



# Mémoire de fin d'études

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

**Filière : CHIMIE**  
**Option : CHIMIE DES MATERIAUX**

## THÈME

**Elaboration et caractérisation de l'alliage Ni-W sur un  
substrat de cuivre**

**Préparé par :**  
BELALMI Soundes  
LABIDI Imane

Soutenu le : 15 / 09 / 2021

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	<b>S. Boudjemaa</b>	<b>MCA</b>	<b>U.M.E.B.E.I-Bordj Bou Arréridj</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>M.R. Khelladi</b>	<b>Pr</b>	<b>U.M.E.B.E.I-Bordj Bou Arréridj</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>S. Boudour</b>	<b>MRB</b>	<b>UDCMA-Sétif</b>
<b>Examineur :</b>	<b>F. Tennah</b>	<b>MCB</b>	<b>U.M.E.B.E.I-Bordj Bou Arréridj</b>

**Année Universitaire 2020-2021**

## *Remerciements*

*Cette thèse présente nos travaux de recherche qui ont été menés dans un laboratoire Chimie analytique à l'Université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi Bordj Bou Arreridj sous la direction du professeur Mohamed Redha Khelladi.*

*Tout d'abord, je remercie Dieu Tout-Puissant de nous avoir donné la force, la volonté et le courage de faire cet humble travail.*

*Nous tenons à exprimer notre gratitude à Mohamed Redha Khelladi pour avoir accepté de nous superviser dans cette étude, nous le remercions pour sa participation, son soutien et ses encouragements tout au long de cette étude.*

*longue période de travail.*

*Nous avons eu le privilège d'être parmi vos élèves et de bénéficier de votre riche éducation.*

*Vos qualités éducatives et humaines et votre esprit spontané sont un modèle pour nous.*

*Vous avez toujours été très gentil et toujours disponible.*

*Veillez accepter nos remerciements, monsieur, pour le grand honneur Il nous a fait accepter la supervision de ce travail.*

*Nos sincères remerciements vont à notre ingénieur de laboratoire, M. Soleïmani, pour sa supervision et son soutien tout au long de ce travail.*

*Nous lui exprimons notre plus profonde gratitude pour*

*La confiance qu'il nous a donnée en nous acceptant dans son labo.*

*Nous remercions Madame S. Boudour (MRB) de l'Université DCMA-Sétif pour son aide continue dans la réalisation de ce travail.*

*Nous remercions également tous les membres du jury,*

*Monsieur S. Boudjemaa (MCA) à l'Université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi-bordj bou arreridj,*

*Monsieur F. Tennah (MCB) à l'Université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi-bordj bou arreridj*

*Nous remercions sincèrement toutes les personnes qui permettent de réaliser ce travail.*

*Illimité grâce à Parents, à la famille et Proches pour leur confiance et leur soutien durant ce long voyage.*

## *DEDICACE*

*Dieu soit loué, le directeur de la lumière après les ténèbres.*

*Je dédie ma remise de diplôme à ceux qui ont fait les efforts les plus  
profonds pour réussir dans ce voyage scientifique*

*A la lumière qui a illuminé mon chemin et la lampe dont la lumière ne  
s'éteint jamais et qui ont fait des efforts au fil des années pour gravir les  
échelons du succès, mon cher père Rashid, et*

*A celui qui a distingué le paradis sous ses pieds et m'a rempli d'amour et de  
tendresse et m'a fait me sentir heureux et en sécurité.*

*Ma vie, toute ma vie, mon amie et ma bien-aimée, ma chère mère, Laïla  
A mes frères, mon soutien dans la vie, Badis, Younes, Salah al-Din, Islam,  
vous avez planté en moi l'esprit de persévérance et de diligence pour  
atteindre ce à quoi j'aspire.*

*A celui qui se fera connaître... Mon soutien tout au long de mon parcours  
collégial... et qui sait combien je lui suis reconnaissant pour tout ce qu'il a  
pu faire pour moi.*

*Beaucoup d'amour, d'appréciation et de respect à vous.*

*A mon grand-père bien-aimé Lahcen, qui était ma raison pour ce chemin  
(que Dieu lui fasse miséricorde)*

