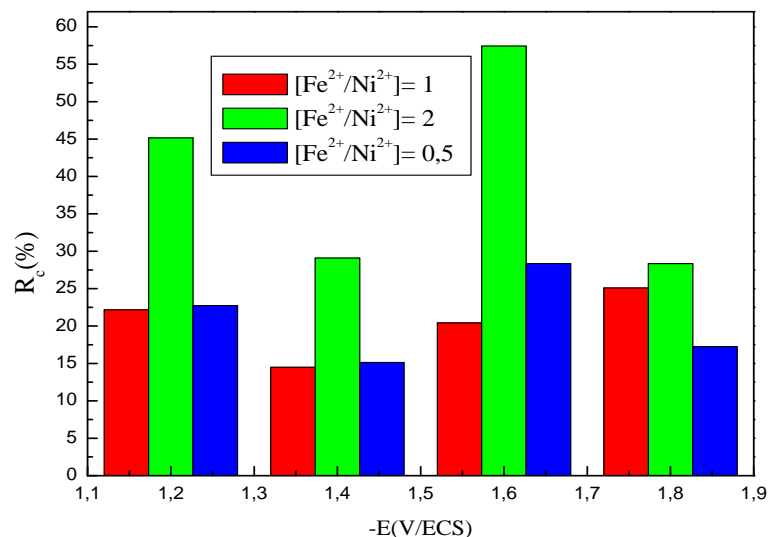


Figure III.9: Variation du rendement en courant (RC) en fonction du potentiel de dépôt de l'alliage Fe-Ni dans des différentes compositions des bains.

Le rendement en courant maximal est obtenue à partir de potentiel de -1,6V dans le bain de rapport $[Fe^{2+}/Ni^{2+}]=2$. Il est clair que la proportion du fer dans le bain électrolytique influencé sur le rendement en courant.

III.2.2 Chronoampérométrie

Les électrodépôts l'alliage Fe-Ni ont été réalisés sous contrôle potentiostatique. L'électrode substrat est soumise à différents potentiels et l'électrodéposition a duré 30 s. Les courbes chronoampérométriques $i = f(t)$ correspondantes sont représentées sur la Figure III.10.

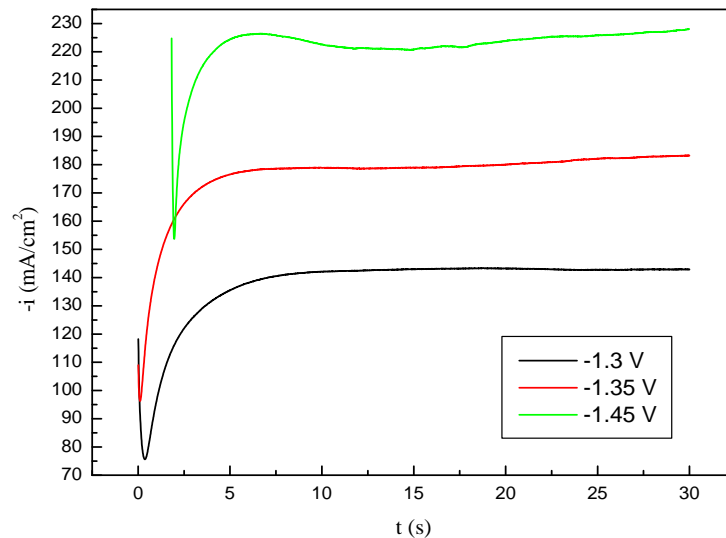


Figure III.10 : Réponse courant-temps de la déposition de l'alliage Fe-Ni pour différents potentiels.

Généralement ces courbes présentent les mêmes allures. En effet une chute du courant au début du processus qui est due à la charge de la double couche électrochimique et également au temps nécessaire pour la formation des germes sur les sites actifs de la surface, puis le courant augmente jusqu'à un maximum i_{\max} pendant un temps maximal t_{\max} . Cette croissance des germes se traduit par l'augmentation de la surface active de l'électrode et en fin le courant décroît rapidement puis s'étend ce qui conduit à un régime de diffusion qui limite le processus. Les mêmes allures sont observées par auteur qui ont étudié l'électrodéposition des métaux sur une surface métallique[56].

Ces auteurs suggèrent que l'augmentation du courant observée peut être expliquée par la formation des premiers cristaux (phénomène de nucléation). Le courant diminue rapidement au moment où des zones de diffusion sont développées, ces zones demeurent responsables de l'étape suivante où un régime de diffusion pur s'établit. Il est admis que si le potentiel imposé est important alors le phénomène de nucléation des germes sur le substrat est rapide. Également ces courbes montrent que les courants limites établis, sont d'autant plus élevés que les régimes sur potentiel sont importants. Le tableau III.3 rassemble les valeurs des potentiels imposés, les valeurs maximales i_{\max} des courants de transition et t_{\max} temps au bout duquel ces courants sont atteints pour l'alliage Fe-Ni.

Les résultats obtenus montrent qu'en augmentant le potentiel appliqué, le courant de transition i_{\max} augmente mais le temps de transition diminue. Cela implique que l'accélération des phénomènes d'électrocristallisation est favorisée de plus en plus que les potentiels imposés sont suffisamment cathodiques. Ceci est une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de nucléation et de croissance (3D) sous contrôle diffusionnel[57].

