

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – Bordj
Bou Arreridj Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعريريج »
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم علوم المادة



Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : Master

Filière : Chimie analytique
Option : Chimie Analyse et Contrôle

THÈME :

Effet des paramètres d'électrodéposition sur la morphologie et la structure des films minces de Co-Ni

Préparé par :
Mezaache Lwiza
Medjaaf Samira

Soutenu le : 01/07/2017

Devant le jury :

Président :	A. Hamma	MCB	Université MEBE-BBA
Rapporteur 1 :	Y. Messaoudi	MCB	Université MEBE-BBA
Rapporteur 2 :	M.R. Khelladi	MCA	Université MEBE-BBA
Examineur :	A. Khaldi	MAA	Université MEBE-BBA

Année Universitaire 2016-2017

Remerciement

Nous remercions beaucoup dieu de nous avoir aidées pour atteindre ce but, de nous avoir données la force et patience pour accomplir ce travail.

Ce travail a été réalisé à l'université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi Bordj Bou Arreridj, département de sciences de la matière, Faculté des Sciences et technologies, sous la direction de Docteur Yazid Messaoudi.

Nos remerciements les plus sincères vont bien sur à Monsieur Yazid Messaoudi qui a dirigé ce travail. Tout au long de cette année, il a su être toujours à notre écoute et nous orienter dans la bonne direction. Pour tout cela, sa confiance, le grand sérieux qu'il nous a témoigné et son soutien enfin de mémoire, nous le remercions vivement.

Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur Mohammed Ridha Khelladi, pour tout son aide scientifique qu'il a porté à ce travail, et pour ces conseils pratiques concernant les expériences de l'électrochimie.

Nous tenons aussi à remercier Dr Amel Hamma et Monsieur Abdelghani Khaldi d'accepter de juger ce travail.

Nous remercions bien évidemment nos chères amies Afaf, Khanssa, Anis et Bilal pour leurs conseils, remarques et encouragements qu'ont été judicieux et constructifs.

Nous tenons à remercier nos amies et collègues de promotion, pour leur collaboration et pour les bons moments partagés tout au long de notre formation. Nous espérons pouvoir continuer à collaborer avec eux.

En fin, et sans oublier nos familles, parents, frères et sœurs, qui nous ont toujours soutenu durant nos années d'études autant financièrement que moralement.

Merci à vous tous.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents

Mes sœurs et mes frères

Toute ma famille.

Mon binôme : Samira

Mes chères collègues de mon promotion : Afaf, Khansa, Anis, Bilal.

Mes chères amies : Farida, Karima, Amar.

Ceux qui ont contribué de réalisation de ce mémoire.

Lwiza

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents

Mon marie Saif Dine

Mes sœurs et mes frères

Toute ma famille.

Mon binôme : Lwiza

Ceux qui ont contribué de réalisation de ce mémoire.

Samira

Table des matières :

Liste des tableaux & des figures	I
Abréviations	IV
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur l'électrodéposition	
I.1. Notions d'électrodéposition	3
I.2. Mécanismes d'électrodéposition	5
I. I.3. Aspects théoriques sur l'électrocristallisation	6
I.3.1. Nucléation	6
I.3.2. La croissance	7
I.3.3. Théorie des transitoires du courant	10
I.4. L'électrodéposition des alliages	13
I.4.1. Principe de la codéposition	13
I.4.1.1. Codéposition régulière	13
I.4.1.2. Codéposition irrégulière	13
I.4.1.3. Codéposition à l'équilibre	14
I.4.1.4. Codéposition anormale	14
I.4.1.5. Codéposition induite	14
I.4.2. L'effets des différents facteurs sur l'électrodéposition d'alliages	14
I.5. Electrodeposition d'alliages Co-Ni	16
I.5.1. Nickel	16
I.5.2. Cobalt	17
I.5.3 Structure cristalline de l'alliage Co-Ni	18
I.5.4. Mécanisme de l'électrocristallisation de l'alliage Co-Ni	19
I.5.4. Propriétés des dépôts d'alliages Co-Ni	19
I.5.5.1. Résistance à la corrosion	20
I.5.5.2. Résistance à l'usure	22
Chapitre II : Dispositifs & techniques expérimentales	
II.1. Dispositifs expérimentaux	24
II.1.1. Cellule électrochimique	24
II.1.2. Préparation des échantillons	25
II.1.3. Bain et conditions d'élaboration des dépôts	25
II.2. Méthodes expérimentales	26
II.2.1. Méthodes électrochimiques d'élaboration	26
II.2.1.1. Voltammétrie cyclique	26

II.2.1.2. Rendement en courant (RC)	29
II.2.1.3 Chronoampérométrie (CA)	30
II.2.2 Méthodes de caractérisations	31
II.2.2.1. Caractérisation cristallographique par diffraction des rayons X	31
II.2.2.2. Caractérisation morphologique par microscope à force atomique (AFM)	32
Chapitre III : Résultats & discussions	
III.1. Choix des bains électrolytiques	35
III.2. Etude électrochimique de système Co-Ni	36
III.2.1. Etude par voltampérométrie cyclique	36
III.2.2. Etude des différents paramètres d'électrodéposition	38
III.2.2.1. Potentiel de déposition	38
III.2.2.2. L'effet de la composition du bain	38
III.2.2.3. Rendement en courant Rc	39
III.2.2.4. L'effet de vitesse de balayage sur l'électrodéposition d'alliages	40
III.2.3. Etude en chronoampérométrie	42
III.2.3.1. Courbes courant-temps	42
III.2.3.2. Analyse numérique des transitoires	44
III.3. Caractérisation des codépôts	46
III.3.1. Caractérisation morphologique par microscope à force atomique	46
III.3.2. Caractérisation structurale par diffraction de rayon X	50
Conclusion générale	54
Références bibliographiques	55

Liste des tableaux & des figures:

Liste des tableaux :

Tableau	Titre	page
Chapitre I		
Tableau 1	Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel	17
Tableau 2	Principales caractéristiques physiques et mécaniques du cobalt	18
Chapitre II		
Tableau 1	Différentes concentrations des bains électrolytiques utilisés	25
Chapitre III		
Tableau 1	les conditions de déposition des films minces Co-Ni sur l'acier XC48	46
Tableau 2	Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM des échantillons E ₁ -E ₉	50
Tableau 3	Les paramètres structuraux des échantillons analysés des 3 bains	52

Liste des figures :

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure 1	Schéma du montage et d'une cellule d'électrolyse	4
Figure 2	Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation instantanée	7
Figure 3	Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation progressive	7
Figure 4	Schéma des régimes surtension et sous-tension	8
Figure 5	Les trois modes de croissance d'une couche mince	9
Figure 6	Représentation schématique de deux centres de croissance indépendante. r_0 est le rayon des germes et r_d le rayon des zones de diffusion hémisphérique autour de centre de croissance	10
Figure 7	Exemples typiques des courbes courant-temps	11
Figure 8	Courbe théorique adimensionnelles d'une nucléation instantanée et d'une nucléation progressive	12
Figure 9	Structures cristallines de l'alliage Co-Ni : a) Ni cfc est construit dans le Co hcp et b) Co cfc est construit dans le Ni cfc	18
Figure 10	Courbes de polarisation pour l'alliage Co-Ni	20
Figure 11	La résistance à la corrosion de l'alliage Co-Ni testé dans 0.5 M NaCl	21
Figure 12	Variation des taux d'usure de (a) nickel nanocristallin et (b) cobalt nano cristallin.	23
Figure 13	Taux d'usure en fonction de la teneur en cobalt dans les alliages de Ni-Co	23
Chapitre II		
Figure 1	Dispositif expérimental	25
Figure 2	L'allure générale de la courbe voltamétrique et ces grandeurs caractéristiques	26

Liste des tableaux & des figures :

Figure 3	Différents aspects des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système. (a) Cas d'un système rapide, (b) Cas d'un système quasi-rapide, (c) Cas d'un système lent, (d) Cas d'une réaction chimique rapide couplée à la réaction électrochimique	27
Figure 4	Voltammogramme $i=f(E)$ convertit en $i=f(t)$	29
Figure 5	Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D)	30
Figure 6	Illustration de la Loi de Bragg	31
Figure 7	Principe de mesure de forces d'interaction entre une pointe de l'AFM et la surface de l'échantillon	33
Figure 8	Illustration du mode contact	33
Figure 9	Illustration du mode tapping	34
Figure 10	Illustration du mode non contact	34
Chapitre III		
Figure 1	Voltampérogramme du substrat d'acier plongé dans l'électrolyte support (1 M Na ₂ SO ₄ + 0.5 M H ₃ BO ₃) avec $v_b = 20$ mV/s à pH=4	36
Figure 2	Voltampérogrammes cycliques d'une électrode d'acier XC48 dans un électrolyte contenant 1 M Na ₂ SO ₄ et 0.5 M H ₃ BO ₃ avec : a) 0.1 M CoSO ₄ , b) 0.1M NiSO ₄ et c) 0.1M CoSO ₄ + 0.1M NiSO ₄ avec $v_b = 20$ mV/s à pH=4	37
Figure 3	Voltampérogrammes cycliques d'une électrode d'acier XC48 dans l'électrolyte support avec 0.1M CoSO ₄ + 0.1M NiSO ₄ à différents potentiels avec $v_b = 20$ mV/s et à pH=4	38
Figure 4	Voltampérogrammes réalisés à différents rapports de concentration de Co-Ni engagée dans la solution électrolyte avec $v_b = 20$ mV/s à pH=4	39
Figure 5	Variation du rendement en courant Rc en fonction du potentiel limite lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Ni sur l'acier XC48 à différents rapport de concentration	40
Figure 6	Voltampérogrammes cycliques obtenus à différentes vitesses de balayage : 10, 20, 50 et 100 mV/s pour le codépôt de Co-Ni sur l'acier XC48	41
Figure 7	Variation de l'intensité du pic cathodique (i_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$)	41

Liste des tableaux & des figures :

Figure 8	Courants transitoires lors de l'électrodéposition de : Co, Ni et de l'alliage Co-Ni sur l'acier XC48 à différents potentiels appliqués	42
Figure 9	Dépendance du courant transitoire en fonction de $t^{1/2}$ et de $t^{3/2}$ pour les premiers stades de nucléation des trois bains	43
Figure 10	Comparaisons des courbes chronoampérométriques normalisées avec les courbes théoriques de nucléation progressive et instantanée selon le modèle théorique de Scharifker-Hills lors de l'électrodéposition de : Co, Ni et l'alliage Co-Ni sur l'acier XC48 à différents potentiels appliqués	45
Figure 11	Image AFM en 2D et 3D de la topographie des surfaces des dépôts E ₁ , E ₂ et E ₃ déposés dans le 1 ^{ère} bain contenant d'alliage Co-Ni à un rapport de concentration (1/1)	47
Figure 12	Image AFM en 2D et 3D de la topographie des surfaces des dépôts E ₄ , E ₅ et E ₆ déposés dans le 2 ^{ème} bain contenant d'alliage Co-Ni à un rapport de concentration (2/1)	48
Figure 13	Image AFM en 2D et 3D de la topographie des surfaces des dépôts E ₇ , E ₈ et E ₉ déposés dans le 3 ^{ème} bain contenant d'alliage Co-Ni à un rapport de concentration (1/2)	49
Figure 14	Spectres de rayons X des échantillons d'alliage Co-Ni, déposés à différentes molarité et différentes pH (4, 3 et 2)	51

Abréviations :

OPD : Dépôt en surtension

UPD : Dépôt en sous tension

2D : Croissance bidimensionnelle

3D : Croissance tridimensionnelle

ET : Electrode de travail

ER : Electrode de référence

CE : Contre électrode

ECS : Electrode au calomel saturé

hcp : Hexagonale compacte

cfc : Cubique à face centre

M : Espèce métallique

M^{n+} : ion métallique

E_{eq} : potentiel d'équilibre

E_0 : le potentiel standard

a_M^{n+} : l'activité de l'ion M^{n+}

F : la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹)

T : la température absolue

R : la constante des gaz parfaits

η : surtension d'électrode

I : le courant d'électrolyse

R_S : le courant d'électrolyse

Abréviations

S : surface de substrat

$\Psi_{\text{Mads} - \text{S}}$: énergie de liaison Me adatome-substrat

$\Psi_{\text{Mads} - \text{M}}$: énergie de liaison Me adatome-métal

Δa : Désaccord de maille

r_d : Le rayon des zones de diffusion hémisphérique

r_0 : *le rayon des germes*

i : Densité du courant (A.cm^{-2})

i_{max} : Densité du courant maximum (A.cm^{-2})

t : Temps (s)

t_{max} : le temps maximum

D : Le coefficient de diffusion d'ions métalliques

z : Nombre d'électrons échangés

C : la concentration des ions métalliques

R_m : Résistance à la rupture

R_e : Limite d'élasticité

HV : Dureté Vickers

CSC : corrosion sous contrainte

I_{pa} : courants de pic anodique

I_{pc} : courants de pic cathodique

E_{pa} : potentiels de pic anodique

E_{pc} : potentiels de pic cathodique

$E_{\text{pa}/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques

Abréviations

$E_{pc/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics cathodiques

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

K_s : constante de vitesse

α : coefficient de transfert

A : surface de l'électrode en cm^2

d_{hkl} : la distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin.

D : taille moyenne des cristallites (nm).

kHz : kilohertz

Q : Charge de déposition ($C.cm^{-2}$)

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

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

R_c : Rendements en courant (%)

v : Vitesse de balayage ($mV.s^{-1}$)

β : Largeur à mi hauteur du pic de Bragg (radian)

λ : Longueur d'onde des rayons X (Å)

θ : Position du pic ($^\circ$)

Introduction
générale

Introduction générale

Dans le contexte général du développement des matériaux sous la forme de films minces qui présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés, et pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant, un important effort de recherche a été entrepris ces dernières années dans plusieurs domaines technologiques allant de l'industrie chimique, la mécanique, l'aéronautique, la production et le stockage, l'électronique et l'électrotechnique [1, 2].

Parmi ces films minces, ceux qui sont composés de métaux de transition ferromagnétiques (Fe, Co, Ni ou leurs alliages), par exemple les couches à base d'alliage Co-Ni qui ont reçu un intérêt grandissant dans divers domaines d'applications technologiques modernes, dans les industries de l'aéronautique, de l'automobile ... etc.

Les méthodes d'élaborations de couches minces ont très variés, on peut distinguer les méthodes physiques, les méthodes chimiques. Les méthodes physiques nécessitent un équipement très lourd et des conditions de travail très particulières (le vide, la température de substrat, la vitesse de dépôt,...). Contrairement aux autres techniques d'élaboration, la voie électrochimique est facile à mettre en œuvre, avec un équipement moins coûteux et des résultats similaires à ceux élaborés par d'autres techniques. Par conséquent cette technique a été choisie pour l'élaboration des films [3].

La déposition électrochimique des métaux et des alliages sur des substrats métalliques joue un rôle très important dans différents domaines de la technologie moderne. Elle est utilisée très largement dans diverses applications potentielles telles que: la microélectronique, les dispositifs électro-optiques, la prévention des corrosions chimiques, les biotechnologies, les cellules solaires, l'isolation thermique, la décoration, etc. Ces dernières années, l'électrodéposition des métaux sur différents substrats a été largement étudiée [4, 5].

Également, il est bien admis que les propriétés de l'alliage Co-Ni dépend de sa composition et de sa structure; ces dernières sont liées intimement aux différents paramètres d'électrodéposition à savoir : le type d'électrolyte, la concentration de chaque ion métallique pris individuellement, le rapport des proportions des ions métalliques, le pH du milieu, le potentiel ou le courant imposé,... [6].

Ce manuscrit de notre travail sur le système de Co-Ni est réparti comme suit :

Le premier chapitre présente quelques rappels, des définitions et des notions de bases sur l'électrodéposition, la nucléation-croissance et une description des différents processus et paramètres pouvant avoir une influence sur les dépôts. A la fin de ce chapitre, une synthèse bibliographique sur les alliages cobalt-nickel sera présentée.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration de ces alliages étudiées ainsi que les techniques mises en œuvre pour leurs caractérisations structurales et morphologiques.

Le dernier chapitre présente l'essentiel des résultats de notre étude sur les alliages Co-Ni, en se basant sur une étude électrochimique pour la réalisation des électrodépôts et une analyse morphologique et structurale des échantillons élaborés.

Enfin, Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous évoquons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant cette étude.

Chapitre I

Généralité sur l'électrodéposition

Ce premier chapitre a pour objet de définir quelques notions concernant le mécanisme de l'électrodéposition, les phénomènes de la nucléation et de la croissance des ions sur une surface métallique et à la fin une étude bibliographique détaillée sur l'électrodéposition des alliages magnétiques Cobalt-Nickel.

I.1. Notions d'électrodéposition :

L'électrodéposition est un processus dans lequel une différence de potentiel est appliquée à une électrode en contact avec un électrolyte aboutissant à un transfert électronique entre l'électrode et une espèce ionique dans l'électrolyte et la déposition ultérieure des atomes de cette espèce sur l'électrode. C'est un processus qui a été étudié et employé pendant plus de 200 ans depuis qu'il a été utilisé en 1805 par Luigi Brugnatelli [7] pour former des couches décoratives et protectrices.

Les métaux sont le plus fréquemment (mais non exclusivement) employés comme l'espèce à déposer, à cause de la grande quantité de sels métalliques ionisables disponibles, puisque ils se présentent en leur forme ionique dans un électrolyte, est facilement réduit à leurs atomes par l'application d'une différence de potentiel même faible [7].

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe (figure I.1) présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon le cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexants ou des additifs, ... Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes (l'électrode de travail et la contre électrode) et d'imposer à l'électrode de travail un potentiel dont la valeur diffère de son potentiel d'équilibre [8].

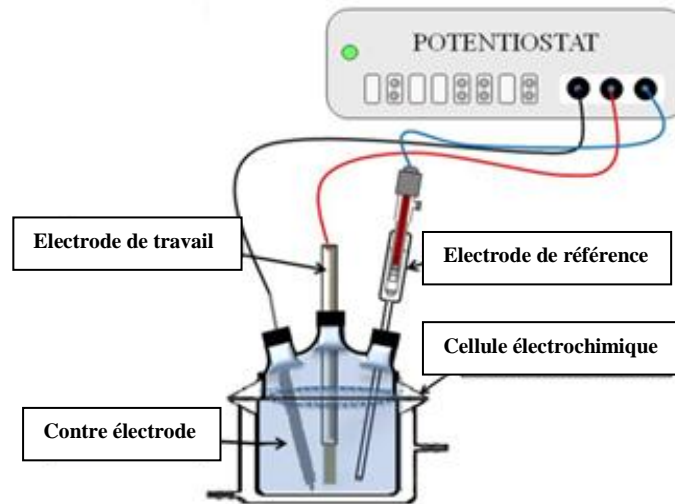


Figure I.1: Schéma du montage et d'une cellule d'électrolyse.

Si une électrode métallique est plongée dans un bain contenant un de ses sels, un échange électronique peut s'établir entre les orbitales des atomes appartenant à l'électrode et celles des ions contenus dans l'électrolyte:



Cette réaction traduit un équilibre électrochimique, la relation de Nernst (I.2) détermine le potentiel d'équilibre E_{eq} du métal dans l'électrolyte:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (\text{I.2})$$

Avec E_0 est le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode à hydrogène, (V), $a_{M^{n+}}$ est l'activité de l'ion M^{n+} , n est le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction, F : la constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), T est la température absolue (K) et R est la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Lorsque l'électrode est polarisée de manière à engendrer une réaction, elle prend un potentiel E_I différent de son potentiel d'équilibre E_{eq} .

On définit ainsi une surtension d'électrode η :

$$\eta = E_I - E_{eq} \quad (\text{I.3})$$

Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode ($\eta_{\text{mesurée}}$) qui diffère de cette valeur propre η par un terme de chute ohmique IR_S selon l'équation I.4 :

$$\eta_{\text{mesurée}} = \eta + IR_S \quad (\text{I.4})$$

Où R_S est comprise entre l'électrode de travail et celle de référence, I est le courant d'électrolyse. Notons que ce terme (IR_S) ne doit pas être considéré comme une surtension d'électrode. Elle est en effet propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes [9].

I.2.Mécanismes d'électrodéposition :

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés sur la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci-dessous [10] :

➤ **Transfert de charge :**

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. La théorie classique stipule que les ions contenus dans la double couche se dirigent directement sur la surface de l'électrode ou ils se dissolvaient, s'adsorbent et se déchargent. Cette neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires.