*A mon grand-père bien-aimé Belkacem (que Dieu lui fasse miséricorde)*

*A ma grand-mère bien-aimée, Aïsha*

*A mes sœurs, Zina et Lamia*

*A mon amour, Samia*

*à toute ma famille Belalmi et Ben Zerara*

*A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment*

*A tous mes amis et copines.*



*Je dédie ce travail à l'amour et à la gratitude:*

*À mon père, ma mère.*

*À ma sœur : ahlam et mon frère zakaria et aymen.*

*À ceux avec qui j'ai partagé les détails de la vie universitaire, avec sa douceur et son amertume, mes chers amis surtout Cheyma, Samah, Khawla, Nawal que Dieu leur accorde la réussite.*

*À tous les amaies.*

# Tableau de Matière

<b>LISTE D'ABREVIATIONS .....</b>	<b>I</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>III</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>V</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1 Introduction .....</b>	<b>4</b>
<b>I.2 Propriétés des nanomatériaux.....</b>	<b>4</b>
I.2.1 Propriétés mécaniques .....	4
I.2.2 Propriétés électrochimiques .....	5
I.2.3 Propriétés magnétiques .....	5
I.2.4 Propriétés catalytiques .....	5
<b>I.3 Méthodes d'élaboration des couches nanométriques .....</b>	<b>6</b>
I.3.1 Les procédés physiques.....	6
I.3.2 Les procédés chimiques .....	7
<b>I.4 Les dépôts électrochimiques .....</b>	<b>8</b>
I.4.1 Aspect théorique de l'électrodéposition.....	8
I.4.2 Nucléation .....	8
I.4.2.1 Nucléation instantané.....	9
I.4.2.2 Nucléation progressive.....	9
I.4.3 La croissance .....	10
I.4.3.1 Le modèle de Frank Van der Merwe .....	11
I.4.3.2 Le modèle de Volmer-Weber .....	11
I.4.3.3 Le modèle de Stranski-Krastanov.....	11
<b>I.5 Classification des systèmes de codéposition .....</b>	<b>12</b>
I.5.1 Systèmes normaux .....	12
I.5.1.1 Codéposition régulière .....	12
I.5.1.2 Codéposition irrégulière.....	12
I.5.1.3 Codéposition équilibrée .....	12
I.5.2 Systèmes anormaux .....	12
I.5.2.1 Codéposition induite .....	12
I.5.2.2 Codéposition anormale .....	13
<b>I.6 Le nickelage chimique .....</b>	<b>13</b>
I.6.1 Réactions aux électrodes lors du nickelage.....	15
<b>I.7 Le système binaire Ni-W .....</b>	<b>15</b>
I.7.1 Diagramme d'équilibre .....	15

I.7.2 Travaux antérieurs .....	16
<b>Références Bibliographiques .....</b>	<b>18</b>
<b>CHAPITRE II : DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....</b>	<b>22</b>
<b>II.1 Introduction.....</b>	<b>21</b>
<b>II.2 Dispositif expérimental .....</b>	<b>21</b>
II.2.1 Cellule électrochimique .....	22
II.2.1.1 Electrode de travail.....	22
II.2.1.2 Electrode de référence .....	22
II.2.1.3 Contre-électrode.....	23
II.2.2 Bain d'électrodéposition.....	23
II.2.3 Montages expérimentaux.....	23
<b>II.3 Méthode électrochimique.....</b>	<b>24</b>
II.3.1 La voltamètre (Courbe courant-potentiel) .....	24
II.3.1.1 Courbes de Tafel .....	25
II.3.1.2 Détermination de la vitesse de corrosion.....	25
II.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	26
II.3.2.1 Principe .....	26
II.3.2.2 Représentation graphique de l'impédance.....	27
<b>II.4 Méthodes de caractérisation .....</b>	<b>28</b>
II.4.1 Microscopique électronique à balayage (MEB).....	28
II.4.2 Spectrométrie par fluorescence X (XRF) .....	30
<b>Références Bibliographiques .....</b>	<b>32</b>
<b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>34</b>
<b>III.1 Introduction .....</b>	<b>34</b>
<b>III.2 Choix des bains électrolytiques .....</b>	<b>34</b>
<b>III.3 Voltampérométrie cyclique (VC) .....</b>	<b>34</b>
III.3.1 Courbes de polarisation de Tafel .....	37
III.3.2 Courbes d'impédance électrochimique (SIE).....	38
<b>III.4 Caractérisation de l'alliage NiW .....</b>	<b>41</b>
III.4.1 Analyse morphologique par MEB.....	41
III.4.2 Analyse élémentaire par XRF.....	43
<b>Références Bibliographiques .....</b>	<b>45</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>47</b>