E (V/ECS)	-1,3	-1,35	-1,4	-1,45
i_{\max} (mA/cm ²)	138,1	177,8	175,3	226,3
t_{\max} (s)	5,76	5,48	4,12	6,33

Tableau III.3 : Valeurs de i_{\max} et t_{\max} pour les différents potentiels appliqués.

Le tableau III.3 rassemble les valeurs de t_{\max} ainsi que la densité du courant correspondante, i_{\max} , à différentes valeurs des potentiels appliqués. D'après les valeurs de ce tableau, il est important de noter que lorsque le potentiel augmente, le temps maximum est considérablement diminué, si on applique un potentiel supérieur à -1,4V cet effet est réduit.

III.2.3 Mécanisme de nucléation et croissance

L'analyse des premiers stades de la déposition électrochimique des métaux et des alliages est possible par la représentation (considérons la partie ascendante de la courbe transitoire) $i=f(t^{1/2})$ pour la nucléation instantanée (équation III.2) et $i=f(t^{3/2})$ pour la nucléation progressive (équation III.6).

$$i = nFD^{3/2}c^{1/2}N_{\infty}Kt^{1/2} \quad (\text{III.2})$$

Pour une nucléation progressive :

$$i = \frac{nFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp \left[-\frac{2}{3}AN_{\infty}\pi Dt^2 \left(\frac{8\pi cM^{1/2}}{\rho} \right) \right] \right] \quad (\text{III.3})$$

$$i = \frac{nFD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp \left[-AN_{\infty}\pi k'Dt/2 \right] \right] \quad (\text{III.4})$$

Où

$$k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{III.5})$$

A un temps très faible, $N_{\infty}t \rightarrow 0$, et la relation (III.6) pour une nucléation progressive :

$$i = nFD^{3/2}c^{1/2}AN_{\infty}k't^{3/2} \quad (III.6)$$

Où D est le coefficient de diffusion, nF est la charge molaire des espèces électrodéposés, c la concentration de l'espèce électroactive, ρ la masse volumique du film, M la masse atomique du dépôt.

La figure III.11 présente une parfaite linéarité de (a) : $i=f(t^{1/2})$ et non linéarité de (b) : $i=f(t^{3/2})$ pour $t < t_{max}$; c'est-à-dire avant que l'étape de diffusion limitante s'établisse. Ceci montre clairement, que les premiers stades de nucléations des alliages $[Fe^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1$ progressivement suivent une nucléation de type instantanée.

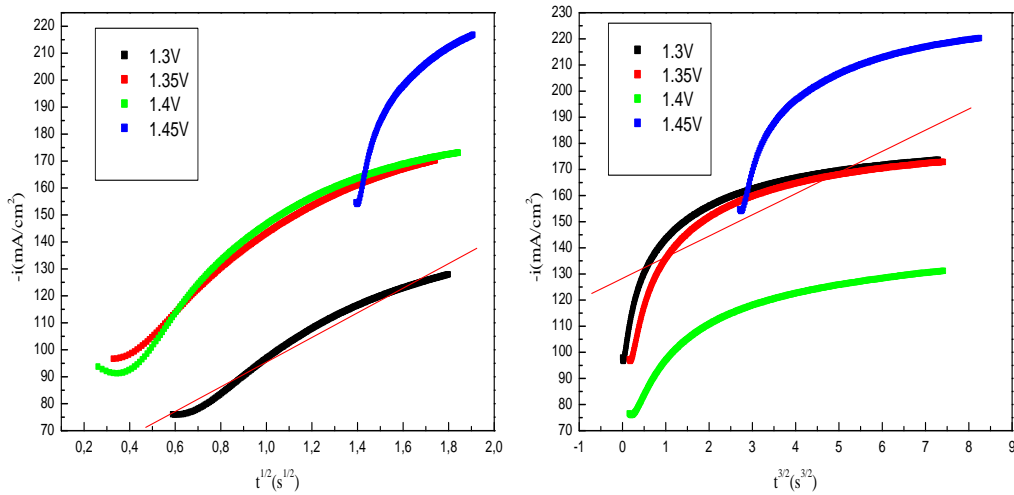


Figure III.11: Dépendance de courant de transition en fonction de $t^{1/2}$ et de $t^{3/2}$ pour les premiers stades de nucléation.

Afin de confirmer le type de nucléation, il est commode de mettre les équations des transitoires $i(t)$ sous une forme adimensionnelle données précédemment (équation III.7 et équation III.8), selon le modèle de Scharifker-Hills.

Ainsi pour une nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = 1,9542 \left(\frac{t_{max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-1,2546 \frac{t}{t_{max}}\right)\right]^2 \quad (III.7)$$

et pour une nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = 1,2254 \left(\frac{t_{max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-23367 \frac{t^2}{t_{max}^2}\right)\right]^2 \quad (III.8)$$

La figure III.12 montre un exemple caractéristique de transitoire normalisée de courbes expérimentales et des courbes théoriques correspondantes à des nucléations instantanée et progressive pour la déposition de l'alliage Fe-Ni.