L'adatom ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. Durant l'électrolyse, les atomes peuvent soit venir consolider l'édifice cristallin en construction favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit de donner naissance à des nouveaux cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se présentera alors sous la forme de petits cristaux [11].

➤ **Transfert de masse :**

Lors de la formation de dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent, c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent :

- **La migration** : les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.
- **La diffusion** : les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.
- **La convection** : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique... [12].

➤ **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. À part les trois étapes d'un processus d'électrodéposition

détaillées ci-dessus, la formation d'un dépôt électrolytique nécessite aussi l'utilisation d'un bain de bonne conductivité et d'une satisfaisante stabilité dans l'objectif de reproductibilité. Les choix de potentiels de décharge, des gammes de température, des densités de courant et d'agitations, constituent autant de paramètres à gérer et à déterminer afin d'obtenir des dépôts correspondant aux caractéristiques recherchées [13].

I.3. Aspects théoriques sur l'électrocristallisation :

L'élaboration de l'édifice cristallin fait intervenir des phénomènes de nucléation et de croissance. L'électrocristallisation est l'étude de deux phénomènes sous l'influence d'un champ électrique, ces deux étapes en compétition l'une par rapport à l'autre, peuvent avoir une influence importante sur la cinétique de formation du dépôt et vont également déterminer la structure et les propriétés du dépôt. La forme des cristallites dépend des vitesses relatives de croissance latérale et normale au substrat, plus la vitesse de nucléation est grande plus les grains qui forment le dépôt seront fins [10].

La formation cristalline d'un dépôt est le résultat de deux processus combinés :

- La formation de cristaux à partir des germes produits sur la surface (nucléation).
- La croissance des germes existants par addition de nouveaux atomes de métal en respectant la structure cristalline c'est-à-dire sur des sites définis qui constituent le cristal initial.

I.3.1. Nucléation :

La nucléation est la formation de nucléi, agrégats d'atomes arrangés de façon périodique (ayant donc une structure cristalline) à l'échelle du nanomètre. On parle aussi de nucléation pour la démixtion d'une phase fluide (gazeuse) sous forme de bulles [14].

Les méthodes pour la déposition électrochimique sur un substrat admettent que la nucléation se produit à la surface dans certains sites spécifiques, suivant la vitesse de germination, l'étape de nucléation est caractérisée par deux modes de nucléation distinctes:

a) *La nucléation instantanée :*

Lorsque la vitesse de nucléation est grande, tous les sites actifs de nucléation de surface sont remplis les premiers stades de dépôt : on parle alors de nucléation instantanée.

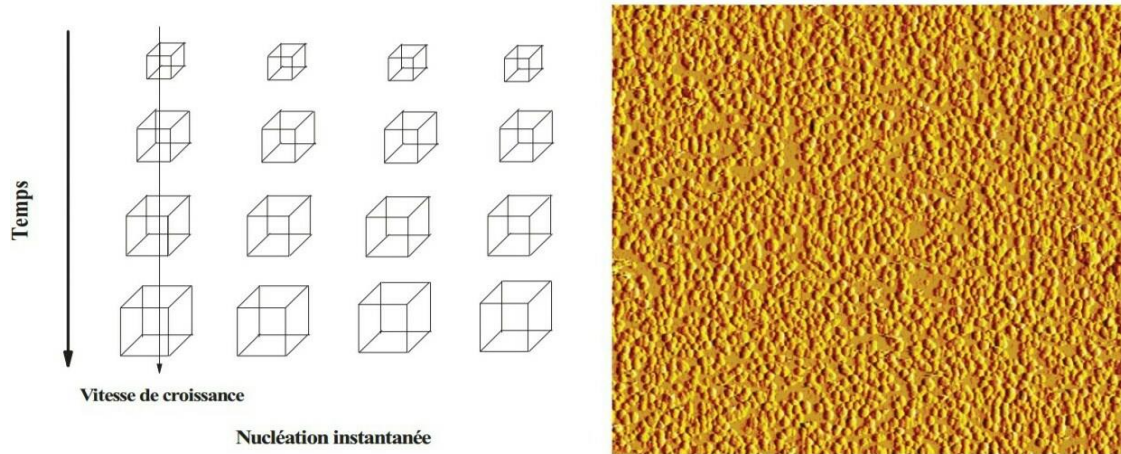


Figure I.2 : Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation instantanée.

b) La nucléation progressive :

Lorsque la vitesse de nucléation est faible, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps; la nucléation est dite progressive [15].

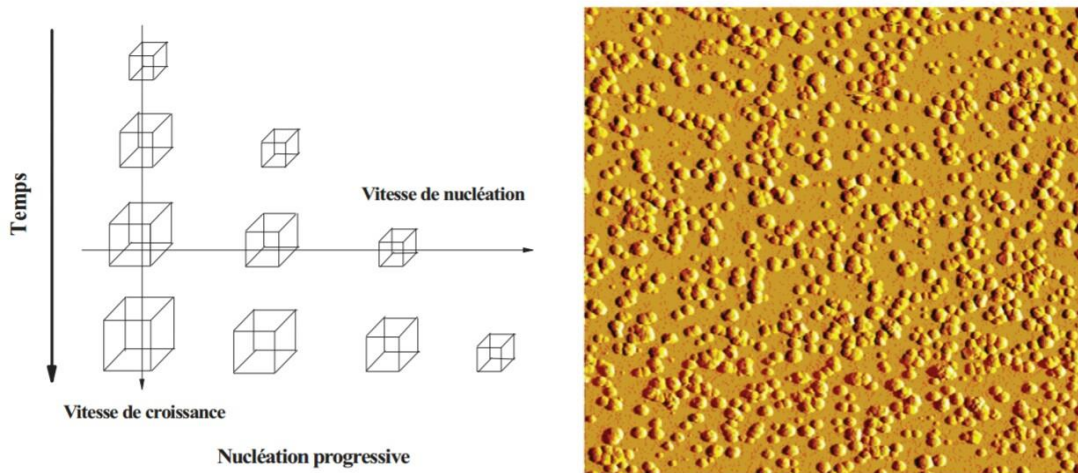


Figure I.3 : Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation progressive.

I.3.2. La croissance :

La croissance est par définition un processus hors équilibre, néanmoins une description à l'équilibre donne sous certaines conditions un bon point de départ à la compréhension des phénomènes de croissance en régime cinétique (hors équilibre).

La loi de Nernst, nous permet de distinguer deux domaines de potentiel en supposant qu'ils n'y a, ni formation d'alliages, ni interdiffusion :

- Lorsque le potentiel E appliqué à une électrode, est inférieur à E_M (potentiel de déposition du métal), il est dit cathodique et nous parlerons de dépôt en surtension ou Over Potential Deposition (OPD).
- Lorsque le potentiel E est supérieur à E_M (potentiel de déposition du métal), il est dit anodique et nous parlerons de dépôt en sous-tension ou Under Potential Deposition (UPD) [16].

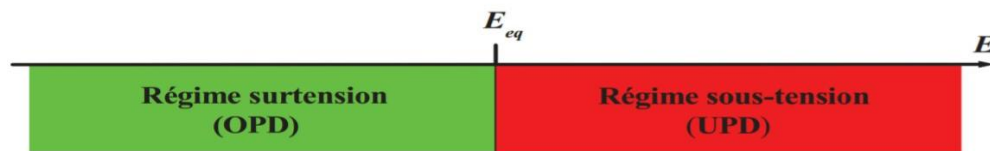


Figure I.4 : Schéma des régimes surtension et sous-tension.

❖ *Modèles classique de croissance :*

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories :

a. *La croissance en ilots (mode Volmer-Weber) :*

Dans ce mode de croissance, des petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en ilots sur celle-ci. Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou les molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

b. *La croissance en couches (mode Frank-van der Merwe) :*

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface, on a alors une croissance bidimensionnelle des noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

c. *La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov) :*

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire, la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'ilots [17].

Ces modes sont illustrés dans la figure I.5.

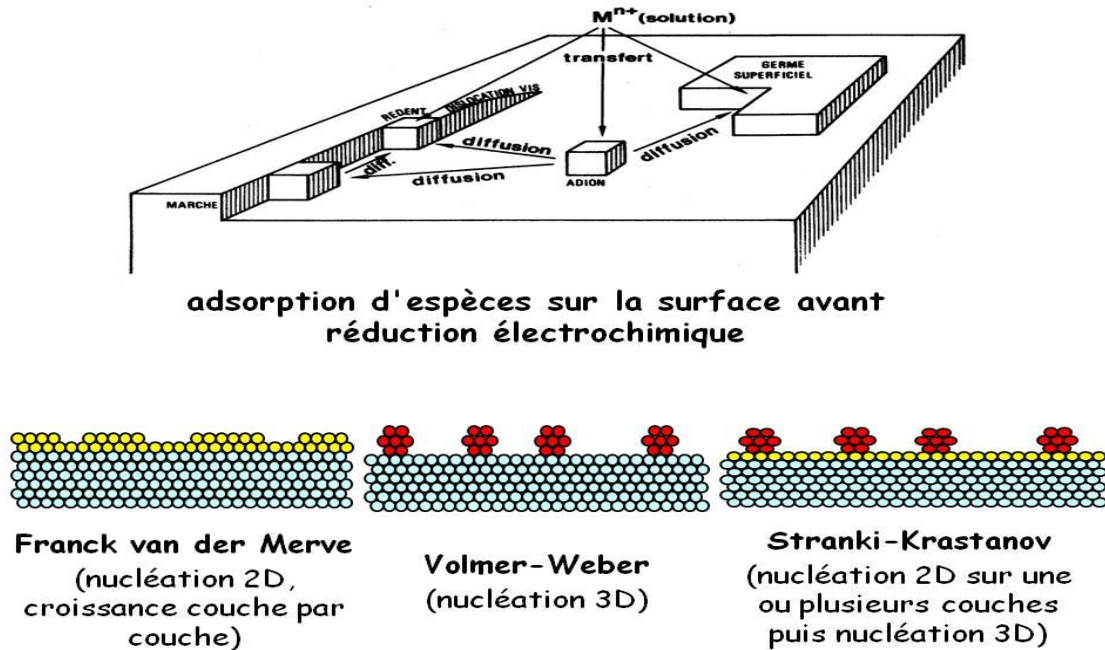


Figure I.5 : Les trois modes de croissance d'une couche mince.

Lors de l'électrodéposition d'un métal M sur un substrat étranger S, deux grandes étapes se manifestent. Dans un premier temps, les espèces de la phase liquide M_{ads} sont adsorbées sur la surface S avant leur réduction partielle sur la surface métallique S, les espèces adsorbées, appelées adions, peuvent se diffuser sur la surface avant de trouver un site d'insertion (croissance) ou créer un nouveau germe (nucléation).

La détermination du type de dépôt dépend essentiellement d'importants paramètres cités précédemment: les énergies de liaison M adatome-substrat ($\Psi_{\text{Mads} - \text{S}}$) et M adatome-métal ($\Psi_{\text{Mads} - \text{M}}$) ainsi que le désaccord de maille Δa entre les deux réseaux cristallins du substrat et du dépôt [18].

Deux modèles de croissance différents peuvent être distingués:

- 1) Lorsque $\Psi_{\text{Mads} - \text{S}} < \Psi_{\text{Mads} - \text{M}}$: seul un dépôt en surtension OPD est possible. La croissance est du type Volmer-Weber et induit la germination d'îlots tridimensionnels (3D). Ce type de croissance est rencontré souvent lors de l'électrodéposition des métaux sur des surfaces semi-conductrices car l'énergie d'interaction métal-semi-conducteur est faible.
- 2) Lorsque $\Psi_{\text{Mads} - \text{S}} > \Psi_{\text{Mads} - \text{M}}$: un dépôt en sous tension UPD (Under Potential Deposition) est possible conduisant à la formation d'une monocouche.

Deux cas de figures se présentent selon l'importance du désaccord de maille Δa :

- Si Δa est petit, la croissance conduit uniquement à la formation d'une monocouche d'adsorbat (mode couche par couche ou Frank Van der Merwe).

- Si Δa est grand, la croissance conduit à la formation d'une première monocouche complète. Cette croissance peut se poursuivre en régime OPD par la formation de plusieurs monocouches complètes ou incomplètes avant la nucléation d'îlots 3D ou mode Stranski-Krastanov [18-19].

I.3.3. Théorie des transitoires du courant :

La littérature est très abondante sur ce sujet et les différentes théories ont été élaborées pour décrire les courants transitoires en fonction du nombre de sites actifs de nucléation (H) et la vitesse de nucléation (I). On peut citer quelques modèles mathématiques : le modèle de Scharifker-Hills [20], le modèle de Scharifker-Mostany [21], et le modèle de Heerman-Tarallo [22]. Dans notre travail on a opté pour le modèle de Scharifker-Hills, parce qu'il est largement utilisé dans la littérature pour comparer les données expérimentales obtenues pour les différents systèmes.

Modèle de Scharifker et Hills :

Scharifker et Hills [20] considèrent la forme des germes comme une forme hémisphérique. Pour des faibles temps de dépôt, les zones de diffusion seront hémisphériques, mais pendant de longues périodes, la vitesse de diffusion peut être exprimée en termes de diffusion linéaire semi-infinie. Ainsi, la nucléation est un problème complexe entre deux types : nucléation bidimensionnelle (2D) et nucléation tridimensionnelle (3D).

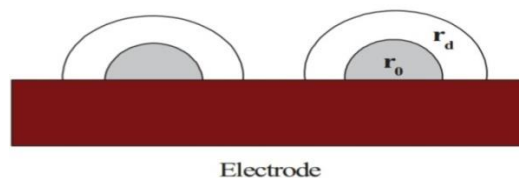


Figure I.6 : Représentation schématique de deux centres de croissance indépendante. r_0 est le rayon des germes et r_d le rayon des zones de diffusion hémisphérique autour de centre de croissance.

Deux centres de croissance indépendants qui se produisent sur la surface de l'électrode sont représentés schématiquement à la figure I.6. Le rayon des zones de diffusion hémisphérique (r_d) autour des germes dépend du temps. Cette dépendance est exprimée différemment par les différents modèles.

Scharifker et Hills [20] simplifient le problème de nucléation à un problème bidimensionnel (2D) en considérant les germes hémisphériques distribués sur une surface plane qui croissent sous contrôle diffusionnel.

Expérimentalement, le mécanisme de nucléation et sa vitesse sont généralement déterminés à l'aide des techniques potentiostatiques transitoires (courant-temps). Au cours de l'application d'un potentiel de déposition, la formation des germes stables et leur croissance peuvent être observées directement par le contrôle du courant transitoire. La forme des courbes transitoires nous donne des informations sur la vitesse de nucléation, la densité des germes et le mécanisme de croissance. La figure I.7 montre une courbe théorique potentiostatique transitoire (courant-temps) [23].

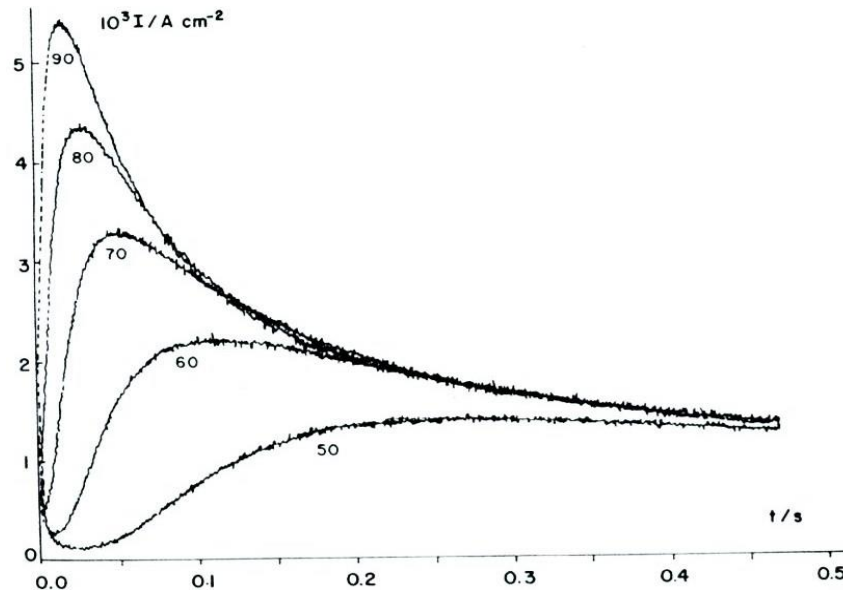


Figure I.7 : Exemples typiques des courbes courant-temps.

Dans chaque cas, le courant initialement croît impliquant que la barrière de la nucléation est affrontée et les noyaux, cherchent progressivement plus de surface pour que plus de réduction se produise. À ce point la réaction est sous contrôle cinétique. Il ne prend pas longtemps (dans cet exemple entre 0.02 s et 0.2 s) jusqu'à ce que la concentration d'ions métalliques à l'électrode commence épuiser et cela aboutit à un changement du contrôle de croissance des noyaux du contrôle cinétique vers un contrôle diffusionnel. Ceci est remarqué expérimentalement comme une baisse de la densité du courant. La valeur de surtension influe sur la valeur du maximum de courant aussi bien que le temps correspondant.

Un traitement pour le mécanisme de la croissance 3D a été développé par Scharifker et al. [24] quand la croissance est contrôlée par la diffusion. La relation théorique adimensionnelle est donnée par l'équation (I.5) pour une nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1,9542}{t/t_{max}} \left\{-1,2564 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)\right\}^2 \quad (I.5)$$

Et par l'équation (I.6) pour une nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1,2254}{t/t_{\max}} \left\{-2,3367 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right\}^2 \quad (\text{I.6})$$

Où i_{\max} et t_{\max} ce sont le courant et le temps maximum.

Les courants transitoires théoriques tracés selon les deux équations (I.5) et (I.6) ont la même forme qu'en figure I.8.

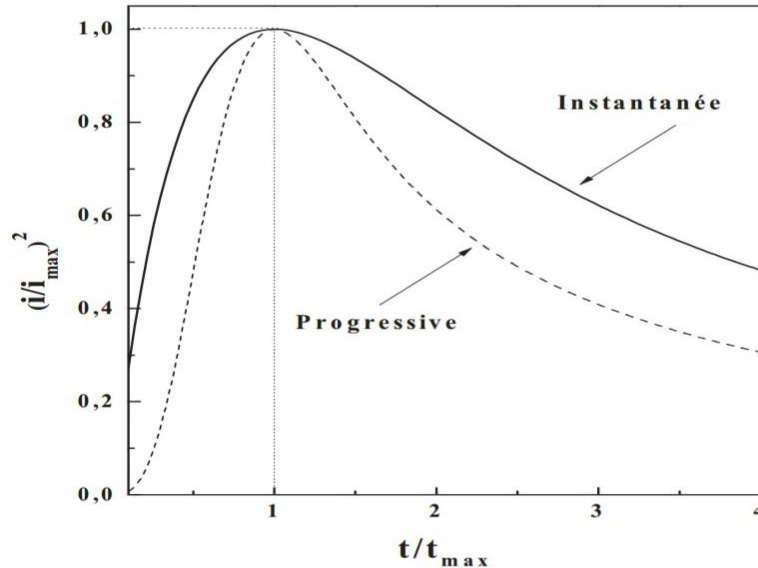


Figure I.8 : Courbe théorique adimensionnelles d'une nucléation instantanée et d'une nucléation progressive.

La vérification des mécanismes de nucléation et de croissance peut être obtenue par la détermination du coefficient de diffusion. Le coefficient de diffusion d'ions métalliques (D), peut être obtenu par le produit i_{\max} et t_{\max} . Pour une nucléation instantanée :

$$D_{\text{inst}} = \frac{i_{\max}^2}{0,1629(zFc)^2} \quad (\text{I.7})$$

Et pour une nucléation progressive :

$$D_{\text{prog}} = \frac{i_{\max}^2}{0,2598(zFc)^2} \quad (\text{I.8})$$

Où c est la concentration des ions métalliques dans la solution. Le coefficient de diffusion peut être aussi obtenu par l'analyse de la décroissance du courant au temps maximum. A des temps suffisamment long, la diffusion linéaire à la surface de l'électrode domine la vitesse de déposition et le courant est décrit par l'équation de Cottrell [25]:

$$\sqrt{D} = \frac{\sqrt{\pi}}{zFc} \frac{di}{dt^{-1/2}} \quad (\text{I.9})$$

I.4. L'électrodéposition des alliages (la codéposition) :

Depuis une dizaine d'années, l'électrodéposition d'alliages fait l'objet d'un nombre de publications très élevé, cette technique permet non seulement de modifier les propriétés de surface des matériaux, mais également de créer des structures, voir des nanostructures de propriétés spécifiques. On peut fabriquer des revêtements fonctionnels aussi bien que décoratifs dont l'épaisseur peut varier de quelques fractions de micromètres jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres. Le potentiel de dépôt E_d d'un métal dépend à la fois de paramètres thermodynamiques (E^0 à potentiel normal d'oxydoréduction du couple M^{n+}/M), mais également de paramètres cinétiques et hydrodynamiques (contribution des différentes surtensions) [26].