Figure III.12 : Transitoires du courant normalisés $(i/i_{max})^2$ en fonction de (t/t_{max}) lors de l'électrodéposition de l'alliage Fe-Ni.

Pour les surtensions -1.3, -1,35 et -1,4 V/ECS, les données expérimentales divergent de modèle théorique de Scharifker-Hills, dès les premiers instants de dépôt. Ceci est dû à l'existence d'autres réactions prépondérantes que la déposition de l'alliage Fe-Ni. On voit bien que le modèle de Scharifker-Hills s'applique seulement lorsque le potentiel appliqué (surtension) sert à l'électrocristallisation de dépôt métallique en l'absence d'autres réactions concurrentes (réaction de dégagement d'hydrogène, adsorption d'espèces sur la surface d'électrode, ...).

Pour une surtension de -1.45 V/ECS, les courbes expérimentales suivent le mode instantané de nucléation. Ceci veut dire que les atomes s'incorporent au dépôt au niveau de sites de nucléation préexistants, sans création de nouveaux centres de nucléation et la nucléation se produit ainsi indépendamment du temps. Les sites de nucléation sont probablement localisés au niveau des bords de marches ou des défauts présents sur les terrasses de la surface du substrat.

Il est important de noter également qu'une déviation des courbes expérimentales des courbes théoriques a été observée lorsque $t/t_{max} > 1.25$. Cette déviation des courbes est liée à la réaction de dégagement d'hydrogène. Donc aux premiers stades de déposition de Fe-Ni à ces potentiels et jusqu'à une limite $t/t_{max} > 1.25$ la réaction d'électrodéposition de Fe-Ni est prépondérante. Au-delà de cette limite, la déposition de l'alliage est accompagnée par

ledégagement d'hydrogène. Ceci montre clairement que le choix judicieux du potentiel de dépôt permet de réaliser des dépôts compacts avec les propriétés désirées.

III.3 Caractérisation ex-situ des dépôts

III.3.1 Caractérisation morphologique

La rugosité de surface est l'une des paramètres topographiques le plus important qui peut être tirée à partir de l'analyse des informations obtenues à partir des images AFM[58-59]. Les résultats sont exprimés sous forme de rugosité moyenne (R_m) qui présente la moyenne arithmétique de la variation de hauteur sur les profils de rugosité, ainsi que le RMS (RootMean Square) qui est l'écartement moyen des pics de rugosité de surface[60]. La variation de ces paramètres, exprimés en nm donne une description générale sur l'influence de la concentration de Fe sur la rugosité de surface. Les images des films de nos électrodépôts ont été réalisées par un microscope à force atomique de (modèle MFP 3D Asylum Research an Oxford Instruments company). Cette caractérisation a été réalisée au laboratoire de chimie ingénierie moléculaire et nanostructure (LCIMN)-Université Ferhat Abbas Sétif-1.

a- Effet de composition

La figure III.13 présente des images AFM en 2D et en 3D, montrent que la taille des grains augmente de plus en plus que la concentration de Fer augmente dans la solution. Ainsi que les grains des électrodépôts apparaissent sous forme granulaire bien distribués sur la totalité de la surface du substrat. Ces images montrent aussi une différence dans la taille des grains pour chaque dépôt, pour les dépôts des alliages avec les rapports $[Fe^{2+}] / [Ni^{2+}] = 0,5$; $[Fe^{2+}] / [Ni^{2+}] = 1$ présentent des grains avec des tailles petites, mais pour le rapport $[Fe^{2+}] / [Ni^{2+}] = 2$ les grains se transforme se forme des agrégats.

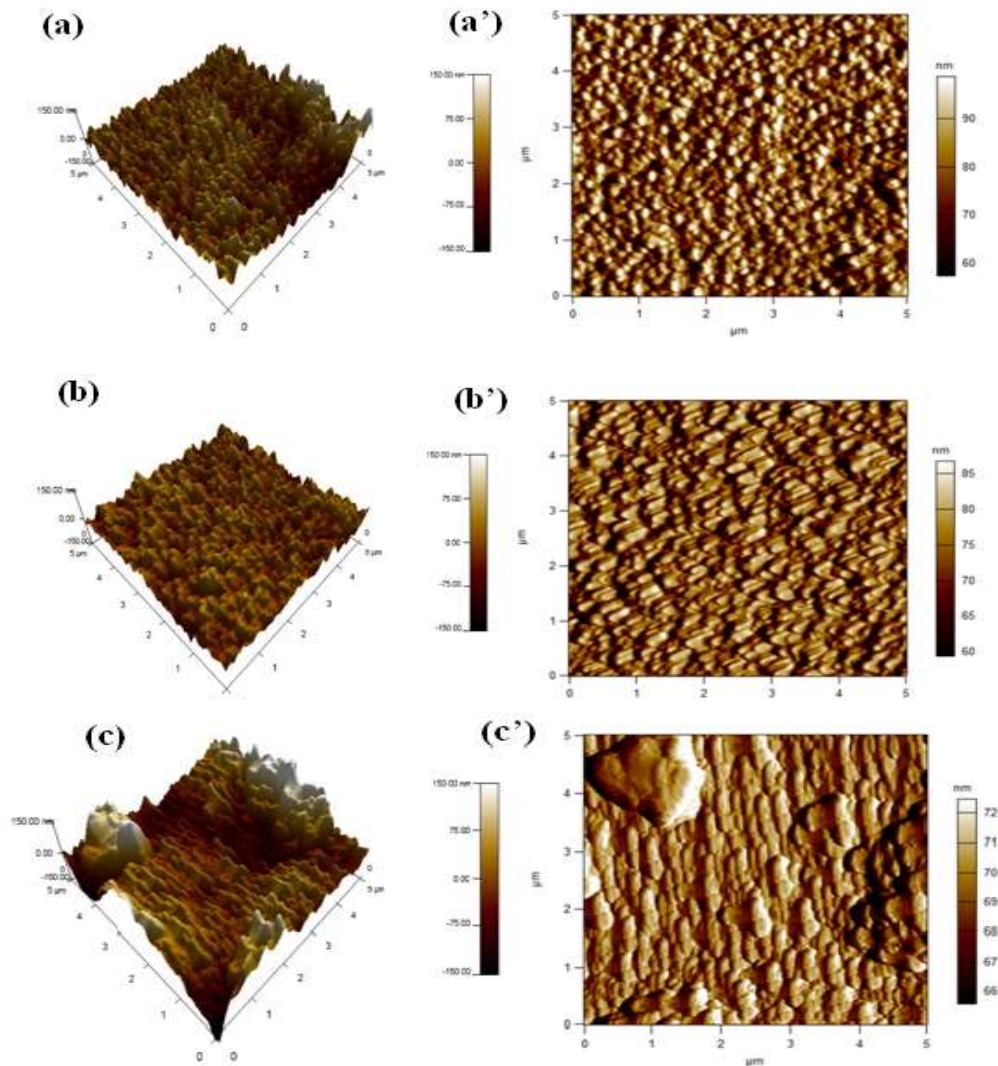


Figure II.13. Images AFM en 3D et 2D de : a),a') $[Fe^{2+}]/[Ni^{2+}] = 0,5$; b),b') $[Fe^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1$ et c),c') $[Fe^{2+}]/[Ni^{2+}] = 2$.

Élément	$[Fe^{2+}]/[Ni^{2+}] = 0,5$	$[Fe^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1$	$[Fe^{2+}]/[Ni^{2+}] = 2$
RMS (nm)	21,020	34,957	57,284

Tableau III.4 : Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM d'alliage Fe-Ni pour différentes compositions des bains.

b- Effet de potentiel

La figure III.14 présente des images AFM en 2D et en 3D de l'alliage de Fe-Ni à différentes potentialités de dépôt, montrent que la taille des grains augmente avec la diminution de potentialité de dépôt. Ainsi que les grains des électrodépôts apparaissent sous forme granulaire bien

distribués sur la totalité de la surface du substrat. Le potentiel -1,1V présente des grains avec des tailles petites, mais pour le potentiel -1,2V les grains se transforme se forme des agrégats.

Le tableau suivante rassemble les valeurs de la rugosité de l'alliage Fe-Ni de rapport $[Fe^{2+}/Ni^{2+}] = 1$ à différentes potentiels.

On observe que la valeur de la rugosité diminue avec la diminution du potentiel.

Potentiel (V/ECS)	-1,1	-1,2
RMS (nm)	34,957	25,88

Tableau III.5 Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM d'alliage Fe-Ni pour différentes potentiels de déposition.