I.4.1 Principe de la codéposition :

Deux métaux, M_1 et M_2 pourront être codéposés s'il existe un potentiel E où les intensités partielles de chacun des deux métaux, i_1 et i_2 , ne sont pas nulles. Si les deux métaux, M_1 et M_2 , ne forment pas de composés ni de solutions solides entre eux ou avec le métal qui constitue la cathode, on peut écrire:

$$E_d^{\text{alliage}} = E_1^\circ + \frac{RT}{nF} \ln [M_1^{n1+}] + \eta_1 = E_2^\circ + \frac{RT}{nF} \ln [M_2^{n2+}] + \eta_2 \quad (\text{I.10})$$

$$E_{1\text{eq}} (I=0) + \eta_1 = E_{2\text{eq}} (I=0) + \eta_2 \quad (\text{I.11})$$

Dans la zone de potentiel entre $E_{1\text{eq}} (I=0)$ et $E_{2\text{eq}} (I=0)$, seul le métal M_1 se dépose, la formation du codépôt apparaît lorsque le potentiel est inférieur à $E_{2\text{eq}} (I=0)$, potentiel de décharge du constituant le moins noble. Au potentiel E , il passe un courant totale $i_t = i_1 + i_2$. La vitesse de décharges individuelles correspond aux courants i_1 et i_2 . La fraction du courant $\frac{i_1}{i_1 + i_2}$ sert à déposer l'élément M_1 et la fraction du courant $\frac{i_2}{i_1 + i_2}$ sert à déposer l'élément M_2 [27].

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 [28] :

I.4.1.1. 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 [29-31].

I.4.1.2. 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 de l'alliage.

1.4.1.3. Codéposition à l'équilibre :

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

1.4.1.4. Codéposition anormale :

La codéposition anormale est généralement rencontrée lors de l'électrodéposition des alliages du groupe de fer (Fe, Co et Ni). Dans lesquels le métal le moins noble est déposé de façon préférentielle.

1.4.1.5. 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 [32].

I.4.2. L'effets des différents facteurs sur l'électrodéposition d'alliages :

La réaction de déposition électrolytique et la qualité du dépôt dépendent essentiellement des divers paramètres, qui déterminent la possibilité de la codéposition de deux ou plusieurs métaux.

a. Nature du métal à déposer :

La structure d'un dépôt dépend du métal et des conditions d'électrolyse. Andropov classe les métaux en trois groupes suivant la structure, leur attitude à donner des dépôts plus au moins fin [33].

- ✓ Le premier groupe correspond aux métaux qui se déposent avec de très faible surtension et des densités de courant élevé donnent des dépôts grossiers, citons : Ag, Pb, Sn, Hg.
- ✓ Le second correspond aux métaux qui donnent des dépôts grossiers mais compacts : Cu, Zn, Cd.
- ✓ Le troisième est celui qui donne des dépôts très fin : Fe, Co, Ni [34].

b. Nature du substrat :

Le métal de base conditionne en partie le choix du dépôt. Une fois choisi il faut que l'adhérence soit le meilleur possible, et pour cela, il est nécessaire d'éviter toute interposition de substance étrangère [33].

c. Composition d'électrolyte :

La structure d'un dépôt varie avec la concentration des espèces électroactives, l'existence de complexes, la nature et la concentration des anions et des cations indifférents.

d. pH de la solution :

Les ions hydrogène jouent un rôle important lors d'électrodéposition des métaux, surtout ceux qui se déposent aux potentiels très électronégatifs. Dans ces conditions, le dégagement d'hydrogène est important, par conséquent, le rendement de courant diminue. Elle influe, énormément, sur le processus cathodique. La polarisation augmente avec la diminution des pH, aux valeurs basses de pH la structure est plus fine [35].

e. Température :

L'intérêt d'une élévation de température est donc d'accroître le maximum admissible de densités de courant. En effet, elle augmente aussi bien les vitesses de réactions électrochimiques que celle de diffusion. Ce qui permet l'élaboration de solutions plus concentrées. Dans le cas où le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, le rendement faradique pourrait être modifié.

f. Densité de courant :

Lors de l'électrodéposition, la densité de courant influe sur la structure des dépôts. Aux basses valeurs, les variations de concentration près de l'électrode n'ont aucune incidence sur le processus d'électrodéposition, la croissance de germes cristallins se fait plus facilement. Et les dépôts sont obtenus sous formes de gros cristaux. Aux grandes valeurs, les variations près de la cathode deviennent tellement sensibles que la concentration des ions métalliques s'annule à la surface de l'électrode créant de nouveaux centres de cristallisation. La structure cristalline fine du dépôt apparaît lors de l'augmentation de la densité de courant [36].

g. Additifs :

En pratique, lors de l'électrodéposition de métaux et d'alliages, il est bien connu que l'introduction de petites quantités de substances organiques ou inorganiques dans le bain d'électrolyse conduit à des changements plus ou moins importants sur le dépôt élaboré. La quantité requise de ces agents est relativement faible et leur action est souvent spécifique pour un bain donné. L'action générale d'additifs est exprimée par la réduction de la rugosité de la surface

et l'amélioration de la brillance du dépôt, l'amélioration de la structure cristalline, la taille de grain raffiné [37-38] et les contraintes résiduelles réduites [39-42].

I.5. Electrodéposition d'alliages Co-Ni :

L'histoire et le développement du nickel et du cobalt, ainsi que leurs alliages, sont parallèles entre eux de plusieurs manières. Le nickel a été utilisé pour la première fois par l'homme ancien dans des épées et des instruments façonnés à partir de météorites de fer-nickel. Aujourd'hui, le nickel est largement utilisé comme constituant clé dans les aciers inoxydables, les aciers faiblement alliés et les fontes comme élément de base pour de nombreux alliages résistant à la corrosion et à la chaleur et dans des matériaux spéciaux tels que des alliages magnétiques et des alliages à expansion contrôlée.

Bien que l'isolement du cobalt métallique ait d'abord été effectué par le chimiste suédois G. Brandt [43] en 1735, des composés dérivés de minerais contenant du cobalt ont été utilisés pendant plus de 2000 ans comme colorants (bleu et vert) pour le verre et la céramique en Perse et en Egypte. Aujourd'hui, le cobalt est utilisé comme élément d'alliage critique dans les superalliages, les carbures cémentés et les aciers à outils à grande vitesse, comme élément de base pour alliages résistant à l'usure, à la chaleur et à la corrosion, aux alliages magnétiques et aux alliages à expansion contrôlée et dans divers composants électroniques et les produits chimiques [43].

I.5.1. Nickel :

Le nickel (symbole Ni) est le numéro 28 dans le tableau périodique des éléments. Le poids atomique du nickel est de 58,6934 u, représente un composite de cinq isotopes stables [43]. Le nickel se présente sous la forme d'un métal argenté dur ou d'une poudre grise; on le trouve rarement à l'état naturel. Il est habituellement présent en quantités minimales dans différents minéraux, en particulier ceux qui contiennent du magnésium et du fer. Sa masse volumique est de 8909 kg/m³ [44].

Le nickel est un métal résistant, malléable, ductile et facilement polissable, il est magnétique en dessous de 350°C .il est soluble dans l'acide nitrique dilué ; passif (non réactif) dans l'acide nitrique concentrés et ne réagit pas avec les bases [45].

La dureté du nickel et sa résistance à la corrosion et à la chaleur sont autant de propriétés physiques qui en font un composant d'alliage idéal [44].

La structure normale du nickel dans toute la gamme des températures jusqu'au point de fusion est centrée sur le visage cubique (fcc).

Le potentiel standard du couple Ni/Ni²⁺ (- 0,250 V/E.H.N.) le rend plus noble que le fer (- 0,44 V), mais, du fait de la forte irréversibilité de la réaction : $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$ et d'une forte

surtension de dégagement d'hydrogène sur le nickel, le nickel ne se corrode pratiquement pas dans une très large étendue de pH (milieux alcalins, neutres ou même légèrement acides) en l'absence d'oxydants et de complexant [46].

Propriétés physiques et mécaniques :

Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel sont représenté dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel [46].

Symbole	Ni
Température de fusion (°C)	1453
Coefficient de dilatation (K ⁻¹)	12.8 x 10 ⁻⁶ à 20 °C
Conductivité thermique (W.m-I.K-I)	94 à 0 °C
Résistivité électrique (iQ. cm)	7.2 à 20 °C
Résistance à la rupture Rm (MPa)	Supérieure ou égale à 350
Limite d'élasticité Re (MPa)	150
Allongement A (%)	30 à 40
Dureté Vickers (HV)	150
Température de Curie (°C)	359

I.5.2. Cobalt :

Le cobalt (symbole Co) tombe entre le fer et le nickel sur la table périodique Avec un nombre atomique de 27 [43], le cobalt est un métal de transition qui a une structure hexagonale à la température ambiante, et une structure cubique à face-centrée au-dessus de 417°C [47]. Il est classé comme un métal stratégique et critique en raison de ses applications dans les industries liées à la défense et la dépendance des pays industrialisés sur les importations de cobalt.

Le cobalt est utilisé pour fabriquer des superalliages résistant à la chaleur, des alliages résistant à la corrosion et à l'usure, des aimants, des aciers à outils à grande vitesse et des carbures cémentés. Certains alliages de cobalt sont également biocompatibles, ce qui a incité leur utilisation comme implants orthopédiques. Les composés de cobalt sont également importants pour les applications non métallurgiques, comme les catalyseurs pour les industries pétrolière et chimique; Agents de séchage pour peintures, vernis et encres, revêtements de sol pour émaux de porcelaine, pigments; batteries et des supports d'enregistrement magnétiques [43].

Propriétés physiques et mécaniques :

Principales caractéristiques physiques et mécaniques du cobalt sont représenté dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Principales caractéristiques physiques et mécaniques du cobalt [48].

Symbole	Co
Point de fusion	1493 ° C (2719 ° F)
Point d'ébullition	3100 ° C (5612 ° F)
Coefficient de dilatation thermique	13,8 $\mu\text{m} / \text{m} \cdot \text{K}$ à température ambiante
Conductivité thermique (W/m. K)	69,04 W / m. K à température ambiante
Conductivité électrique	27,6% IACS à 20 ° C (68 ° F)
Résistivité électrique	52,5 n $\Omega \cdot \text{m}$ à 20 ° C (68 ° F)
Résistance à la traction	800 à 875 MPa (116-127 ksi)
Allongement A (%)	15 à 30%
Chaleur spécifique	0,414 kJ / kg \cdot K à température ambiante

I.5.3 Structure cristalline de l'alliage Co-Ni :

D'après le diagramme de phases binaire de Ni et de Co [49] et suite à leurs diamètres atomique semblables, l'alliage Ni-Co forme une solution solide de substitution. Basé sur ces considérations, la formation d'une structure mixte est possible où le Ni cubique à face centré (cfc) est construit dans la matrice du Co hexagonale compacte (hcp) ou bien Co cfc est construit dans la matrice du Ni cfc [50, 51] comme le montre la figure I. 9.

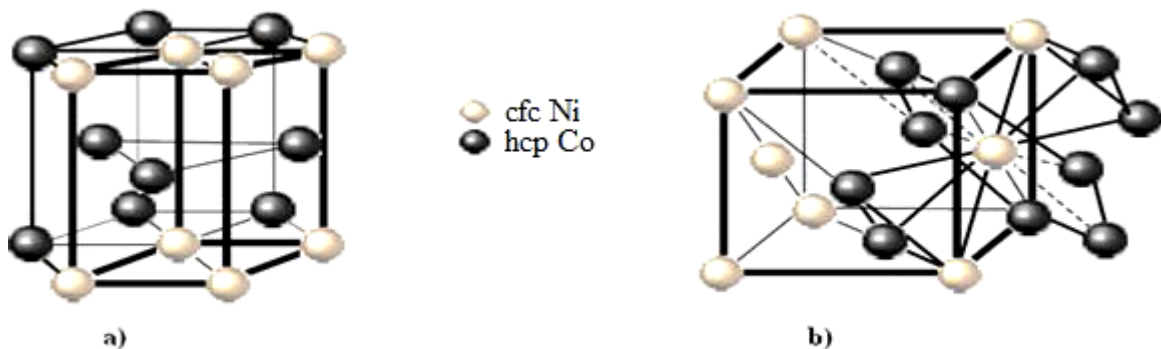


Figure I.9: Structures cristallines de l'alliage Co- Ni : **a)** Ni cfc est construit dans le Co hcp et **b)** Co cfc est construit dans le Ni cfc [50, 51].

I.5.4. Mécanisme de l'électrocristallisation de l'alliage Co-Ni :

Selon Bai et al. [52], la capacité d'adsorption de Co(OH)^+ sur la surface de la cathode est supérieure à celle de Ni(OH)^+ et par conséquent la réduction du cobalt est favorisée ce qui explique le phénomène de la codéposition anormale de l'alliage Co-Ni. Il est bien connu que le pourcentage du Co dans l'alliage Co-Ni a une influence significative sur la résistance à la corrosion, la morphologie, la structure de phase et les propriétés magnétiques. On générale, le mécanisme proposé pour ce comportement d'électrodéposition est basé sur la formation et l'adsorption des ions des métaux sur le substrat qui peut être exprimé comme suit [52] :



À la cathode:

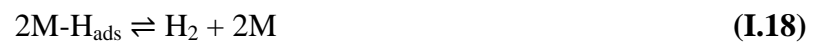


Par la force électrostatique à la cathode :



Le renouvellement de OH^- dans l'équation (I. 15) favorise la formation et l'adsorption de M(OH)^+ .

L'électrodéposition de l'alliage Co-Ni est accompagnée par la réaction concurrente du dégagement d'hydrogène qui se produit souvent sur la surface de la cathode qui peut être résumé en trois étapes [40]:



Où M représente les atomes de Co et de Ni.

I.5.5. Propriétés des dépôts d'alliages Co-Ni :

Le dépôt électrolytique est une méthode polyvalente et puissante pour synthétiser des revêtements denses avec des propriétés améliorées, telles qu'une bonne résistance à l'usure et à la corrosion, une dureté élevée et une excellente ductilité.

I.5.5.1. Résistance à la corrosion :

Le nickel et les alliages à base de nickel sont utilisés pour une grande variété d'applications, la plupart impliquant une résistance à la corrosion et / ou une résistance à la chaleur.

Les alliages à base de cobalt sont souvent conçus avec des niveaux significatifs de nickel. L'addition de nickel (fréquemment dans la plage de 10 à 35%) stabilise la matrice fcc souhaitée, contribue au renforcement des solutions solides et améliore la résistance aux CSC (corrosion sous contrainte) [43].

Bakhit et al. [53] ont réalisé des courbes de polarisation pour l'alliage Co-Ni en variant la quantité de cobalt dans le film de 0 à 45 %, les dépôts obtenus sont testés dans une solution corrosive de 3.5 % NaCl à la température ambiante (Figure I.10). Ces derniers ont trouvé que la composition de l'alliage Co-Ni (17 % en Co) présente une densité de courant de corrosion la plus basse, une résistance de polarisation la plus élevée et expose la vitesse de corrosion la plus faible dans la gamme étudiée.

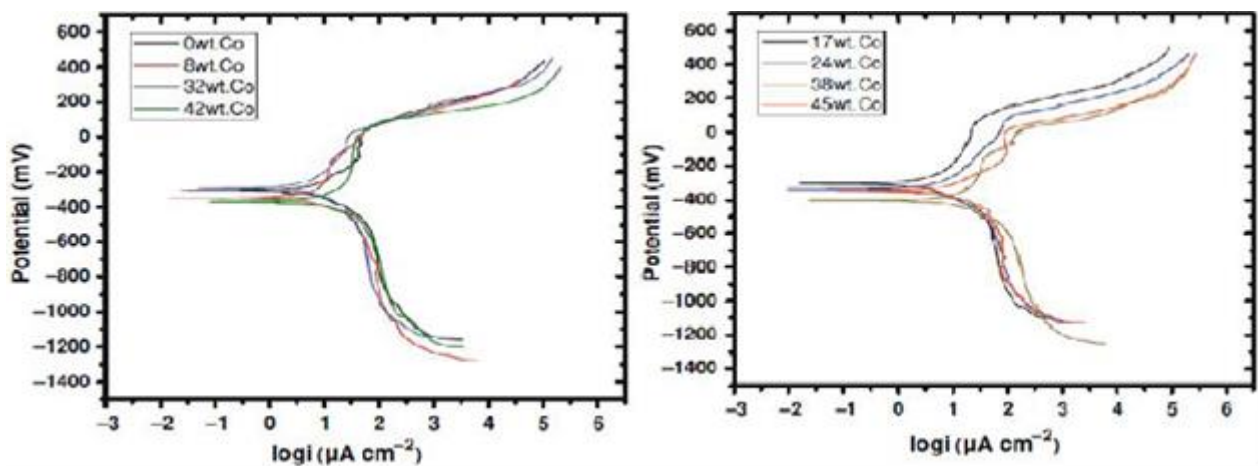


Figure I.10: Courbes de polarisation pour l'alliage Co-Ni [53].

Egalement, Myung et al. [54] ont étudié également la résistance à la corrosion des alliages Ni-Co préparé à partir des bains de chlorure avec différentes concentrations de cobalt comme le montre la figure I.11; la résistance à la corrosion a augmenté légèrement avec l'augmentation du cobalt jusqu'à ce qu'elle atteigne le maximum à 70 % puis elle a diminué brusquement. En effet, les dépôts riches en nickel avec une structure fcc ont une résistance à la corrosion plus élevée que les dépôts riches en cobalt avec une structure hcp.

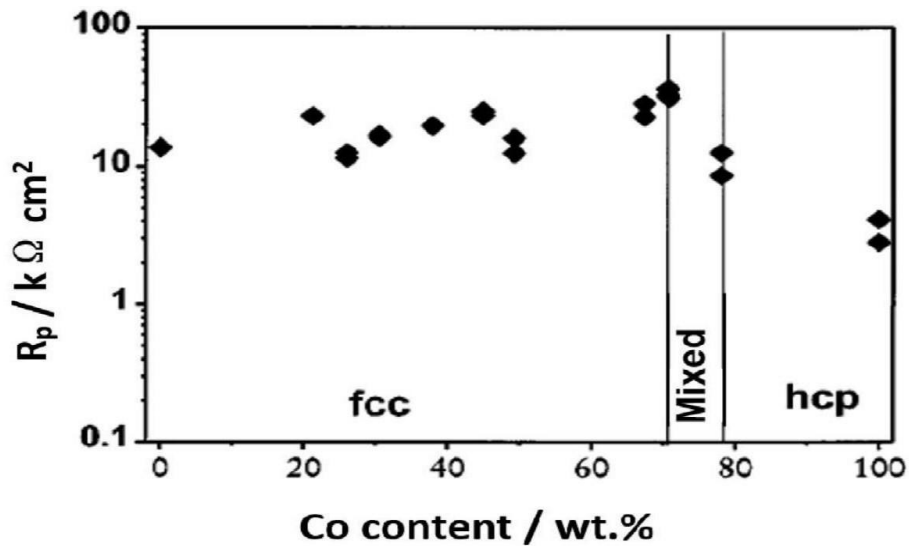
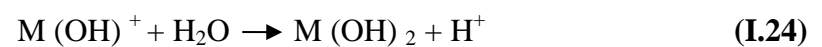
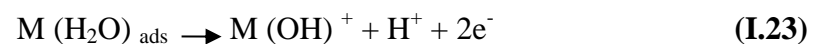


Figure I.11: La résistance à la corrosion de l'alliage Co-Ni testé dans 0.5 M NaCl [54].

La corrosion des alliages Co-Ni est expliquée par les réactions suivantes [55]:

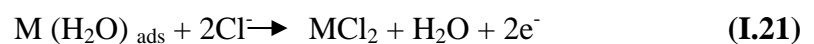


La formation du film de passivation sur la surface d'électrode comprend les étapes suivantes [56, 57]:



Où M représente les atomes de Co et de Ni.