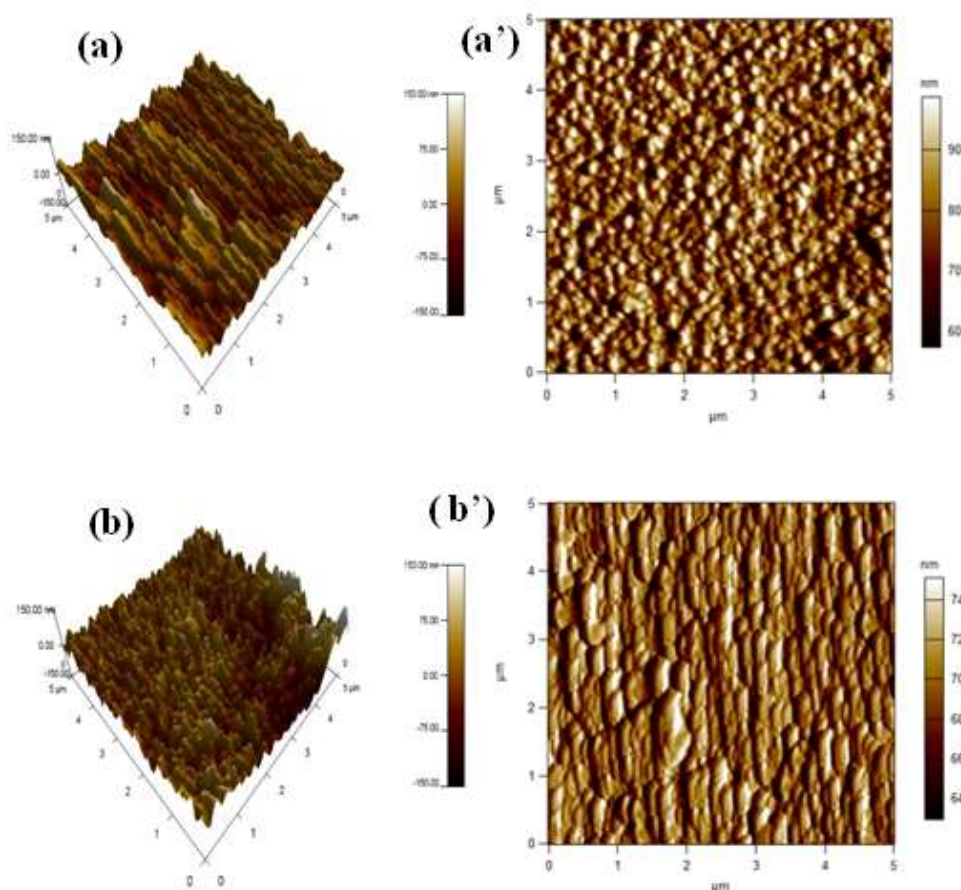


Figure II.14. Image AFM en 3D et en 2D de $[Fe^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1$ Pour a), a') : $E_1 = -1.1V$; b), b') $E_2 = -1.2V$.

III.3.2 Caractérisation structurale des dépôts (DRX)

Après les analyses morphologiques effectuées par AFM, les différents échantillons ont été caractérisés par la technique de la diffraction des rayons X (DRX). Les expériences de diffraction ont été réalisées sur un diffractomètre Philips X'PERT MPD sur un goniomètre $\theta/2\theta$, le rayonnement est produit par une anticathode de cuivre $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).

Le tableau suivant résumé les valeurs des potentiels appliqué et les rapports des concentrations des bains analysé.

$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$		1/2	1/1	2/1
E (V/ECS)	-1,1	S1	S3	S5
	-1,2	S2	S4	S6

Tableau III.6 : les potentiels et les rapports de concentrations correspondants aux échantillons analysés.

Effet de la composition

La figure III.15 rassemble les diffractogrammes DRX descouches électrodéposées de l'alliage Fe-Ni pour les compositions (1/2), (1/1) et (2/1), électrodéposés à -1.1 V. Ces diagrammes indiquent que les films de l'alliage Fe-Ni ont une structure cristalline marquée par la présence de trois pics, le premier situé à $2\theta = 44,7^\circ$ correspond à la structure cfc avec l'orientation (111) et le deuxième vers $2\theta = 65^\circ$ qui correspond à la structure cbc avec l'orientation (200) donné par Fe et le troisième vers $2\theta = 82,3^\circ$ qui correspond à la structure cfc d'orientation (311) donné par Ni. La même structure a été observée par Nagayama et al [61].

Une structure mixte bccfc est observée pour tous les dépôts. Il n'y a pas de changement notable dans la texture et l'orientation et l'intensité des pics en changeant la composition des bains.

Ceci met en évidence des modifications microstructurales de ces films. Nous avons ainsi estimé la taille des cristallites (D), les paramètres de maille (a). La taille des cristallites est déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction par l'utilisation de la relation classique de Scherrer [62]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III. 9})$$

Où

D : est la taille moyenne des cristallites (nm),

β : La largeur à mi-hauteur du pic dediffraction,

λ :La longueur d'onde des rayons X ($\lambda_{K\alpha 1}(Cu) = 1.5406 \text{ \AA}$)

θ : La position du pic de diffraction.

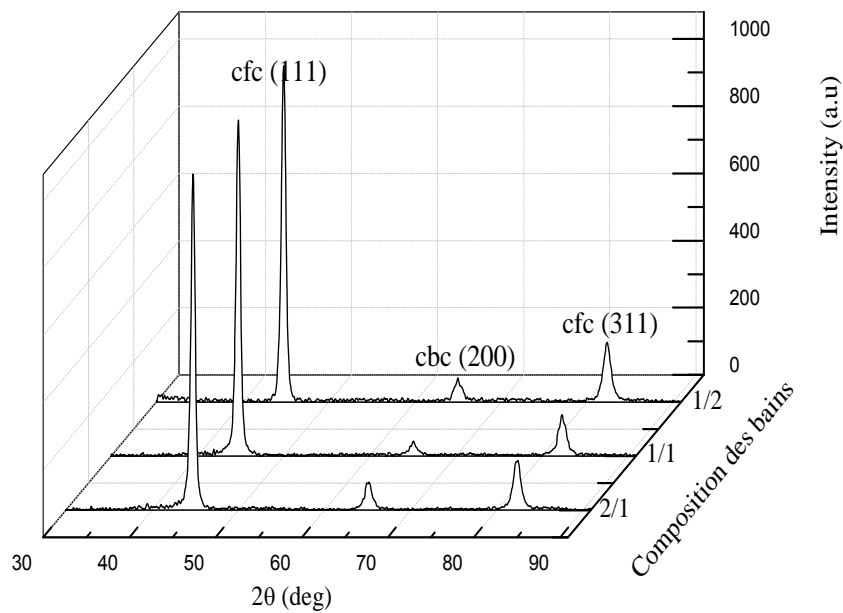


Figure III.15 : *Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de l'alliage Fe-Ni électrodéposés sur des substrats d'acier inoxydable à partir des bains de différente compositions.*

Le tableau suivant présent les résultats obtenus pour le pic le plus intense selon la direction (111) cfc.