La dissolution des espèces adsorbées $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}$ conduit à une augmentation du potentiel dans la région active et le courant anodique:



La dissolution de l'espèce adsorbée conduit à la destruction du film passif [57].

I.5.5.2. Résistance à l'usure:

Les revêtements peuvent être appliqués par de nombreux procédés afin d'améliorer les propriétés de la surface. Ils peuvent être produits par dépôt de films sur des substrats ou par des réactions impliquant des matériaux de substrat [58].

Suite au succès des matériaux d'outils de base de cobalt pendant la première guerre mondiale, ils ont ensuite utilisés à partir d'environ 1922 dans une forme de soudure pour protéger les surfaces de l'usure [59].

La plus grande application pour les alliages de cobalt est pour la résistance à l'usure. Il convient toutefois de noter que certains alliages de cobalt développés pour des applications résistantes à la chaleur ou à la corrosion, présentent également une très bonne résistance à l'usure par rapport aux autres alliages ferreux ou non ferreux [60].

Les revêtements à base de nickel électrolytique, formés par une réaction de réduction auto catalytique avec des agents réducteurs, présentent une bonne résistance à la corrosion et à l'usure et fournissent une autre solution rentable pour remplacer les revêtements de chrome dur [61].

Les alliages Co-Ni déposés par électrolyse présentent des propriétés tribologiques améliorées, une résistance mécanique élevée, d'excellentes propriétés magnétiques et une activité électro catalytique unique, qui peuvent être utilisées dans les industries de l'aéronautique, de l'automobile et du génie général [62, 63].

Les revêtements Ni- nanocristallins déposés par électrolyse et les revêtements Ni-Co riches en nickel ont une structure fcc. Avec une augmentation supplémentaire de la teneur en cobalt, la structure hcp est formée [64, 65].

Des résultats récents ont montré que les alliages riches en cobalt à structure hcp présentaient un coefficient de frottement réduit et une résistance à l'usure améliorée contre une bille en acier inoxydable AISI-52100 par rapport aux revêtements riches en nickel [65]

Les revêtements de cobalt nanocristallines et microcristallines avec structure hcp ont montré une meilleure performance anti-usure par rapport au nickel nanocristalline et microcristalline avec structure fcc contre une bille en acier dans les mêmes conditions d'usure. Comme la montre la figure I. 12, avec la même taille de grains et de la dureté, les taux d'usure des revêtements de cobalt étaient d'un ordre de grandeur inférieur à celui des revêtements de nickel [66].

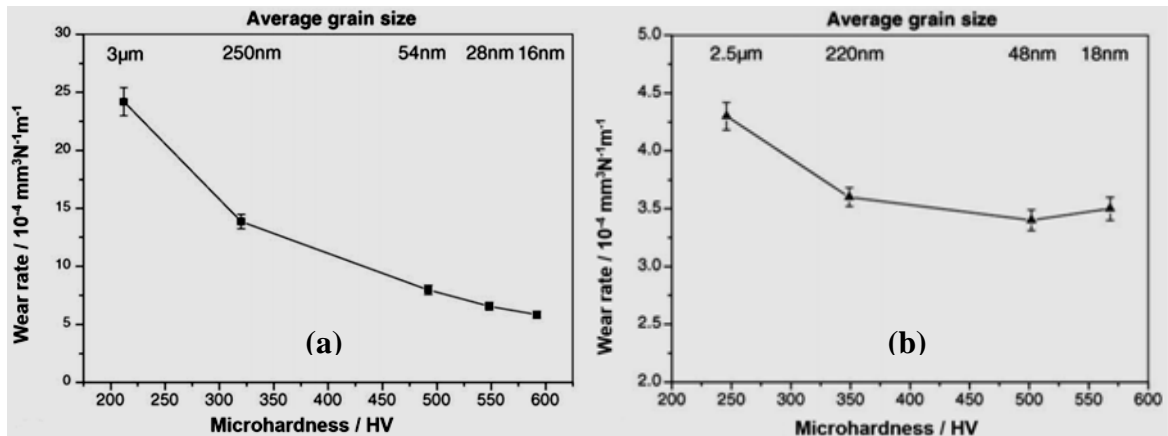


Figure I. 12 : Variation des taux d'usure de (a) nickel nanocristallin et (b) cobalt nanocristallin [66].

L'amélioration de la résistance à l'usure avec la teneur croissante en cobalt dans les dépôts de Ni-Co est illustrée dans la figure I. 13 :

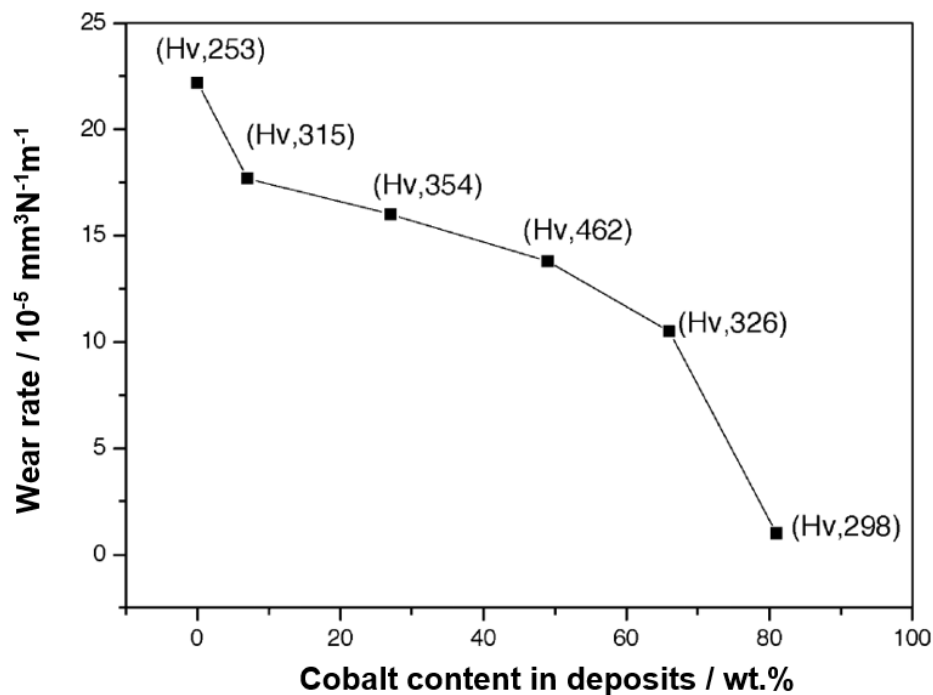


Figure I. 13 : Taux d'usure en fonction de la teneur en cobalt dans les alliages de Ni-Co [65].

Lorsque la teneur en cobalt était inférieure à 49 % en poids, le taux d'usure diminue progressivement en raison de l'augmentation de la microdureté. En dépit de sa plus faible dureté, le taux d'usure du revêtement Co-Ni de 81 % en poids était supérieur à un ordre de grandeur inférieur à celui de nickel et des alliages riche en Ni [65].

Chapitre II

Dispositifs & techniques expérimentales

Dans ce chapitre nous allons décrire d'une part le dispositif expérimental d'électrodéposition, la procédure expérimentale (préparation des surfaces, composition des bains utilisés, conditions opératoires, etc.), cela permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Et d'autre part, présenter les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les différents revêtements réalisés. Ces techniques étant complémentaires, chacune d'elles nous permettent de déduire les propriétés des revêtements que les autres ne les procurent pas.

II.1. Dispositifs expérimentaux :

On commencera par présenter le dispositif expérimental consacré à la réalisation de nos dépôts : les différents produits chimiques, le bain d'électrolyse, les électrodes, les cellules électrochimiques et le montage électrochimique.

On donnera ensuite un aperçu sur les différentes techniques d'élaboration et de la caractérisation des échantillons à savoir : les techniques électrochimiques ou structurales.

II.1.1. Cellule électrochimique :

La cellule électrochimique utilisée est en verre PYREX à double paroi d'une capacité de 75 ml munie d'un couvercle de quatre orifices, un orifice pour le barbotage de l'azote pour dégazer la solution. Les trois autres orifices permettent l'entrée des électrodes nécessaires :

- ✓ **Electrode de référence** : L'électrode de référence que nous avons utilisée pour mesurer la tension de l'électrode de travail est une électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}} = + 0.245 \text{ V}/\text{ENH}$ à 25 °C.
- ✓ **Contre électrode** : La contre électrode utilisée dans tous les essais électrochimiques est constitué d'un fil de platine placé en parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes du courant.
- ✓ **Electrode de travail** : C'est une électrode en plaques d'acier 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.

Les électrodes sont reliées à un potentiostat-galvanostat (Voltalab PGZ 301) piloté par un microordinateur doté d'un logiciel Voltmaster, prédestiné pour commander le potentiostat précité. Ce potentiostat est qualifié comme un circuit électronique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa.

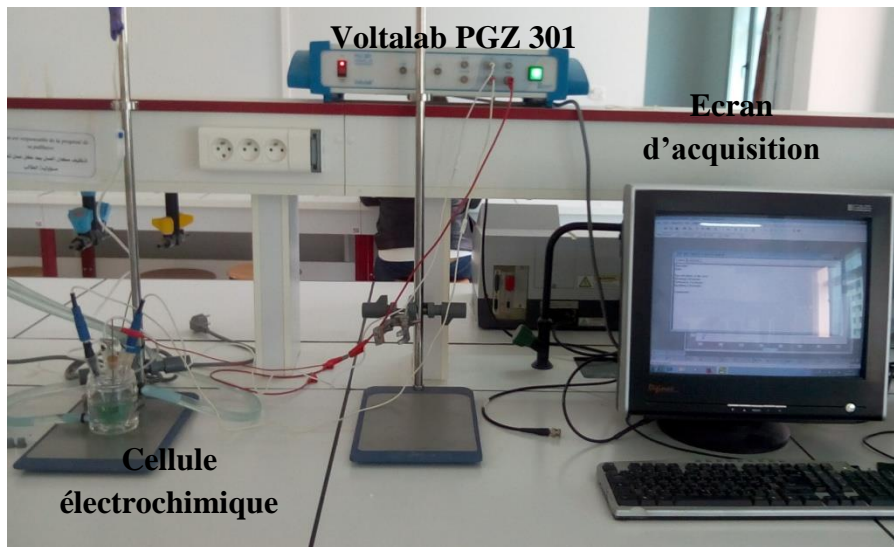


Figure II.1 : Dispositif expérimental.

II.1.2. Préparations des substrats :

Comme substrat, nous avons des plaques d'acier, avant chaque dépôt, afin d'avoir des surfaces planes et propres nous avons procédé à un polissage mécanique qui consiste à éroder la surface des substrats avec du papier abrasif de différentes granulométries fines (de 1200 à 1500). La surface est ensuite nettoyée avec l'eau distillée, puis séchée par un papier absorbant. La qualité de cette préparation est importante car les dépôts des couches minces sont sensibles à l'état de surface.

II.1.3. Bain et conditions d'élaboration des dépôts :

Le bain d'électrodéposition de l'alliage Co-Ni est dans tous les cas composé comme suivant :

Tableau II.1 : Différentes concentrations des bains électrolytiques utilisés.

Produit	Na ₂ SO ₄ .6H ₂ O	H ₃ BO ₃	CoSO ₄	NiSO ₄
Bain				
1^{ère} Bain	1 M	0.5 M	0.1 M	0.1 M
2^{ème} Bain	1 M	0.5 M	0.2 M	0.1 M
3^{ème} Bain	1 M	0.5 M	0.1 M	0.2 M

II.2 Méthodes expérimentales :

Les méthodes électrochimiques utilisées sont des méthodes transitoires qui consistent à faire varier un paramètre électrique pendant un temps t et à mesurer la réponse d'un système soumis à la perturbation. Différentes techniques de caractérisation morphologiques, structurales et magnétiques sont menées par l'utilisation des microscopies atomique (AFM), diffraction de rayons X (XRD).

II.2.1. Méthodes électrochimiques d'élaboration :

II.2.1.1. Voltammétrie cyclique :

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.

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 [67].

L'allure générale de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées sur la figure. II.2.

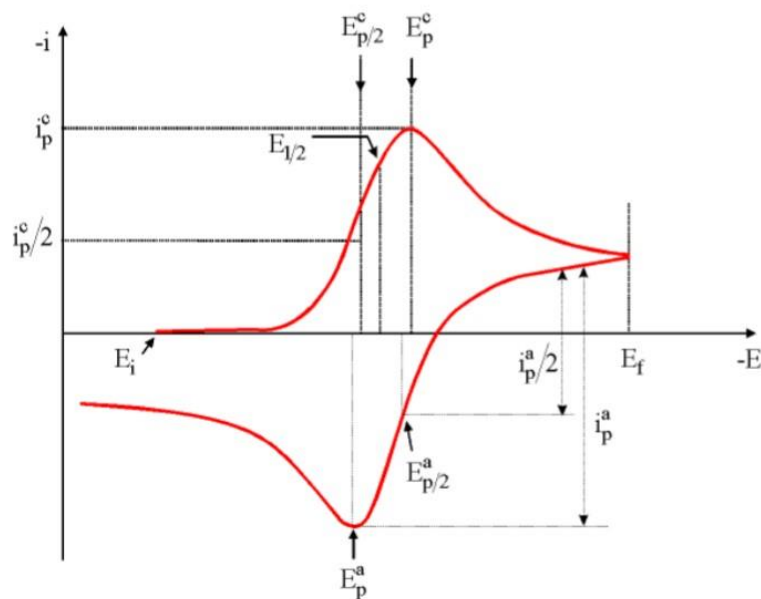


Figure II.2 : L'allure générale de la courbe voltamétrique et ces grandeurs caractéristiques.

Avec :

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

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

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

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

La figure II.3 représente les aspects des voltampérogrammes obtenus pour différents système électrochimiques.

D'après l'observation des courbes de la figure II.3, il est possible de constater que pour un système rapide l'écart entre le pic anodique et le pic cathodique est moins important que dans les cas des systèmes plus lents.

Dans le cas du système où le produit de la réaction de transfert de charge subi une transformation rapide par réaction chimique, on remarque que lors du balayage retour, aucun pic cathodique n'apparaît. En effet, l'espèce produit durant le balayage aller ne peut pas subir la réaction inverse puisqu'elle a déjà été transformée par la réaction chimique.

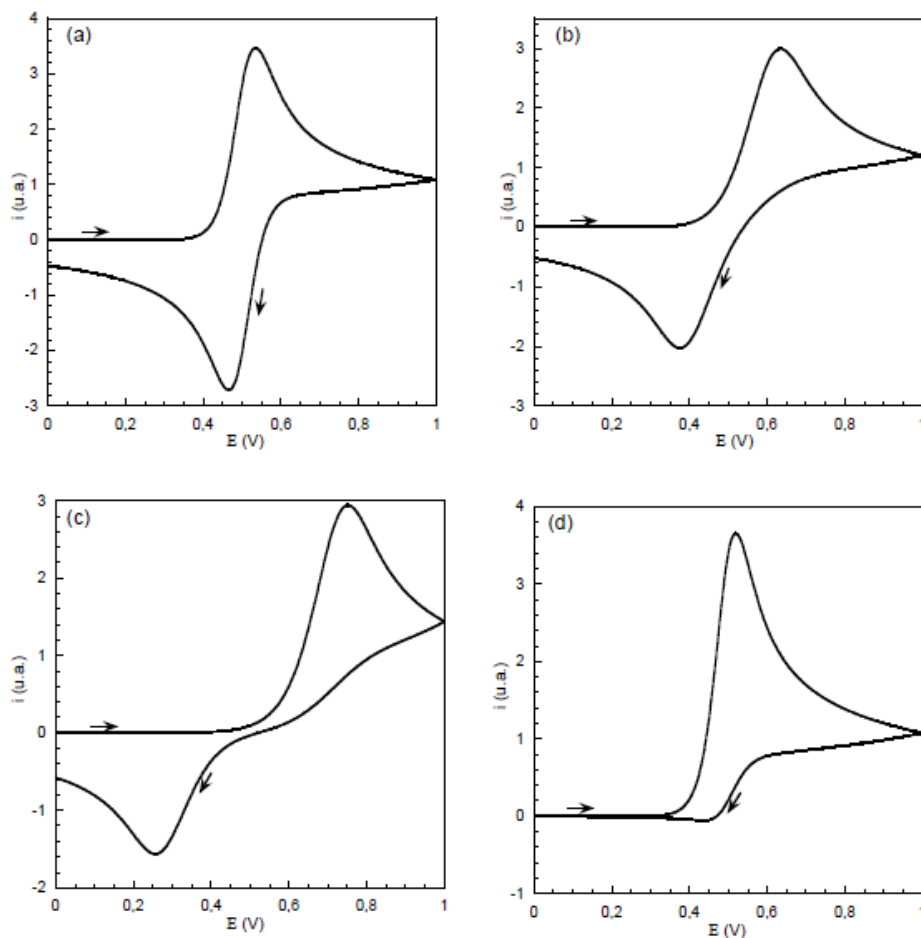


Figure II.3 : Différents aspects des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système. (a) Cas d'un système rapide, (b) Cas d'un système quasi-rapide, (c) Cas d'un système lent, (d) Cas d'une réaction chimique rapide couplée à la réaction électrochimique [68].

La technique d'analyse électrochimique (voltampérométrie cyclique) peut-être utilisée pour déterminer, la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution. Cette méthode permet aussi la mesure des paramètres cinétiques électrochimiques, lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique, et enfin la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur [68].

Expressions mathématiques du courant et du potentiel des pics :

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement par Randles et Sevcik [69] pour un balayage aller, pour des systèmes rapides, et par Delahay [70] pour des systèmes lents. Les travaux de Nicholson et Shain [71] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques, cette théorie est étendue ensuite par Matsuda et Ayabe [6] aux systèmes semi rapides. Le courant du pic est donné selon le cas du système par les expressions suivantes :

$$I_p = 0.269 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot V^{1/2} \quad \text{pour un système rapide (réversible).}$$

$$I_p = 0.269 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot K_s \cdot V^{1/2} \quad \text{pour un système semi rapide (quasi réversible).}$$

$$I_p = 0.299 \cdot A \cdot n \cdot (\alpha n^{1/2}) \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot V^{1/2} \quad \text{pour un système lent (irréversible).}$$

Tel que:

K_s , α , D_{ox} , C , V , A , n : sont respectivement : constante de vitesse ; coefficient de transfert; coefficient de diffusion en cm^2/s ; concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en mol/cm^3 ; vitesse de balayage en mV/s ; surface de l'électrode en cm^2 ; nombre total des électrons transférés.

Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques :

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{1/2})$) et ($E_p = f(\log(v))$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitant dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode à savoir:

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine la réaction est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption. Dans le cas où

la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

- Si $E_p = f(\log(v))$ est une droite :
 - a) De pente nulle la réaction à l'électrode est rapide.
 - b) De pente différente de zéro et égale à $30/nF$ il s'agit d'un transfert de charge lent.
- Si $E_p = f(\log(v))$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite on a affaire à un processus semi rapide.

Il faut noter enfin que dans le processus qui est régi par la diffusion le courant du pic est proportionnel à la concentration des espèces électro actives [69, 73].

II.2.1.2. Rendement en courant (R_c) :

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:

$$R_c = \frac{Q_{\text{anod}}}{Q_{\text{cath}}} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

Avec Q_{anod} la quantité d'électricité anodique (dissolution) et Q_{cath} la quantité d'électricité cathodique (déposition) [74, 75].

Les quantités d'électricités anodiques et cathodiques sont mesurées par l'intégrale des courants des zones anodiques et cathodiques correspondantes (Figure II.4).

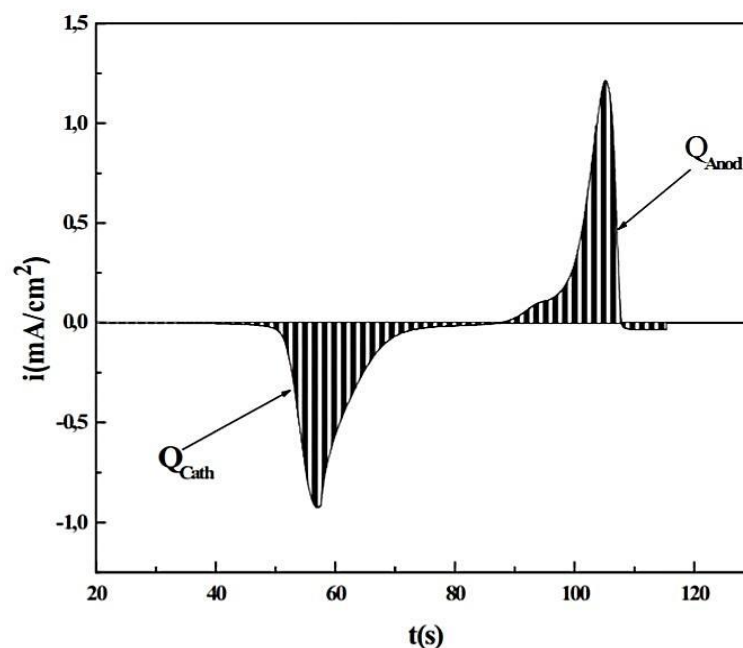


Figure II.4 : Voltammogramme $i=f(E)$ convertit en $i=f(t)$.