[Fe ²⁺]/[Ni ²⁺]	2θ (°)	FWHM (°) β	D (nm)
0,5	44,74	0,62852	9,591
1	44,74	0,61418	9,815
2	44,74	0,59708	10,096

Tableau III.7: *Evolution des paramètres structuraux de l'alliage Fe-Ni électrodéposé à différentes compositions des bains à un potentiel de -1,1V.*

Effet de potentiel :

La figure III.16 rassemble les diagrammes DRX descouches électrodéposées de l'alliage Fe-Ni pour le rapport (1/1), électrodéposés à deux potentiels -1,1 V et -1,2V. Ces diagrammes indiquent que les films de l'alliage Fe-Ni ont la même structure cristalline marquée par la présence de trois pics. On a obtenu le même résultat que pour l'effet de la composition.

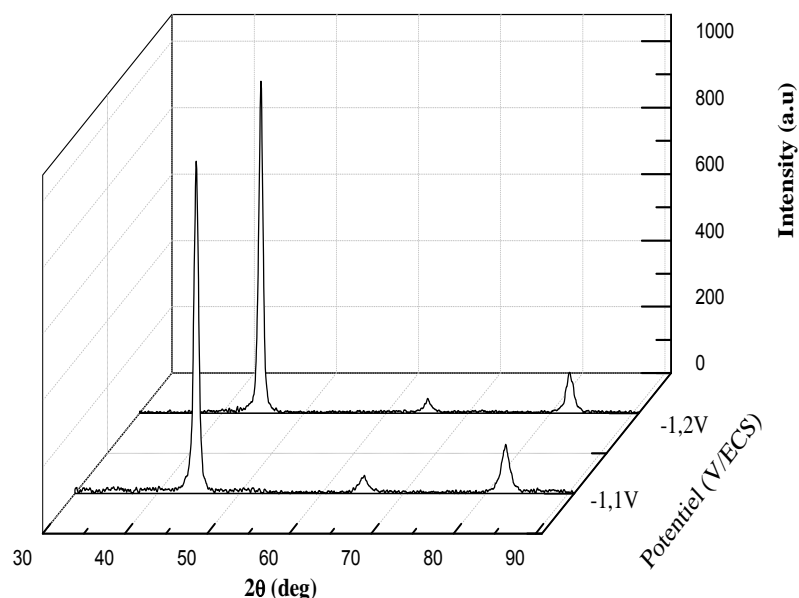


Figure III.15 : *Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de l'alliage Fe-Ni électrodéposés sur des substrats d'acier inoxydable à partir de deux potentiels*

Le tableau suivant présente les résultats obtenus pour le pic le plus intense selon la direction (111) cfc.

E (V/ECS)	2θ (°)	FWHM (°) β	D (nm)
-1,1	44,74	0,61	28,165
-1,2	44,3	0,67	25,642

Tableau III.8: *Evolution des paramètres structuraux de l'alliage Fe-Ni électrodéposé dans deux potentiels différents.*

Conclusion générale

CONCLUSION

Dans le cadre de ce travail de mémoire, nous nous sommes intéressés à la formation électrochimique des dépôts des alliages de Fe-Ni sur un substrat d'acier. Nous avons tenté de relier les paramètres de l'électrodéposition aux processus de nucléation et croissance, à la composition, à la morphologie et à la structure cristalline de ces alliages.

L'étude des processus électrochimiques impliqués dans l'électrodéposition nous a permis de mettre en évidence les paramètres de déposition de l'alliage Fe-Ni. La cinétique de réaction de déposition de fer et de nickel est contrôlée par la diffusion. Le changement du rapport Fe/Ni dans l'électrolyte a permis d'observer des modifications dans les courbes voltampérométriques selon la concentration du Fe. L'effet du potentiel appliqué sur le rendement en courant (RC) a montré qu'un maximum en RC (57,43 %) a été obtenu pour un film élaboré à -1.6 V/ECS, ce rendement diminue si on applique un potentiel supérieur à -1,6V, cela est liée aux réactions concurrentes (dégagement d'hydrogène). L'étude du courant transitoire a montré que les courbes chronoampérométrique généralement ont les mêmes allures avec une augmentation de i_{max} et une diminution de t_{max} en fonction du potentiel appliqué. Le mécanisme de la nucléation lors de l'électrodéposition d'alliage Fe-Ni est de mode instantané.

La caractérisation morphologique des dépôts Fe-Ni par microscopie à force atomique présente des morphologies différentes qui dépendent de la composition du bain et du potentiel de déposition. La rugosité augmente avec l'augmentation du potentiel de déposition est l'augmentation de la proportion du fer dans le bain.

Les résultats relatifs à l'étude structurale des codépôts Fe-Ni montrent que les films ont une structure cristalline composée de deux phases cubique face centrée (cfc) et cubique à base centré (cbc).

Donc, le paramètre électrochimique (concentration et potentiel appliqué) jouer un rôle très important dans l'électrodéposition des alliages de Fe-Ni.

Références bibliographiques

- [1] J. O. Dukovic, "Current distribution and shape change in electrodeposition of thin films for microelectronic fabrication" in *Adv. Electrochem. Sci. and Eng.*, Vol.3, H. Gerischer, C. W. Tobias (eds.), p117 (1993).
- [2] P. Rai-Choudhury (ed.), *Handbook of microlithography, Micromachining and microfabrication*, Vol.2 *Micromachining and Microfabrication*, SPIE Press, Bellingham WA (1997).
- [3] C. H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, Wiley VCH, New York, p. 192, 1998.
- [4] J. O. Dukovic, "Current distribution and shape change in electrodeposition of thin films for microelectronic fabrication" in *Adv. Electrochem. Sci. and Eng.*, Vol.3, H. Gerischer, C. W. Tobias (eds.), p117 (1993).
- [5] F. Murilo, B. Hugo Suffredini, Valber A. Pedrosa, Sonia T. Tanimoto, Sergio A.S. Machado, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5612
- [6] M. Geneviève, L. Dummas, I. Rager, « l'indispensable en reaction ioniques en solution aqueuse PARTIE I : Les reactions d'oxydoréduction », BREAL.2003, imprimer en France.
- [7] A. M. Martinez, A. M. Fernández, L. G. Arriaga, U. Canob, *Materials Chemistry and Physics* 95 (2006) 270.
- [8] G. Yogeewaran, C.R. Chenthamarakshan, A. Seshadri, N.R. de Tacconi, K. Rajeshwar, *Thin Solid Films* 515 (2006) 2464.
- [9] F. Hamadach, « Réalisation de nanocomposites de Fer, de Cobalt et de leurs alliages à matrice Silicium, Elaboration par voie électrochimique et analyse physico-chimique », Thèse de doctorat, USTHB, Alger, (2005).
- [10] K. L. Rabah, « Convection par gradient de susceptibilité magnétique. Effets sur l'électrodéposition du cuivre et de l'alliage cobalt-fer », Thèse Docteur, Université De Reims, (2007).
- [11] L. C. Wang, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, M. Taoc, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3090.

Références bibliographique

- [12] M. Paunovic, M. Schlesinger. "Fundamentals of Electrochemical Deposition", John Wiley & Sons Inc. second edition (2006).
- [13] Waldfried Plieth "Electrochemistry for Materials Science" Elsevier (2008).
- [14] T. Erdey-Gruz et M. Volmer, Z. Phys. Chem. A150, (1930) 203
- [15] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, Philos. Trans. R. Soc. London A243 (1951) 299.
- [16] G. Oskam, J.G. Long, A. Natarajan, P.C. Searson, J.Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998)1927.
- [17] G.J. Hills, D.J. Schiffrin, J. Thomson, Electrochim. Acta, 19 (1974) 657.
- [18] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B.R. Scharifker, J. Electroanal. Chem. 138(1982) 225.
- [19] B. R. Scharifker, G. J. Hills, Electrochim. Acta. 28 (1983) 879.
- [20] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, "Electrochemical Phase Formation and Growth: an introduction to the initial stages of metals deposition" VCH Weinheim (Germany) (1996).
- [21] W. Obrentov, I. Schmidt et W.J. Lorenz J.Electrochem. Soc. march 140 (1993),
- [22] M. Volmer, Kinetik Der Phasenbildung, Steinkopf, Dresden, (1939).
- [23] F.C. Frank, J.H van Der Merwe, Proc. R. Soc. A198 (1949) 205.
- [24] L. Krastanov, Stranski, Sitzber. Akad. Wiss Wien, B 146, (1938) 797
- [25] M.R. KHELLADI, Thèse de Doctorat, Université de FERHAT ABBAS-SETIF, Algérie(2012).
- [26] C. Élisabeth « Alliages électrodéposés », Techniques de l'Ingénieur. M1620.
- [27] J. Amblard, « Electrocrystallisation - Aspects fondamentaux », Techniques de l'Ingénieur, D906 (1976)
- [28] L.T. Romankiw, T.A. Palumbo, Electrodeposition Technology. Theory and Practice, Ed. L.T. Romankiw, D.R. Turner (Pennington, NJ: Electrochemical Society) p 13 (1988).
- [29] Mohen J.-P., Métallurgie préhistorique : introduction à la paléoméallurgie, publié par Masson (1990)