II.2.1.3. Chronoampérométrie (CA) :

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et en mesure le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [73].

Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell [76].

$$i = nFC (D|\pi t)^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

- i : Densité du courant appliquée (A/cm²).
- n : Nombre d'électrons d'échange.
- F : Constante de Faraday (96500 C/mol).
- D : Coefficient de diffusion (cm²/s).
- C : Concentration (mol/cm³).
- t : Temps (s).

La courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (Figure II.5) comprend trois zones distinctes [77, 78] :

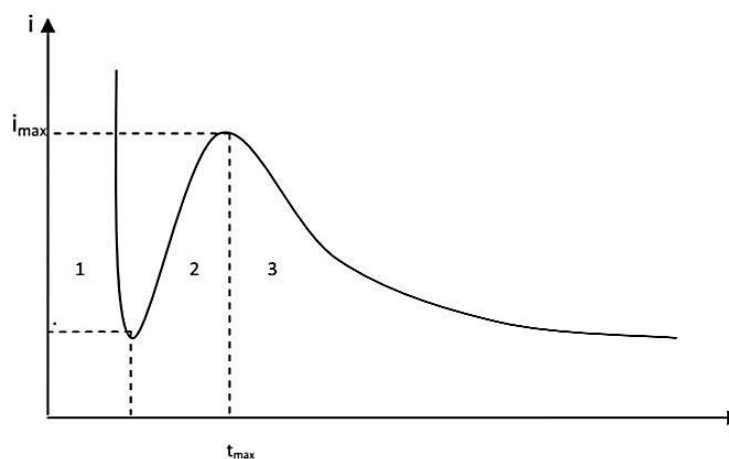


Figure II.5 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

Zone 1 : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes.

Zone 2 : Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

Zone 3 : Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

II.2.2 Méthodes de caractérisations :

II.2.2.1. Caractérisation cristallographique par diffraction des rayons X :

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 [79].

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.6). 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 [80] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.3})$$

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.

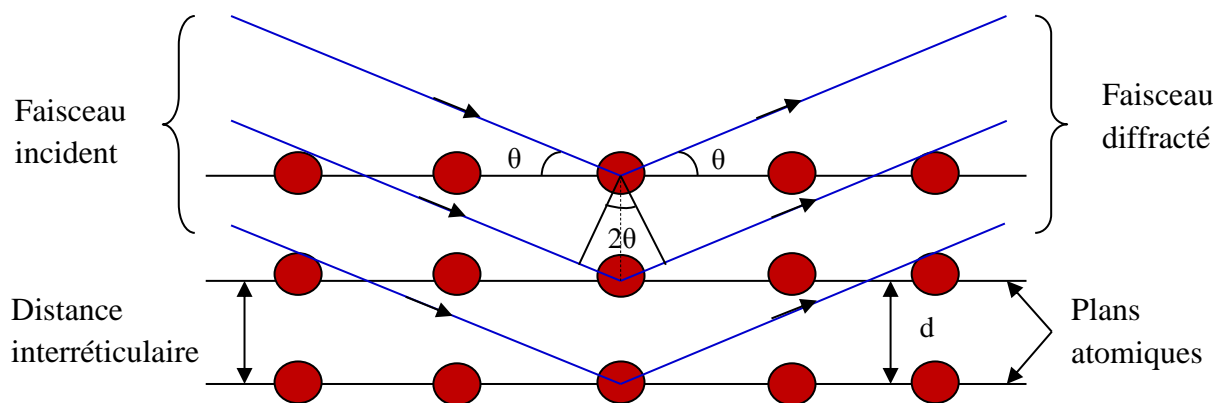


Figure II.6 : Illustration de la Loi de Bragg.

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 [81] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.4})$$

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.

II.2.2.2. Caractérisation morphologique par microscope à force atomique (AFM) :

Le microscope à force atomique appartient à une famille plus large de techniques d'analyses de surfaces nommées techniques de microscope à champ proche. 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 [20]. Quatre ans plus tard, Binnig et al. [82], 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.7. 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.

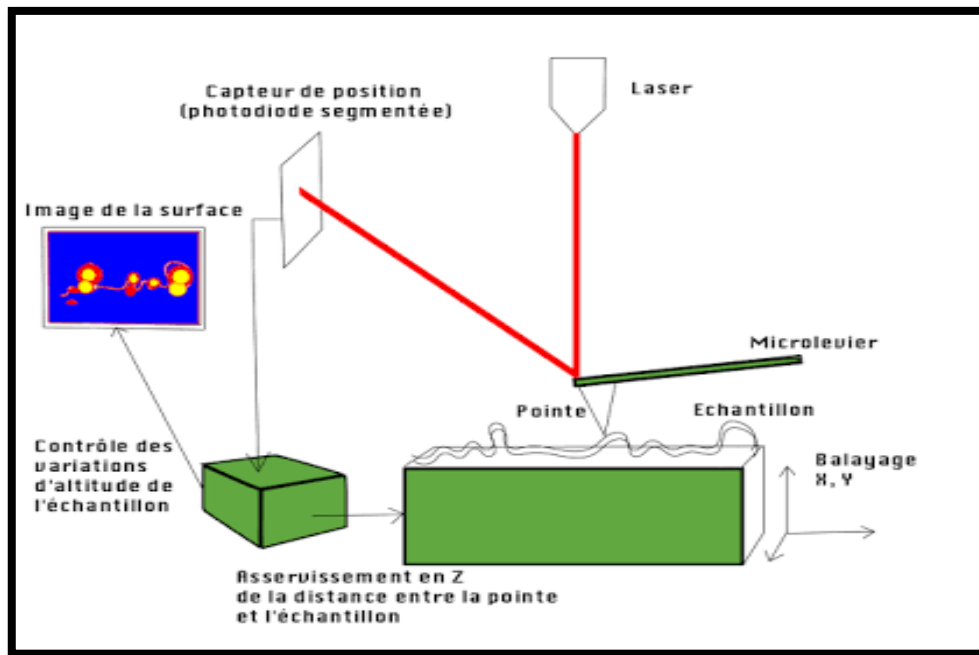


Figure II.7: Principe de mesure de forces d'interaction entre une pointe de l'AFM et la surface de l'échantillon.

Les microscopes à force atomique peuvent être utilisés selon différents modes :

❖ **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

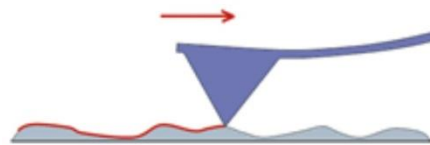


Figure II.8 : Illustration du mode contact.

❖ **Mode contact intermittent ou tapping :**

Dans ce mode, le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée d'une centaine de kilohertz (kHz) et a une amplitude fixe. Dans ce cas, l'échantillon exerce une force d'attraction (type Van Der Waals) de courte portée sur le levier et la pointe. L'amplitude de l'oscillation change. Elle est maintenue constante par déplacement de la hauteur z de l'échantillon.

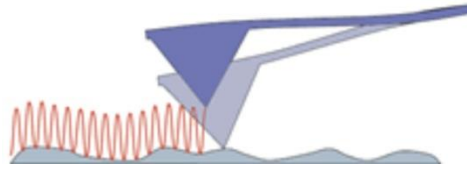


Figure II.9 : *Illustration du mode tapping.*

❖ **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 [83].

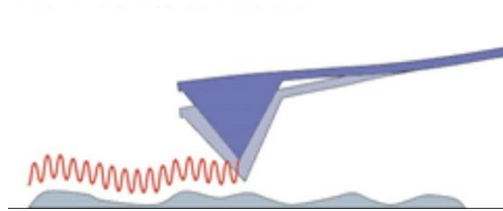


Figure II.10: *Illustration du mode non contact.*

Chapitre III

Résultats & discussions

Après avoir vu les principes de l'électrodéposition dans le premier chapitre et les différentes méthodes et techniques utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des dépôts dans le deuxième chapitre, cette partie sera donc consacrée à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations.

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre l'analyse électrochimique où les différents voltampérogrammes obtenus lors de l'électrodéposition des films d'alliage seront exposés, puis les courbes chronoampérométriques qui seront comparées au modèle théorique de nucléation proposé par Scharifker et Hills. Ensuite, la deuxième partie sera consacrée aux caractérisations morphologique et structurale de nos codépôts.

Notre travail est intéressé beaucoup plus à l'étude de l'effet des paramètres électrochimique sur la déposition de couches minces d'alliages Co-Ni sur un substrat de l'acier XC48, parmi ces paramètres nous étudierons l'effet de potentiel, la concentration des espèces actives en solution et la vitesse de balayage sur la déposition de l'alliage Co-Ni, par voltammétrie cyclique, et l'effet de pH par AFM et DRX.

Le montage électrochimique mis en œuvre pour l'électrodéposition des films de l'alliage Co-Ni est composé d'une cellule à trois électrodes avec une électrode auxiliaire de platine et une électrode de référence au calomel saturé (ECS). Le substrat de l'acier XC48 présente l'électrode de travail d'une surface totale égale à 1 cm^2 .

III.1. Choix des bains électrolytiques :

Le bain électrolytique lors de l'électrodéposition du cobalt est composé d'une solution aqueuse de $0.1 \text{ M CoSO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ ($\text{pH}=3.5$). Lors de la déposition du cobalt (réaction réduction), le dégagement d'hydrogène (H_2) peut conduire à la formation de l'hydroxyde de cobalt (Co(OH)_2) si on ne maintient pas le pH de la solution au-dessous de 5.

Les films de nickel ont été électrolytiquement déposés à partir d'une solution aqueuse contenant $0.1 \text{ M NiSO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$.

Pour la réalisation des codépôts d'alliage Co-Ni nous utiliserons 3 bains de différents rapports de concentration (1/1), (2/1) et (1/2).

L'acide borique (H_3BO_3) a été ajouté dans le bain afin de contrôler le pH de la solution électrolytique et pour améliorer la qualité du dépôt. Les solutions aqueuses ont été préparées en utilisant des produits chimiques de qualité analytique.

III.2. Etude électrochimique de système Co-Ni:

III.2.1. Etude par voltampérométrie cyclique :

La voltammétrie consiste à étudier la variation de la densité de courant en fonction de potentiel, les voltampérogrammes obtenus nous permettent donc de déterminer la gamme de potentiel dans laquelle l'électrodéposition est possible.

Afin de déterminer l'effet de certains paramètres sur l'élaboration de nos dépôts, nous procédons d'abord par l'étude du comportement électrochimique de l'acier XC48 et déterminons son domaine de stabilité par voltammétrie cyclique dans une solution d'électrolyte support qui contient 1M de Na_2SO_4 et 0.5 M H_3BO_3 . Ceci est montré dans la figure III.1.

On note l'absence totale des courants anodiques, ce qui indique que la surface de l'acier est inactive. Un courant cathodique important qui apparaît à partir d'un potentiel de -0.6 V/ECS est attribué à la réduction des protons H^+ . Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux à partir d'une solution aqueuse.

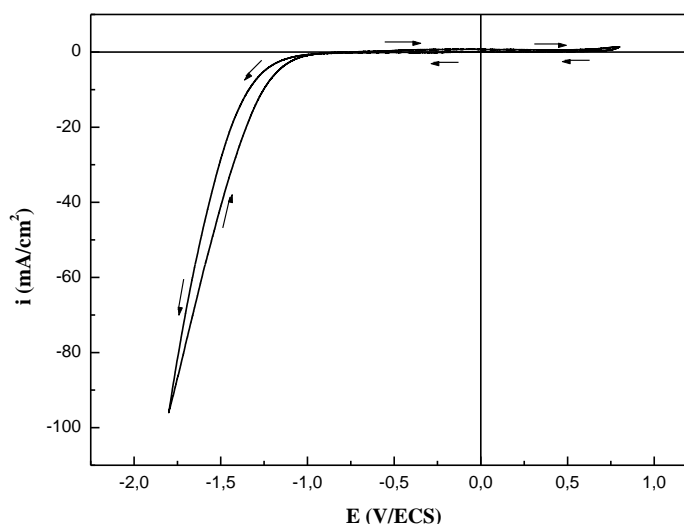


Figure III.1 : Voltampérogramme du substrat d'acier XC48 plongé dans l'électrolyte support (1 M Na_2SO_4 + 0.5 M H_3BO_3) $v_b = 20$ mV/s.

Après, le substrat d'acier est plongé dans différents bains contenant l'électrolyte support avec : a) 0.1M CoSO_4 , b) 0.1M NiSO_4 , c) 0.1M CoSO_4 + 0.1M NiSO_4 , pour étudier la cinétique de déposition des métaux individuels Co et Ni et celle de Co-Ni. Les voltammogrammes correspondants sont représentés sur la figure III.2.

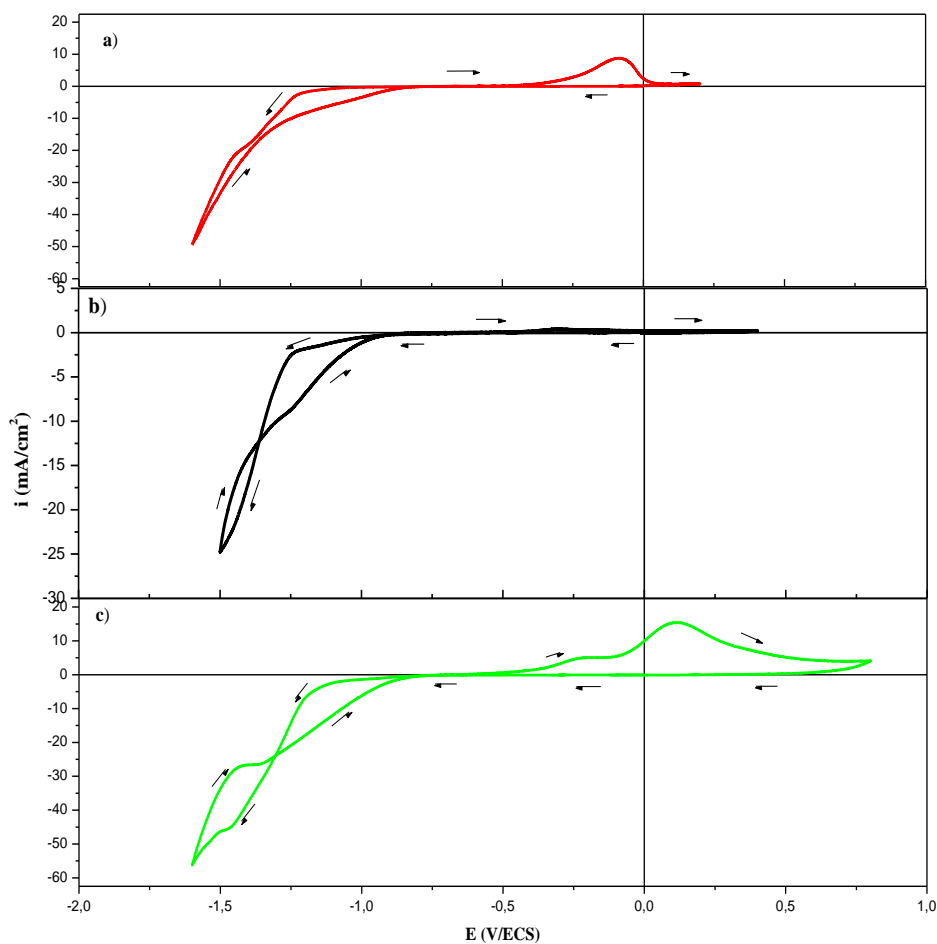


Figure III.2 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode d'acier XC48 dans un électrolyte contenant 1 M Na_2SO_4 et 0.5 M H_3BO_3 avec : a) 0.1 M CoSO_4 , b) 0.1M NiSO_4 et c) 0.1M CoSO_4 + 0.1M NiSO_4 avec $v_b = 20 \text{ mV/s}$ à $\text{pH}=4$.

Pour la solution de CoSO_4 (Figure III.2a), au cours du balayage aller, on observe l'apparition d'un pic centré à -1.4 V/ECS, implique la réduction des ions Co^{2+} , après ce pic de déposition, le courant augmente jusqu'à un potentiel de -1.6V/ECS, cette augmentation est due à la réduction de l'hydrogène sur les germes de cobalt déposés sur la surface de l'acier. En inversant le sens de balayage, un seul pic situé à -0.08 V/ECS apparaît dans la partie anodique correspondant au pic de dissolution de Co déjà formé dans le balayage aller. Tandis que pour la solution de NiSO_4 , la branche cathodique est nettement masquée par le pic de réduction des protons. Lorsque le sens de balayage est inversé, un faible pic anodique apparaît à -0.27 V/ECS.

Pour le cas du système Co-Ni (Figure III.2c), au balayage cathodique, on a vu une réponse du courant à partir du potentiel environ -0.7V/ECS, jusqu'à l'apparition d'un pic centré à -1.45V/ECS, dans la partie anodique on vu l'apparition de deux pics caractéristiques, le premier a -

0.22 V/ECS, le deuxième a 0.1 V/ECS. Par comparaison avec les courbes précédents (a) et (b), il est clair que ces deux pics correspondent respectivement aux réactions d'oxydation de Ni et Co.

On remarque aussi dans ces voltampérogramme la présence d'un croisement des branches cathodique et anodique, ceci est dû aux phénomènes de nucléation et de croissance cristalline d'une nouvelle phase [84].

III.2.2. Etude des différents paramètres d'électrodéposition :

III.2.2.1. Potentiel de déposition :

Pour étudier l'effet du potentiel appliqué sur l'électrodéposition de l'alliage Co-Ni, plusieurs voltampérogrammes ont été enregistrés en faisant varier le potentiel de la limite cathodique. Les courbes correspondantes sont présentées sur la figure III.3.

On observe que les pics cathodiques se déplacent vers les potentiels les plus négatifs et les pics anodiques vers les potentiels plus positifs lorsque le potentiel limite augmente dans le sens cathodique. Aussi on a vu l'augmentation de l'intensité de courant avec les différents potentiels imposés.

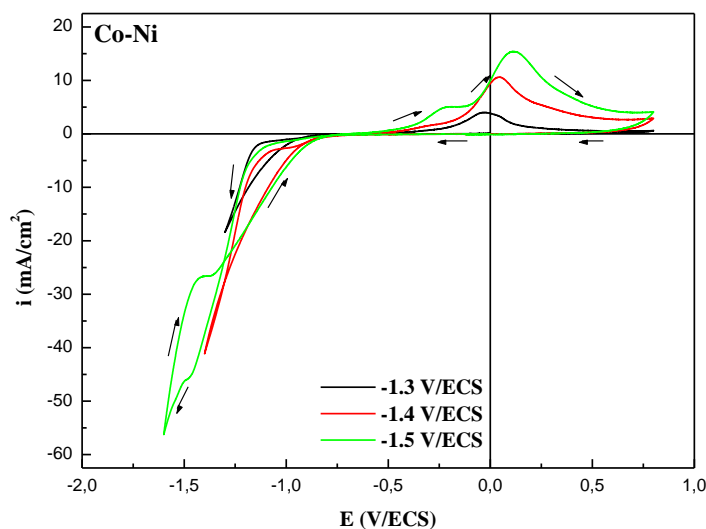


Figure III.3 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode d'acier XC48 dans l'électrolyte support avec 0.1M CoSO₄ + 0.1M NiSO₄ à différents potentiels avec $v_b = 20$ mV/s et à pH=4.

III.2.2.2. L'effet de la composition du bain :

Dans cette partie en jouant sur le rapport de concentration $[Co^{2+}] / [Ni^{2+}]$, pour procéder à l'élaboration des dépôts de l'alliage Co-Ni, trois bains à différentes compositions ont été étudiés par la technique de la voltammétrie cyclique.

Les voltampérogrammes correspondants à ces différentes concentrations sont représentés sur la figure III.5, ils ont été réalisés dans la gamme de potentiel qui varie entre 0.8 et -1.8V/ECS avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. Il est clair que la cinétique des réactions cathodiques et anodiques lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Ni est fortement influencée par la composition des bains électrolytiques. En effet, l'addition des ions Co^{2+} dans les bains de NiSO_4 provoque le déplacement des branches de réductions vers les potentiels les plus négatifs selon l'ordre de composition Co-Ni : (1/2), (1/1) et (2/1). On note que la densité du courant cathodique et anodique augmente au fur et à mesure que la concentration des ions Co^{2+} augmente dans les bains électrolytiques. On remarque aussi dans la partie anodique, la présence d'un double pic, ces pics correspondent à la dissolution du dépôt formé lors du balayage aller et qui est composé de deux espèces.

Ces voltammogrammes montrent que des croisements des branches anodiques et cathodiques sont enregistrés pour les rapports (1/1), (2/1) et (1/2), ce qui est le trait distinctif des phénomènes de nucléation et de croissance qui ont lieu lors de la déposition sur la surface de substrat.

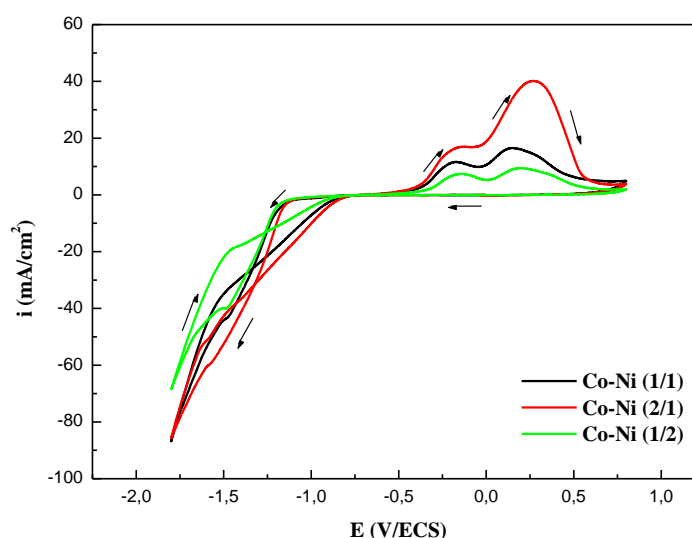


Figure III.4: Voltampérogrammes réalisés à différents rapports de concentration de Co-Ni engagée dans la solution électrolyte avec $v_b = 20 \text{ mV/s}$ à $\text{pH}=4$.

III.2.2.3. Rendement en courant R_c :

Le rendement en courant de la réaction de déposition est obtenu en effectuant le rapport entre la charge du pic de dissolution Q_{anod} et la charge du pic de déposition Q_{cath} lors de la déposition de l'alliage Co-Ni à différents potentiels appliqués. Ce rendement en courant R_c est calculé suivant la relation :

$$R_c (\%) = \frac{Q_{\text{anod}}}{Q_{\text{cath}}} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

La figure III.5 représente les rendements obtenus lors du processus de l'électrodéposition de l'alliage Co-Ni à différents rapport de concentration. Dans nos conditions expérimentales, le rendement augmente avec la surtension et atteint le maximum, 57.5% à -1.5 V/ECS pour (2/1), 37.5% à -1.4 V/ECS pour (1/1) et 35% à -1.4 V/ECS pour (1/2), respectivement, ces derniers sont faibles à des potentiels plus négatives où la réaction de dégagement d'hydrogène devient de plus en plus prépondérante.

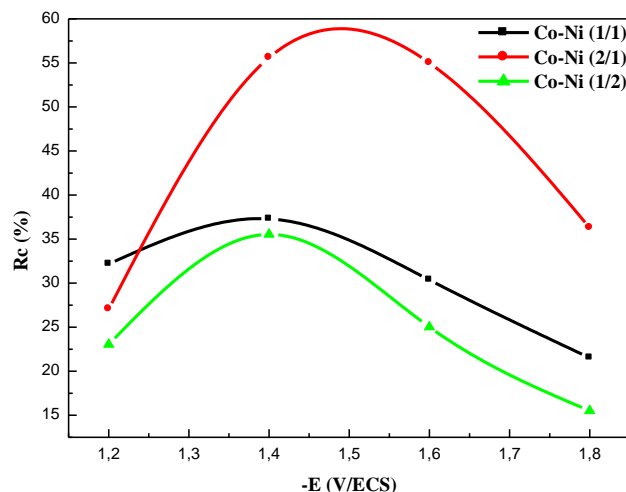


Figure III.5: Variation du rendement en courant R_c en fonction du potentiel limite lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Ni sur l'acier XC48 à différents rapport de concentration.

III.3.2.4. L'effet de vitesse de balayage sur l'électrodéposition d'alliages :

Afin de comprendre la cinétique du pic cathodique (pic de déposition), des expériences ont été réalisées avec la voltammétrie cyclique pour des différentes vitesses de balayage de 10 à 100 mV/s dans la figure III.6.

La solution électrolytique utilisée est composé de l'électrolyte support avec 0,1 M CoSO_4 + 0,1 M NiSO_4 pour la déposition d'alliage Co-Ni sur notre substrat. Ces voltammogrammes ont été réalisé dans une gamme de potentiel varie entre 0.8 et -1.8 V/ECS.

On observe que l'intensité de courant cathodique augmente avec l'augmentation de la vitesse, ou le dépôt est plus important. Il est clair que la vitesse de balayage influe sur la cinétique à l'électrode, de fait que les pics de réductions sont déplacés vers des valeurs de potentiel plus négatives en faisant augmenté la vitesse de balayage. De même pour la partie anodique où les pics d'oxydations sont décalés vers les potentiels les plus positifs, et l'intensité de courant augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

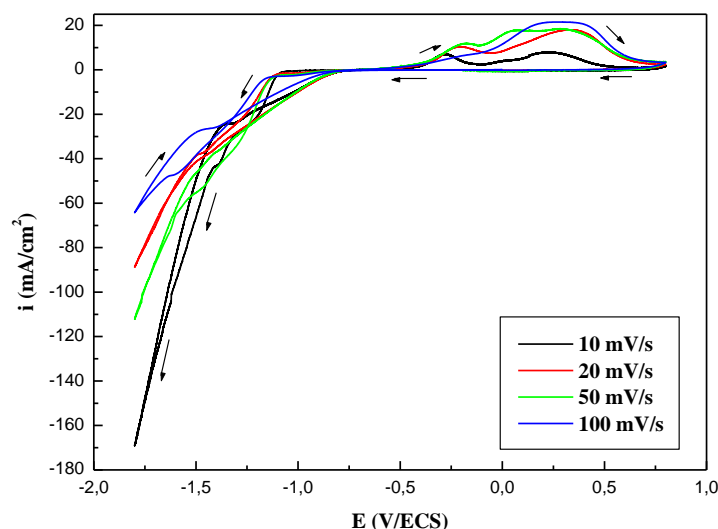


Figure III.6 : Voltampérogrammes cycliques obtenus à différentes vitesses de balayage : 10, 20, 50 et 100 mV/s pour le codépôt de Co-Ni sur l'acier XC48.

Les variations de l'intensité du pic cathodique i en fonction de $v^{1/2}$ sont données sur la figure III.7.

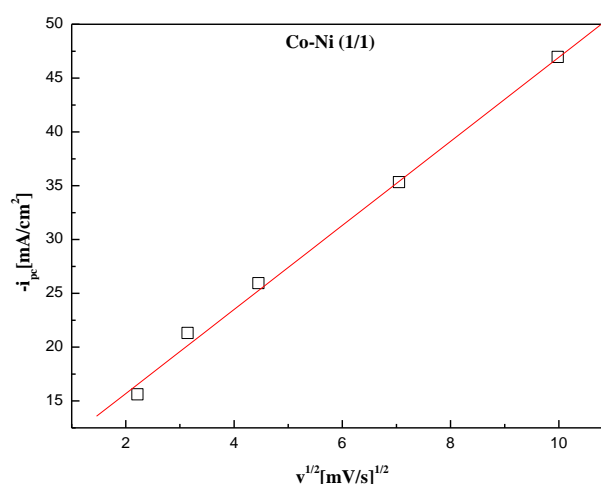


Figure III.7 : Variation de l'intensité du pic cathodique (i_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$).

Il a été déterminé que le courant du pic cathodique (i_{pc}) varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$). Ceci indique clairement que la cinétique de la réaction de dépôt est contrôlée par la diffusion [85,86], conformément à la relations suivante :

$$i_{pc} = 0,299An^{3/2}\alpha^{1/2}D_{ox}^{1/2}C_{ox}v^{1/2} \quad \text{(III.2)}$$

Où : A, D, C, α , n, v, représentent, respectivement, la surface de l'électrode, le coefficient de diffusion, la concentration de l'espèce qui diffuse, le coefficient de transfert électronique, le nombre d'électrons échangés et la vitesse de balayage.

III.2.3. Etude par chronoampérométrie :

La chronoampérométrie est une technique qui révèle des informations très intéressantes sur les premiers instants du dépôt sur le substrat qui détermine ensuite la croissance des étapes ultérieures. Le processus de nucléation de Co-Ni sur l'électrode de l'acier XC48 a été analysé par l'utilisation des courbes courant-temps.

III.2.3.1. Courbes courant-temps :

Afin d'étudier plus en détail le mécanisme de dépôt du Co, Ni et l'alliage Co-Ni sur le substrat de l'acier XC48, une série de transitoires du courant en fonction du temps à différents potentiels de déposition pour le Co, Ni et l'alliage Co-Ni est présentée sur la Figure III.8.

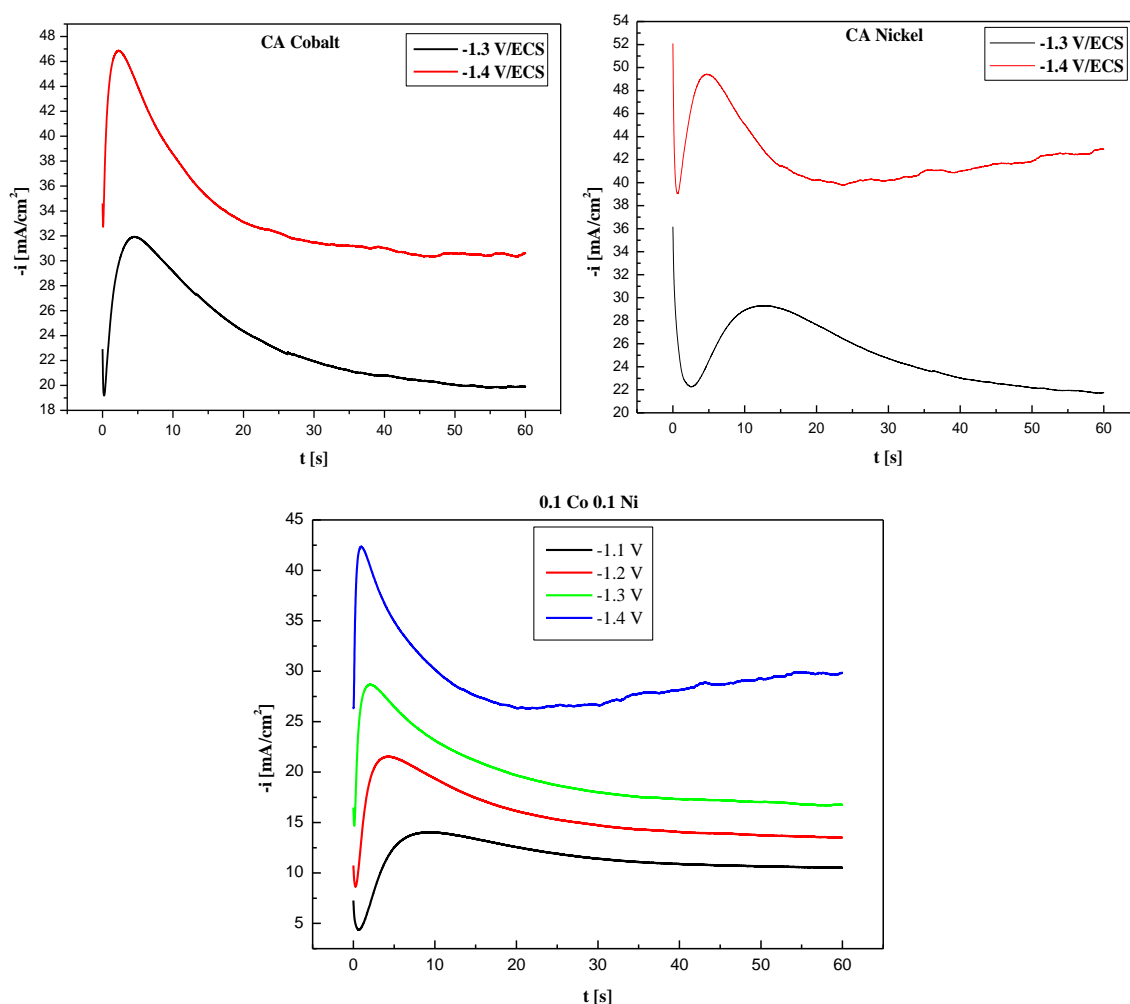


Figure III.8 : Courants transitoires lors de l'électrodéposition de : Co, Ni et de l'alliage Co-Ni sur l'acier XC48 à différents potentiels appliqués.

Au début de chaque courbe transitoire, il y avait inévitablement une diminution du courant qui correspond à la charge de la double couche et au temps nécessaire pour la formation des

premiers germes sur les sites actifs de la surface. Ensuite, le courant croît sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes jusqu'à atteindre un maximum (i_{\max} et t_{\max}), puis il diminue pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire.

L'allure des courbes $i(t)$ sous un potentiel appliqué reste la même pour le dépôt du Co et l'alliage granulaire Co-Ni sur l'acier XC48. Néanmoins, la densité du courant lors de la déposition de l'alliage granulaire Co-Ni atteint son maximum approximativement plus vite que lors de la déposition du Co. Ceci signifie que le potentiel appliqué lors de la déposition de l'alliage granulaire Co-Ni agit sur la vitesse de nucléation en augmentant l'apport des espèces vers les sites actifs (recouvrement de la surface de l'acier par une couche du Ni).

Une analyse plus poussée des premières étapes de dépôt peut être faite en représentant la densité du courant (i) en fonction du temps ($t^{1/2}$) pour la nucléation instantanée, (équation III.3) et i en fonction de ($t^{3/2}$) pour la nucléation progressive (équation III.4).

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

$$i = ZFD^{3/2}C^{1/2}AN_{\infty}Kt^{3/2} \quad \text{(III.4)}$$

Pour les expériences montrées sur la figure III.8, les courbes de i en fonction de $t^{1/2}$ et en fonction de ($t^{3/2}$) sont représentées sur la figure III.9.

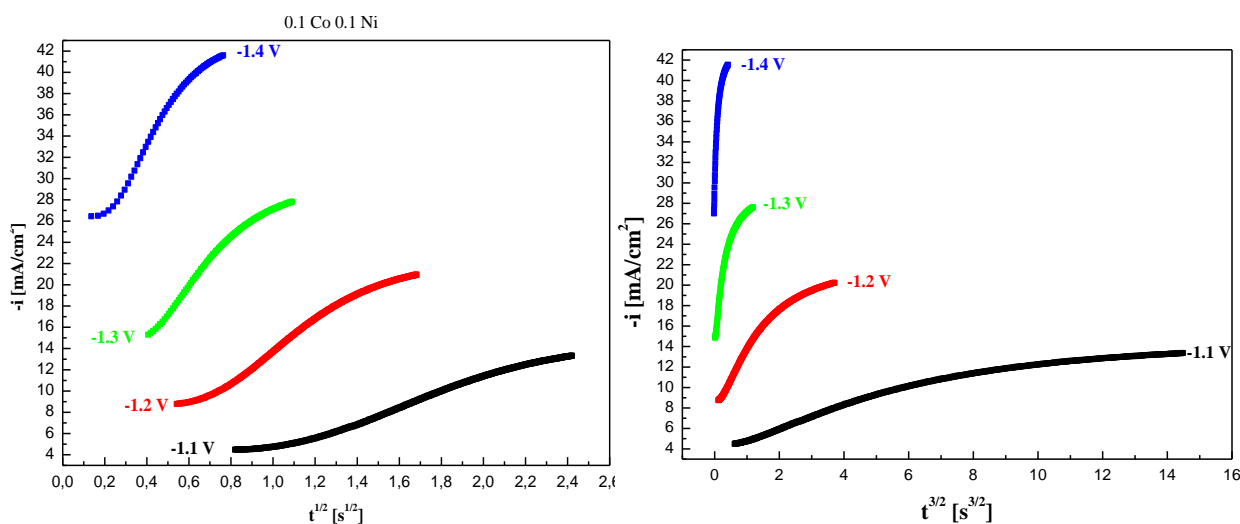


Figure III.9: Dépendance du courant transitoire en fonction de $t^{1/2}$ et de $t^{3/2}$ pour les premiers stades de nucléation des trois bains.

Cette figure montre que l'amélioration de linéarité a été obtenue pour les courbes de i en fonction de $t^{1/2}$, indiquant que le processus de nucléation a été instantané.

III.2.3.2. Analyse numérique des transitoires :

Afin de déterminer le type de nucléation, il est nécessaire de mettre les équations des transitoires $i(t)$ sous une forme adimensionnelle. Les transitoires de courant potentiostatique peuvent être analysés sur la base du modèle théorique de Scharifker et Hills [87], qui détermine le mécanisme de nucléation des réactions électrochimiques sous contrôle diffusionnel pour une croissance 3D.

Dans ce modèle, il existe deux cas limites de nucléation: nucléation instantanée et nucléation progressive. La nucléation tridimensionnelle (3D) instantanée et progressive peut être exprimée par les équations III.5 et III.6, respectivement [87] :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_{max}} \left\{-1.2564 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)\right\}^2 \quad \text{(III.5)}$$

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_{max}} \left\{-2.3367 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)\right\}^2 \quad \text{(III.6)}$$

Les courants transitoires dans la figure III.8 ont été normalisés en traçant $(i/i_{max})^2$ en fonction de t/t_{max} et représentés sur la figure III.10 pour la déposition de Co, Ni et de l'alliage Co-Ni. Comme on le remarque, les transitoires pour les dépôts sur l'acier sont en excellent accord avec le modèle de nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion.

Les courbes expérimentales suivent parfaitement le mode instantané de nucléation. Ceci veut dire que les atomes de cobalt et du nickel entrants occupent généralement l'ensemble des sites de nucléation disponibles sur le substrat en même temps que le début du processus de dépôt. Une fois que tous les sites de nucléation sont occupés, l'augmentation du temps de dépôt ne ferait qu'augmenter la taille des nanocristaux et non leur densité ou leur nombre, car aucun nouveau site de nucléation n'est créé. Il est connu, que le mode de nucléation instantanée se produit généralement lorsque l'énergie de surface de substrats est considérablement différente de celle des métaux déposés.