- [30] A. Tallec, *Electrochimie organique : Synthèse et mécanismes*, Edit. Masson, (1985).
- [31] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie : Principes, methods et applications*, Edit. Masson, (1983).
- [32] C. Fernandez-Sanchez; C.J. McNeil and K. Rawson, "Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development; *Trends in Analytical Chemistry*", 2005. 24(1): p. 37-48.
- [33] C. Gabrielli; M Kaddam; H Takenouti; VU Quangkinh; F. Bourelier, "The relationship between the impedance of corroding electrode and its polarization resistance determined by a linear voltage sweep technique". *Electrochimica Acta*, 1979 vols. 24, p. 61-65.
- [34] B. Trémillon, *Electrochimie Analytique et Réaction en Solution*, Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [35] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [36] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, *Electrochim. Acta*. 50 (2005) 2047.
- [37] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, *Electrochim. Acta*. 51 (2005) 1941.
- [38] C. Moysan, Thèse de Doctorat, Université de Rennes I, France (2009).
- [39] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930.
- [40] S. Decossas, «Interactions faibles protéine-protéine en solution : la malate déshydrogénase halophile», Thèse de Doctorat. Université Grenoble 1 (Joseph Fourier), France (2001).
- [41] L. Breuil, Thèse de Doctorat, Université de Lille-Flandres-Artois, France (2000).
- [42] H-Q. Li, "The common AFM modes", (1997).
- [43] M. Zitouni, Thèse de Doctorat, Université de Batna, Algérie (2011).
- [44] E. Bergmann, H. J. Mathieu, R. Gras, «Analyse et technologie des surfaces couches minces et tribologie » 1er édition, en suisse, 2003.
- [45] A. Michel, Thèse de Doctorat, ULP de Strasbourg, France (1995).
- [46] P. Lavature, C. Jean. Me Graw-Hill. *Chimie des Solutions*, Québec (1985).
- [47] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [48] J. Peng, Thèse de Doctorat, ENSAM de Paris, France (2006).
- [49] B. Robotin, A. Ispas, V. Coman, A. Bund, P. Ilea, *Waste Management* 33 (2013). 2386.

Références bibliographique

- [50] T. J. Kemp, "Southampton electrochemistry group. "Instrumental Methods in Electrochemistry", Ellis Horwood Ltd. Chichester, UK(1985).
- [51]D. Grujic, B. Pesic, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2901.
- [52]S.B. Emery, J. L. Hubbery, D.Roy, J. *Electroanal. Chem.* 568 (2004) 121.
- [53]C. Fernandez-Sanchez; CJ. McNeil and K. Rawson, "Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development. *Trends in Analytical Chemistry*", 2005. 24(1): p. 37-48.
- [54]C. Gabrielli; M Kaddam; H Takenouti; VU Quangkinh; F. Bourelier, "The relationship between the impedance of corroding electrode and its polarization resistance determined by a linear voltage sweep technique". *Electrochimica Acta*, 1979 vol. 24, p. 61-65.
- [55]B. Moufida ; « Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable » ; Mémoire de Magister ; Université Ferhat ABBAS - Sétif 1 ; 2014.
- [56]Adriana Nunes Correia, Marcello Xavier Façanha, Pedro de Lima-Neto ; *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 7216–7221.
- [57]B.R. Scharifker, G.J. Hills, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879.
- [58]E. Barrera, M. P. Palomar, N. Batina, I. Gonzalez, J. *Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1787.
- [59]R. Sekar, C. Eagammai, S. Jayakrishnan, J. *Appl. Electrochem.* 40 (2010) 49.
- [60]C. Vasilescu, P. Drob, E. Vasilescu, I. Demetrescu, D. Ionita, M. Prodana, S.I. Drob, *Corr.Sci.* 53 (2011) 992.
- [61]T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura.*Electrochimica Acta* 205 (2016) 181.
- [62] B. D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction" 2nd ed. Reading MA Addison Wesley (1978)

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier les caractéristiques électrochimiques, morphologiques et structurales de l'alliage Fe-Ni obtenus par l'électrodéposition sur un substrat d'un acier inoxydable à trois compositions des bains. L'étude de la cinétique de l'électrodéposition du Fe-Ni par la voltamétrie cyclique a montré que la réaction de formation de l'alliage Fe-Ni est contrôlée par la diffusion. L'analyse des courants transitoires par l'utilisation de modèle théorique de Scharifker-Hills indique que le mécanisme de nucléation de l'alliage Fe-Ni suit une nucléation de type instantané. La caractérisation *ex-situ* des échantillons a été déterminée par microscopie à force atomique (AFM), diffraction de rayons X (DRX) montre que les dépôts présentent une morphologie granulaire et une structure cristalline mixte entre la cubique centrée et la cubique à face centrée.

Mots clés : Electrodeposition, Fe-Ni, Acier, Nucléation-croissance, AFM, DRX.

Abstract

The objective of this work is to study the characteristics electrochemical, morphological and structural of Fe-Ni alloy, obtained by the electrodeposition on a substrate of stainless steel with three different compositions of baths. The study of the kinetics of the electrodeposition of Fe-Ni by the cyclic voltammetry showed that the Fe-Ni alloy is controlled by diffusion; Analysis of the transient currents by using Scharifker-Hills theoretical model indicates that the nucleation mechanism of the Fe-Ni alloy follows a snapshot nucleating. The morphological and structural characterization of the samples by the atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction shows that the deposits have a granular morphology and body cubic center and centered face cubic phases.

Keywords: Electrodeposition, Fe-Ni, Steel, Nucleation-growth, AFM, DRX.