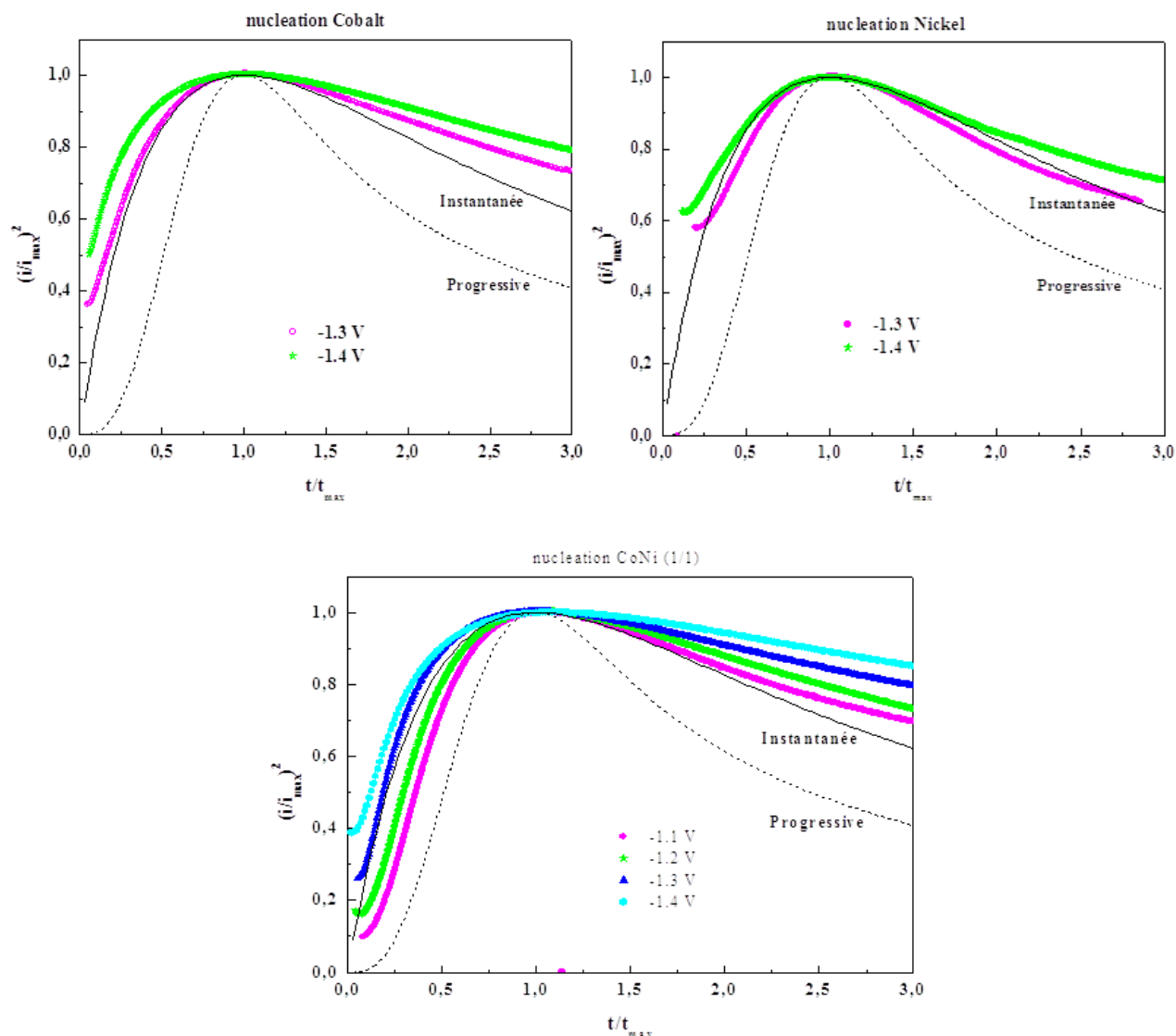


Figure III.10 : Comparaisons des courbes chronoampérométriques normalisées avec les courbes théoriques de nucléation progressive et instantanée selon le modèle théorique de Scharifker-Hills lors de l'électrodéposition de : Co, Ni et l'alliage Co-Ni sur l'acier XC48 à différents potentiels appliqués.

Pour des temps de réaction faible ($t/t_{\max} < 1$), un excellent accord avec le modèle de nucléation instantanée est observé dans la gamme de mesure des potentiels appliqués. Toutefois, pour les temps de déposition longs ($t/t_{\max} > 1$) des données indiquées dans la figure III.10 déviées du modèle théorique pour la nucléation instantanée, affichant un comportement intermédiaire. Les raisons exactes de cette déviation du modèle sont dues à la réduction d'hydrogène sur les sites actifs de la surface d'électrode [88]. Donc aux premiers stades de déposition de Co-Ni à ces potentiels et jusqu'à une limite $t/t_{\max} > 1.5$ la réaction d'électrodéposition de Co-Ni est prépondérante. Au delà de cette limite, la déposition de l'alliage est accompagnée par le dégagement d'hydrogène. Ceci

montre clairement que le choix judicieux du potentiel de déposition permet de réaliser des dépôts compacts avec les propriétés désirées.

III.3. Caractérisation des codépôts :

Pour procéder à la caractérisation des dépôts de l'alliage Co-Ni, en jouant sur le rapport de concentration $[Co^{2+}] / [Ni^{2+}]$ et sur la variation de pH des bains électrolytiques, ces derniers ont été étudiés par les techniques de caractérisation morphologiques et structurales. Le tableau III.1 récapitule les conditions de déposition des films minces Co-Ni sur l'acier XC48.

Tableau III.1 : les conditions de déposition des films minces Co-Ni sur l'acier XC48.

	1 ^{ère} Bain			2 ^{ème} Bain			3 ^{ème} Bain		
Rapport de Co-Ni	(1/1)			(2/1)			(1/2)		
Echantillons	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇	E ₈	E ₉
pH	4	3	2	4	3	2	4	3	2

III.3.1. Caractérisation morphologique par microscope à force atomique :

La rugosité de surface est l'une des paramètres topographique les plus importants qui peut être tirée à partir de l'analyse des informations obtenues par AFM [89-92]. 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 (Root Mean Square) qui est l'écartement moyen des pics de rugosité de surface [93].

Les figures III.11, III.12 et III.13 présentent des images AFM en 2D et 3D, réalisées par un microscope à force atomique, des échantillons E₁- E₉ électrodéposées potentiostatiquement dans les conditions mentionnées plus haut.

Les images montrent que la surface de dépôt est caractérisée par une structure recouvre presque la totalité de la surface du substrat, chaque structure est différent que l'autre, cette différence est due à la variation du pH et de la composition du bain.

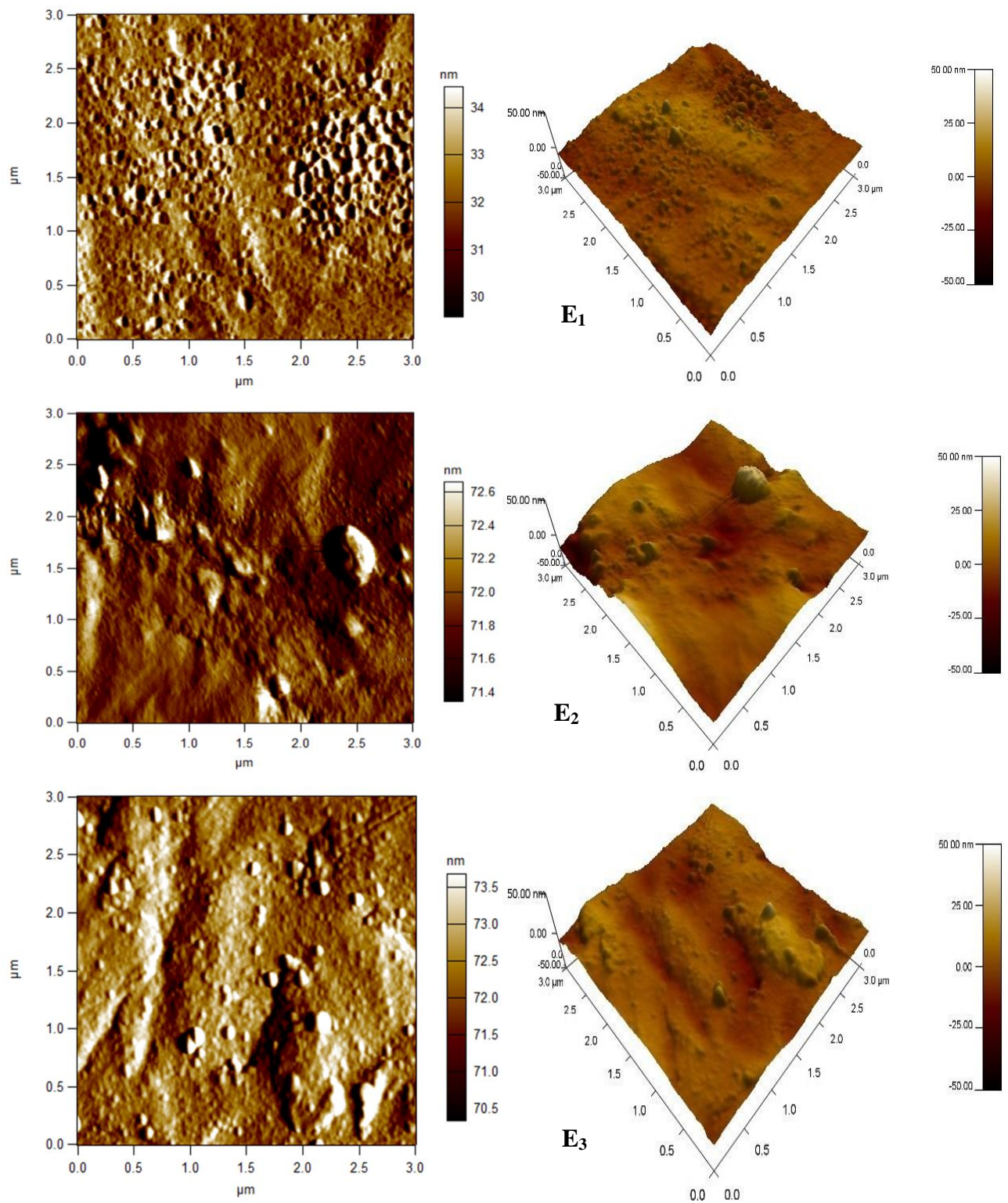


Figure III.11 : Image AFM en 2D et 3D de la topographie des surfaces des dépôts E_1 , E_2 et E_3 déposés dans le 1^{ère} bain contenant d'alliage Co-Ni à un rapport de concentration (1/1).

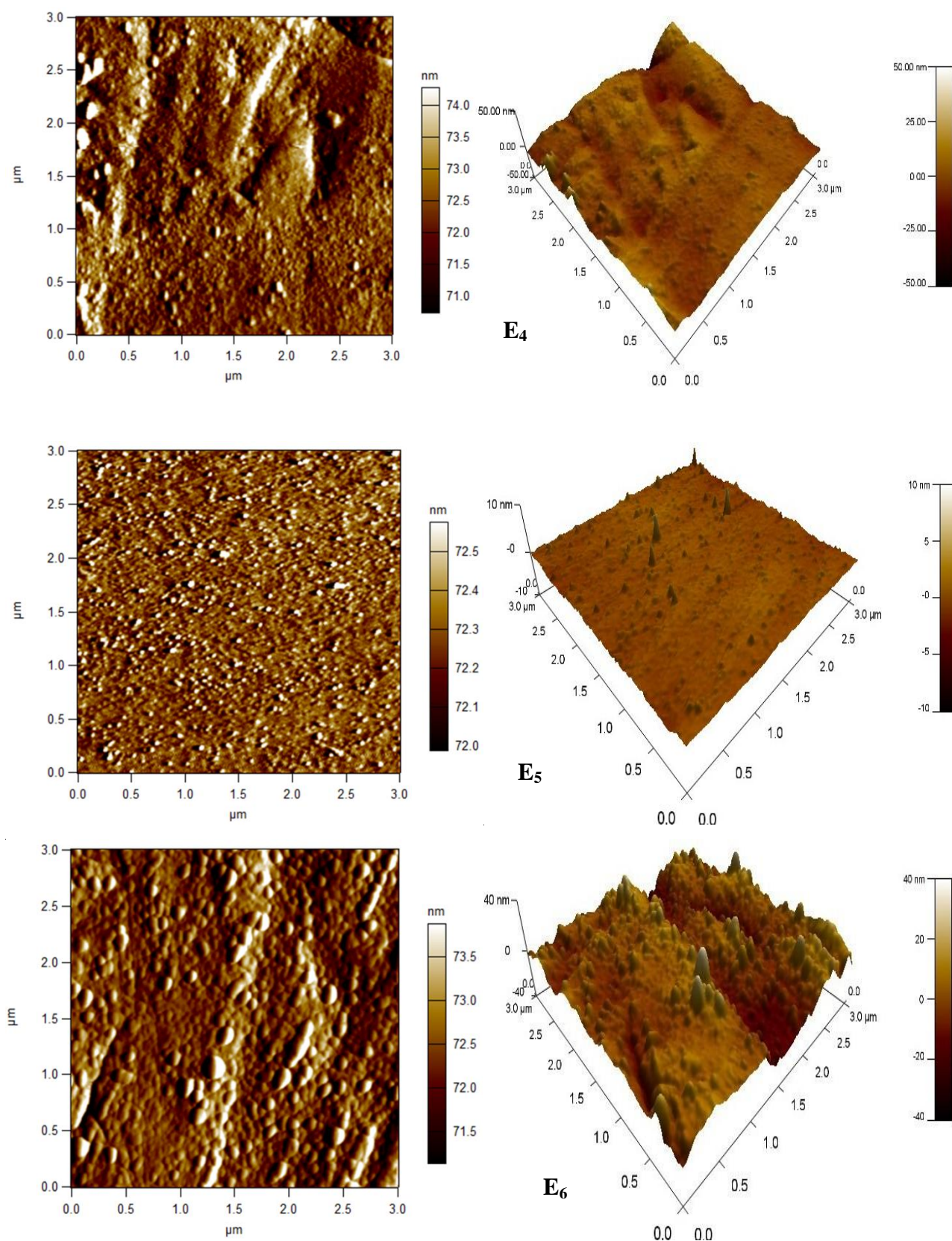


Figure III.12 : Image AFM en 2D et 3D de la topographie des surfaces des dépôts E_4 , E_5 et E_6 déposés dans le 2^{ème} bain contenant d'alliage Co-Ni à un rapport de concentration (2/1).

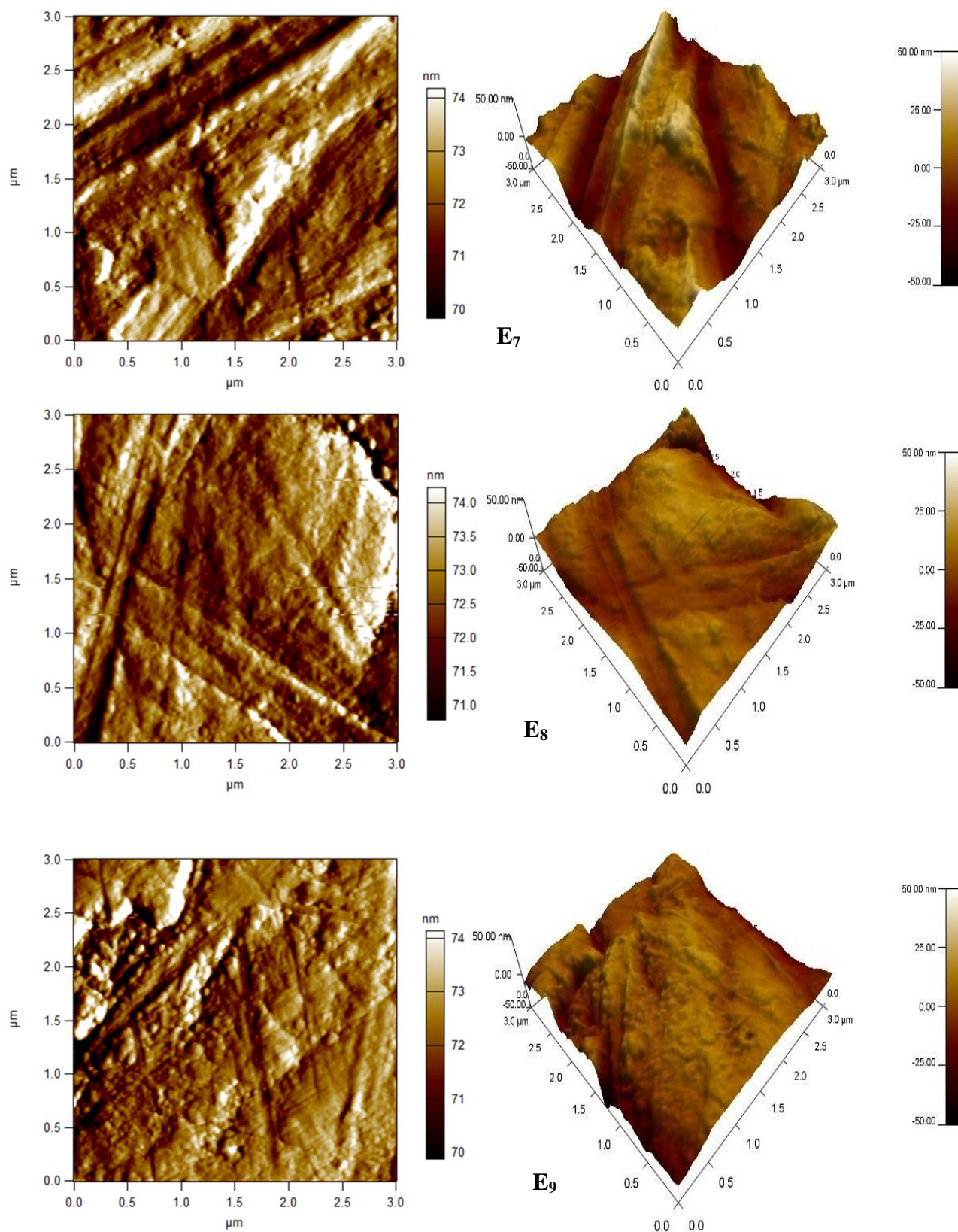


Figure III.13 : Image AFM en 2D et 3D de la topographie des surfaces des dépôts E_7 , E_8 et E_9 déposés dans le 3^{ème} bain contenant d'alliage Co-Ni à un rapport de concentration (1/2).

Les valeurs de la rugosité de surface connues par l'abréviation RMS, en anglais "*Root Mean Square*", et la rugosité moyenne R_m sont obtenus à partir des images précédentes (Tableau III.2).

Tableau III.2 : Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM des échantillons E_1 - E_9 .

Echantillons	RMS (nm)	R_m (nm)
E_1	4.439	3.458
E_2	7.208	5.429
E_3	5.583	4.530
E_4	5.181	3.900
E_5	6.954	5.393
E_6	0.458	0,341
E_7	11.587	9.274
E_8	8.608	6.629
E_9	7.635	5.998

D'après l'observation de ces valeurs, l'évolution de la rugosité est notable, on prend par exemple les échantillons E_1 , E_4 et E_7 , il est clair que la valeur de la rugosité est plus élevée pour le E_7 par rapport aux autres échantillons, Ce changement est lié directement à la variation de la composition des films. Cet échantillon est obtenu à partir du bain qui contient un rapport de concentration de nickel supérieure à celle de cobalt.

On constate que la rugosité de surface a été influencée significativement par la quantité de nickel présente dans le dépôt. Donc l'augmentation de la quantité du nickel dans le dépôt conduit à l'augmentation de la rugosité.

Lorsqu'on fait une comparaison entre les échantillons E_1 , E_2 et E_3 , où le pH varie de 4, 3 et 2 respectivement et d'après les valeurs de la rugosité mesurés, on remarque que la rugosité atteint la valeur maximal dans le cas où le pH de bain est égale 3.

III.4.2. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X :

Les essais de diffraction des rayons X sont réalisés sur un diffractomètre Philips X'PERT MPD à l'Université de Boumerdès. Le rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre CuK_α ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). La figure III.13 rassemble les diagrammes DRX des couches électrodéposées de l'alliage Co-Ni dans les conditions mentionnées plus haut.

L'observation de l'ensemble des pics de diffraction indique que les films de l'alliage Co-Ni ont une structure cristalline mixte composée d'une phase cubique à face centrée (cfc) et d'une phase hexagonale (hcp).

Les diagrammes obtenus indiquent que les films de l'alliage Co-Ni ont une structure cristalline marquée par la présence de trois pics pour les films élaborés.

Les premiers pics situés à $2\theta = 41.5^\circ$, correspondent à la structure hcp de Co avec l'orientation (001), les deuxièmes vers $2\theta = 44.4^\circ$ qui correspondent à la structure cfc avec l'orientation (111), pour les troisièmes pics, ils sont situés vers $2\theta = 47.3^\circ$ qui correspondent à la structure hcp selon l'orientation (101).

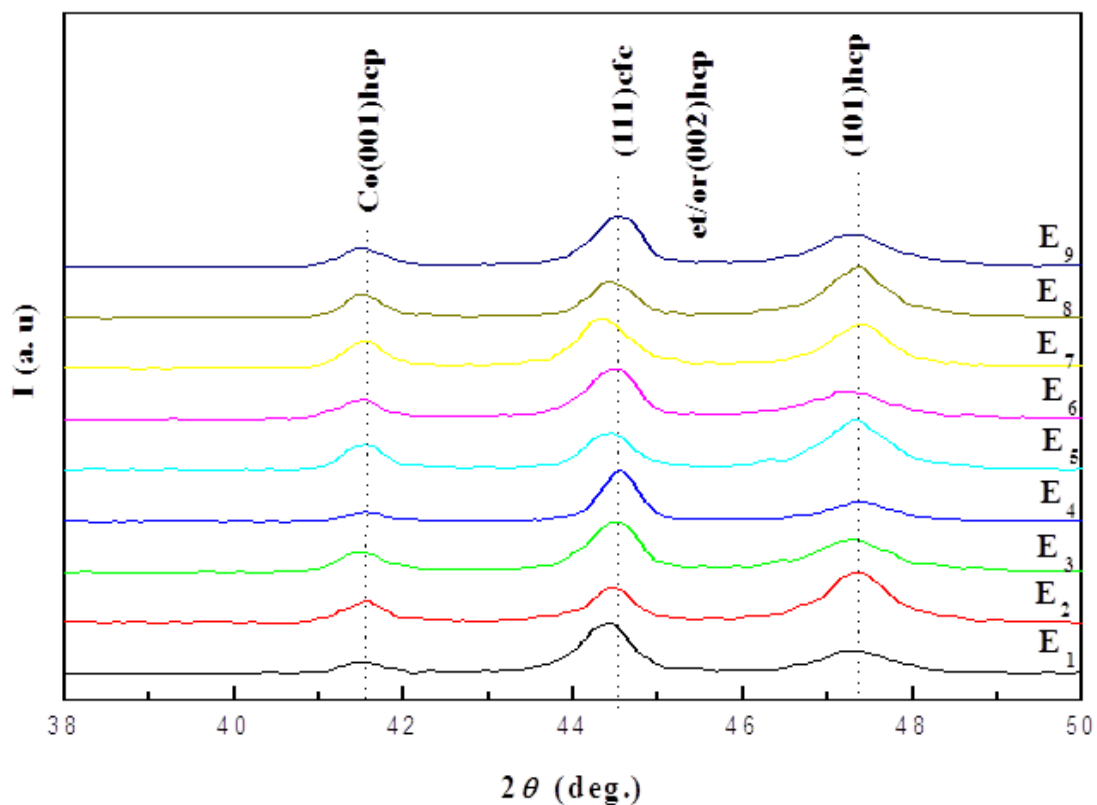


Figure III.14 : Spectres de rayons X des échantillons d'alliage Co-Ni, déposés à différentes molarité et différentes pH (4, 3 et 2).

On a vu que dans les trois bains, les diagrammes ont même allure des pics, sauf dans le troisième bain, l'intensité de pic d'orientation (101) augmente, ou la quantité de nickel est supérieure à celle de cobalt.

Dans chaque bain, quand le pH est changé, la variation de l'intensité des pics est notable, en effet, lorsque le pH=3 l'intensité de troisième pic qui correspond à la structure hcp selon

l'orientation (101) augmente. Donc le pH joue un rôle très important dans le processus d'électrodéposition de l'alliage Co-Ni.

À partir de la formule classique de Scherrer, on peut déterminer la taille moyenne des cristallites selon l'axe de croissance [94] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.7})$$

Sachant que θ est l'angle de Bragg, λ est la longueur d'onde utilisée ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), β est la largeur angulaire à mi hauteur du pic exprimée en radian. Les paramètres structuraux calculés sont présentés dans le tableau III. 3.

Tableau III.3 : Les paramètres structuraux des échantillons analysés des 3 bains.

		Bain 1			Bain 2			Bain 3		
		E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇	E ₈	E ₉
Pic 1 (001) hcp	2 θ (°)	41.55	41.598	41.532	41.592	41.568	41.534	41.571	41.555	41.557
	FWHM (°)	0.490	0.456	0.484	0.408	0.447	0.505	0.438	0.413	0.498
	Taille (nm)	34.679	37.270	35.106	41.654	38.017	33.647	38.798	41.144	34.122
Pic 2 (111) cfc	2 θ (°)	44.407	44.461	44.503	44.571	44.484	44.503	44.382	44.480	44.546
	FWHM (°)	0.568	0.493	0.569	0.439	0.499	0.566	0.578	0.506	0.536
	Taille (nm)	30.211	34.817	30.169	39.119	34.398	30.328	29.686	33.922	32.031
Pic 3 (101) hcp	2 θ (°)	47.339	47.368	47.303	47.39	47.368	47.302	47.399	47.362	47.327
	FWHM (°)	0.832	0.695	0.753	0.699	0.701	0.774	0.684	0.681	0.794
	Taille (nm)	20.850	24.962	23.034	24.821	24.749	22.409	25.367	25.891	21.846

Les résultats montrent que la taille des cristallites varie en fonction de la composition des bains. Il est notable d'après la comparaison entre les trois échantillons de différents bains : E₁, E₄ et E₇, que la taille des grains est augmentée en fonction de la quantité de cobalt présentée dans le bain.

On remarque aussi un autre changement quand le pH de bain varie, où la taille de cristallite augmente à un pH=3 pour les compositions Co-Ni : (1/1), (1/2), et diminue à un pH=2, au contraire pour la composition (2/1), il est clair que la taille des grains diminue lorsque le bain devient plus acide. La taille des cristallites est relié généralement à la vitesse de déposition d'une filme mince, alors, plus que le pH est petit plus que la réaction de dégagement d'hydrogène est intense, donc la réaction de déposition est réduite.

On peut conclure que la taille des cristallites dépend des conditions d'élaboration des dépôts tels que la quantité du Co dans le film, et le pH des bains, elle diminue et deviennent plus fines lorsque le bain est plus acide, et augmente avec l'augmentation de la quantité du Co dans l'alliage Co-Ni.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la déposition électrochimique de revêtement de l'alliage de Co-Ni sur un substrat de l'acier de type XC48. 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.

La première partie de ce travail, concerne l'étude de la cinétique d'électrodéposition de Co, Ni et Co-Ni a permis d'étudier l'effet de certains paramètres (concentration des ions, gamme de potentiel, vitesse de balayage) sur le mécanisme et le rendement de la réaction électrochimique, elle montre en particulier que :

- Le changement du rapport Co/Ni dans l'électrolyte a permis d'observer des modifications dans les courbes voltammétriques selon la concentration du Co, ainsi que l'effet du potentiel appliqué sur le rendement cathodique (R_c) a montré qu'un maximum en R_c (57,5 %) a été obtenu pour un film élaboré a - 1.5 V/EC, par la suite, l'effet de la borne cathodique montre que la vitesse de déposition augmente avec le potentiel appliqué.
- L'étude du courant transitoire a montrée que les courbes chronoampérométriques ont toute la même allure avec une augmentation de i_{max} et une diminution de t_{max} en fonction du potentiel appliqué.
- le processus de nucléation est instantané et suivi d'une croissance tridimensionnelle (3D) sous contrôle diffusionnel.

La seconde partie est consacrée à la caractérisation morphologique, structurale des codépôts Co-Ni. La caractérisation morphologique des dépôts menée par microscope à force atomique a montré que les films sont de la même morphologie et deviennent plus rugueuses dans le cas où le bain contient une quantité important de nickel.

L'étude structurale menée par diffraction de rayons X a montré que les films ont une structure cristalline composée de deux phases : cubique à face centrée (cfc) et hexagonale compacte (hcp), elle montre aussi que la taille des grains des dépôts diminue et deviennent plus fines lorsque le bain est plus acide.

Références bibliographiques :

- [1] K. Kamli, Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013, p-1.
- [2] Robert léveque, traitement et revêtement de surface des métaux, DUNOD, p-25.
- [3] S. Boudinar, Cinétique de l'électrodéposition de phase dure de nanostructure magnétique, Université M'hamed Bougara BOUMERDES, 2010, p-1.
- [4] D.M. Kolb, R. Ullmann, J.C. Ziegler, Electrochim, 1998, 275.
- [5] M. Kleinert, H.F. Waibel, G.E. Engelmann, H. Martin, D. M. Kolb, Electrochim. Acta, 46 (2001) 3129.
- [6] S. Tebbakh, Effet de l'ajout de la saccharine sur les propriétés de nanostructures de Ni-Co obtenues par électrodéposition, p-1.
- [7] M. Paunovic, M. Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition, Second Edition, John Wiley & Sons Inc. USA (2000).
- [8] L. Menter, Thèse de doctorat, Effets des Additifs Organiques sur les Propriétés de Films Minces Granulaires de Co-Cu, Université Sétif, 2013.
- [9] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications", Masson, Paris (1983).
- [10] J. Amblard, Electrocrystallisation-Aspects fondamentaux, Techniques de l'ingénieur D906 (1976).
- [11] M. Hadjadj, Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2010.
- [12] J. Bouckris, G. A. Razumny, Fundamental aspects of electrocrystallization', Plenum press, New-York (1967) p27.
- [13] J.W. Dini, "Electrodeposition, the materials science of coatings and substrat", Noyes Publications (1992) p195.

Références bibliographiques :

- [14] K. C. Chan, N. S. Qu, D. Zhu, Quantitative texture analysis in pulse reverse current electroforming of nickel, *Surface and Coatings Technology* 99 (1998) 69-73 (nucleation).
- [15] L. T. Romankiw, T. A. Palumbo, *Electrodeposition Technology. Theory and practice*, Ed. L. T. Romankiw, D. R. Turner Pennington, NJ: Electrochemical Society p13 (1988).
- [16] E. Bauer. *Z. Kristallogr.*, 110 (1958) p 372-394.
- [17] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, "Thin film materials technology-Sputtering of Compound materials" William Andrew publishing (2004).
- [18] W. J. Lorenz, G. Staikov, *Surf. Sci.* 335 (1995) 32.
- [19] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2559.
- [20] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim, Acta*, 28 (1983) 879.
- [21] B. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal, Chem*, 177 (1984) 13.
- [22] L. Heeman, A. Tarallo, *J. Electroanal, Chem*, 470 (1984) 70.
- [23] H. Bort, K. Juttner, W. J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, *Electrochim, Acta*, 28 (1983) 985.
- [24] W. Shao, G. Pattanaik, G. Zangari, *J. Electrochem, Soc*, 154 (2007) D339.
- [25] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford University Press Inc, New York (1993).
- [26] S. Selal, thème de master, *Elaboration et étude électrochimique de la codéposition de Zn-Cu sur FTO*, Université de Mohamed el Bachir el Ibrahim-Bordj Bou Arreridj, 2013.
- [27] Milan Paunovic, Mordechai Schlesinger « *Fundamentals of electrochemical deposition 2nd Ed* » copyright John Wiley & Sonc, Inc, 199, 2006.
- [28] A. Brenner, "Electrodeposition of Alloys, Principle and Practic", 1, Academic Press, New York and London, (1963).
- [29] E. Gomez, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 495 (2000) 19.
- [30] E. Gomez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 517 (2001) 63.

Références bibliographiques :

- [31] E. Gomez, A. Llorente, E. Vallés, Surf. Coat. Technol. 153 (2002) 261.
- [32] E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 556 (2003) 137.
- [33] C.ROCHAIX, Electrochimie, thermodynamique-cinétique, Edition Nathan (1996).
- [34] F. ALOW ENHEIM, Modern electroplating, JHON WILY (London) (1963).
- [35] L. Lacourcelle. Galvano Organo-Traitement de surface, 594, (1989).
- [36] A. Gedulc.Metal finishing, 480 (1976) 1009-1014.
- [37] L. Oniciu, L. Muresan, J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 565.
- [38] T. C. Franklin, Plat. Surf. Finish. 81 (1994) 62.
- [39] E. Chassaing, K. V. Quang, R. Wiart, J. Appl. Electrochem. 16 (1986) 591.
- [40] L.T.de Farias, A. S. Luna, D.C. Baptista do Lago, L. F. de Senna, Mater. Res. 11 (2008) 9.
- [41] S.M.S.I. Dulal, E.A. Charles, S. Roy, J. Appl. Electrochem., 34 (2004) 151.
- [42] F.I. Lizama-Tzec, L. Canché-Canul, G. Oskam, Electrochim. Acta 56 (2011) 9391.
- [43] J. R. Davis, ‘‘Nickel, Cobalt, and their Alloys’’, ASM International Staff, p1-3-14-345, 2000.
- [44] A. Gouzy, S. Soleille, J.-M. Brignon, nickel et principaux composés, P. 3 -65, (2006).
- [45] Ph. Chomel, Sélection des matériaux métalliques, techniques de l’ingénieur traité Génie mécanique BM 5071.
- [46] I. Rezgui, Mémoire de magister, Université Hadj Lakhdar de Batna : résistance à la corrosion des dépôts composites nickel-alumine en présence d’additifs, (2010).
- [47] B .Rahal, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine Caractérisation d'une céramique dentaire nanostructurée utilisant le système IPS E-max, (2011).
- [48] W. Betteridge, Cobalt and its Alloys, Ellis Horwood Limited, 1982
- [49] M. Hansen Editor, "Constitution of Binary Alloys", Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, USA (1958) p. 485.

Références bibliographiques :

- [50] C. P. Poole, Jr. Frank, J. Owens, Editors, Introduction to Nanotechnology, Wiley and Sons, Inc, Hoboken, New Jersey (2002) p. 78.
- [51] W. Schatt, H. Worch, Editors, Werkstoffwissenschaft, 8th edition, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Stuttgart (1996) p. 39.
- [52] A. Bai, C. Hu, *Electrochim Acta* 50 (2005) 1335.
- [53] B. Bakhit, A. Akbari, *J. Coat. Technol. Res.* 10 (2) (2013) 285.
- [54] N. V. Myung and K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C136. (1995) 75.
- [55] K. R. Trethewey, J. Chamberlain, Longman Scientific & Technical, Harlow, England (1995) 75.
- [56] L. Wang, J. Zhang, Y. Gao, Q. Xue, L. Hu, T. Xu, *Scripta Materialia* 55 (2006) 657.
- [57] W. A. Badawy, K. M. Ismail, A. M. Fathi, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3603.
- [58] B. G. Mellor, Ed., Surface coatings for protection against wear. Woodhead Publishing Limited, 2006, pp. 226–248.
- [59] J. R. Davis, “Nickel, Cobalt, and their Alloys”, ASM International Staff, p 362, 2000.
- [60] J. R. Davis, “Nickel, Cobalt, and their Alloys”, ASM International Staff, p 387, 2000.
- [61] E. W. Brooman, “Feature wear behavior of environmentally acceptable alternatives to chromium coatings: nickel-based candidates,” *Metal Finishing*, vol. 102, no. 9, pp. 75–82, 2004.
- [62] L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, and T. Xu, “Graded composition and structure in nanocrystalline Ni–Co alloys for decreasing internal stress and improving tribological properties,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, no. 8, p. 1318, 2005.
- [63] C. Lupi, A. Dell’Era, M. Pasquali, and P. Imperatori, “Composition, morphology, structural aspects and electrochemical properties of Ni–Co alloy coatings,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 23, pp. 5394–5399, 2011.
- [64] D. Golodnitsky, Y. Rosenberg, and A. Ulus, “The role of anion additives in the Electrodeposition of nickel–cobalt alloys from sulfamate electrolyte,” *Electrochemical Acta*, vol. 47, no. 17, pp. 2707–2714, 2002.

Références bibliographiques :

- [65] L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, and T. Xu, "Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni–Co alloy deposits," *Applied Surface Science*, vol. 242, no. 3, pp. 326–332, 2005.
- [66] L. Wang, Y. Gao, T. Xu, and Q. Xue, "A comparative study on the tribological behavior of nanocrystalline nickel and cobalt coatings correlated with grain size and phase structure," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 99, no. 1, pp. 96–103, 2006.
- [67] A. Tallec, *Electrochimie organique: Synthèse et mécanismes*, Edit. Masson, (1985).
- [68] S. Raphael, *Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, France* (2001).
- [69] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie : Principes, méthodes et applications*, Edit, Masson, (1983).
- [70] P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York, (1954).
- [71] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem*, 36 (1964) 706.
- [72] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Z. Electrochem.* 59 (1955) 494.
- [73] B. Trémillon, *Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Tome 2, édition Masson*, Paris (1993).
- [74] S. M. S. I. Dulal, H. J. Yun, C. B. Shin, C. K. Kim, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 934.
- [75] O. E. Kongstein, G. M. Haarberg, J. Thonstad, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 669.
- [76] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [77] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 2047.
- [78] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 1941.
- [79] A. Michel, *Thèse de Doctorat, ULP de Strasbourg, France* (1995).
- [80] P. Lavature, C. Jean. Me Graw-Hill. *Chimie des Solutions*, Québec (1985).

Références bibliographiques :

- [81] B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [82] D. R. Browning, Méthodes Spectroscopiques, Masson, Paris, (1974).
- [83] Y. Messaoudi, Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique, Université Ferhat Abbas-SETIF, 2014, p-62, 63.
- [84] C. Moysan, Thèse de Doctorat, Université de Renne I, France (2009).
- [85] Southampton Electrochemistry Group, T.J. Kemp (Ed.) in, “Instrumental Methods in Electrochemistry”, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK (1985) Chapter 9.
- [86] A. J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, New York, (1980).
- [87] D. Pletcher, R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, J. Robinson, Instrumental Methods in Electrochemistry, P283-316, Horwood Publishing, Limited, England, (1985).
- [88] M. R. KHELLADI, étude des mécanismes de l'électrodeposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur, Université Ferhat Abbas-SETIF, 2012, p-93.
- [89] E. Barrera, M. P. Palomar, N. Batina, I. Gonzalez, J Electrochem. Soc. 147 (2000) 1787.
- [90] N.M. Martyak, R. Seefeldt, Electrochim. Acta. 49 (2004) 4303.
- [91] J.R. Smith, S. Breakspear, S. A. Campbell, Trans. Inst. Met. Finish. 81 (2003) B26.
- [92] R. Sekar, C. Eagammai, S. Jayakrishnan, J. Appl Electrochem 40 (2010) 49.
- [93] C. Vasilescu, P. Drob, E. Vasilescu, I. Demetrescu, D. Ionita, M. Prodana, S.I. Drob, Corr. Sci. 53 (2011)992.
- [94] B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction 2nd ed. Reading MA Addison Wesley (1978).

Résumé :

Dans ce travail, l'objectif recherché est de donner une étude sur l'effet des paramètres d'électrodéposition sur les caractéristiques électrochimiques, morphologiques et structurales des films minces d'alliage Co-Ni électrodéposés sur un substrat de l'acier XC48 à partir de bain sulfate. L'étude cinétique de dépôt par la technique voltammétrique a permis d'optimiser les conditions d'électrodéposition de ces couches minces. L'analyse des courants transitoires par l'utilisation de modèle théorique de Scharifker-Hills indique que le mécanisme de nucléation de l'alliage Co-Ni est de type instantané suivie par une croissance tridimensionnelle (Volmer-Weber) limitée par la diffusion. La caractérisation des échantillons a été déterminée par la microscopie à force atomique (AFM), la diffraction de rayons X (DRX).

Mots clé: Electrodeposition, filme Co-Ni, Nucléation-Croissance, Morphologie, structure.

Abstract:

In this work, the aim is to give a study on the effect of Electrodeposition parameters on the electrochemical, morphological and structural characteristics of thin Co-Ni alloy films electrodeposited on a steel substrate XC48 from sulphate bath. The kinetic study of deposits by the voltammetric technique made it possible to optimize the electrodeposition conditions of these thin layers. The analysis of transient currents using the theoretical model of Scharifker-Hills indicates that the nucleation mechanism of the Co-Ni alloy is of the instantaneous type followed by diffusion-limited three-dimensional growth. The characterization of the samples was determined by atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD).

Keywords: Electrodeposition, Co-Ni films, Nucleation-Growth, Morphology, Structure.

ملخص

في هذا العمل الهدف هو اعطاء دراسة عن تأثير عوامل التوضع الكهروكيميائي على الخصائص الكهروكيميائية، الهيكلية، والبنوية لرقائق السبيكة كوبالت- نيكل تحصلنا عليها بواسطة التوضع الكهروكيميائي على اسطح صلبة من نوع CX48 في حمام يحتوي على أيونات الكبريت الدراسة الحركية للتوضع تسمح بتحسين شروط للتوضع الكهروكيميائي للمزيج كوبالت - نيكل تحليل التيار الانتقالي باستعمال النموذج النظري لشريفكر هيلز تشير الى ان الية انشاء المزيج كوبالت - نيكل هي الابعاد محدود بالانتشار (Volmer weber) الية لحضية متبوعة بنمو ثلاثي .
لقد تم تحديد البنية للعينات بمختلف طرق التحليل أي بتقنية انحراف الأشعة X (DRX) والمجهر الالكتروني (AFM) .
اكذ التحليل البنوي ان سبائك المزيج تتكون من خليط من hcp + cfc.
الكلمات المفتاحية : التوضع الكهروكيميائي، سبائك Co-Ni، انشاء- نمو، هيكلية، بنية.