## Liste d'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  
HF : Haute fréquence  
BF : Basse fréquence  
ESH : Electrode standard à l'hydrogène  
MEB : Microscopie électronique à balayage  
XRF : Spectrométrie par fluorescence X  
I : Courant (A)  
 $i_{\text{corr}}$  : Courant de la corrosion  
 $R_p$  : Résistance à la polarisation  
Z : Impédance  
 $Z_i$  : Impédance imaginaire  
 $Z_r$  : Impédance réelle  
 $\pi$  : Pi (3.141593)  
 $\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X (Å)  
 $\omega$  : Pulsation  
W : Epaisseur de la couche de charge d'espace (Å)  
E : Potentiel appliqué  
 $E_{\text{corr}}$  : potentiel de la corrosion  
 $E_{\text{eq}}$  : Potentiel de la solution  
 $R_s$  : Résistance de solution  
 $R_{\text{tc}}$  : Résistance de transfert de charge  
 $C_{\text{dc}}$  : Capacité de la double couche  
 $C_{\text{dl}}$  : Diminution de la capacité  
 $\beta_a$  : Courant anodique

## *Liste d'Abbreviations*

---

$\beta_c$  : Courant cathodique

Mc : Monocouches

CMM : Multicouche à modélisation de composition

ENH : Electrode d'hydrogène dite normale

SEM : Scanning électron microscope

Vc : Voltmètre cyclique

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

pH : Potentiel hydrogène

AFM : Microscopie à force atomique



## *Liste des Figures*

<b>FIGURE I.1 :</b> PROCEDE D'EVAPORATION / CONDENSATION DEVELOPPE PAR GLEITER.....	6
<b>FIGURE I.2 :</b> PROCEDE D'EVAPORATION CONDENSATION EN PHASE LIQUIDE DEVELOPPE PAR BIGOT.....	7
<b>FIGURE I.3 :</b> LES DIFFERENTS TYPES DE BROYEURS MECANIQUES.....	8
<b>FIGURE I.4 :</b> MECANISME ET IMAGE TOPOGRAPHIQUE (AFM) D'UNE NUCLEATION INSTANTANEE.....	9
<b>FIGURE I.5 :</b> MECANISME ET IMAGE TOPOGRAPHIQUE (AFM) D'UNE NUCLEATION PROGRESSIVE. ....	10
<b>FIGURE I.6 :</b> DEFINITION DES REGIMES SURTENSION ET SOUS-TENSION.....	10
<b>FIGURE I.7 :</b> LES TROIS PRINCIPAUX MODES DE CROISSANCE DES COUCHES MINCES .....	11
<b>FIGURE I.8 :</b> PROCEDE DE DEPOT ELECTROLYTIQUE (NICKEL PUR).....	15
<b>FIGURE I.9 :</b> DIAGRAMME BINAIRE NI-W.....	16
<b>FIGURE II.1 :</b> DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE L'ELECTRODEPOSITION.....	21
<b>FIGURE II.2 :</b> SCHEMA DE LA CELLULE ELECTROCHIMIQUE A TROIS ELECTRODES.....	22
<b>FIGURE II.3 :</b> L'ALLURE GENERALE DE LA COURBE VOLTAMPEROMETRIQUE ET SES GRANDEURS CARACTERISTIQUES.....	24
<b>FIGURE II.4 :</b> REPRESENTATION D'UNE COURBE DU TAFEL .....	25
<b>FIGURE II.5 :</b> PRINCIPE GENERAL DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE. ....	26
<b>FIGURE II.6 :</b> SCHEMA DE FONCTIONNEMENT DE LA SIE REPRESENTANT LA PERTURBATION SINUSOÏDALE EN POTENTIEL ET SA REPOSE EN COURANT.....	27
<b>FIGURE II.7 :</b> MATERIELS UTILISE POUR LES MESURES MORPHOLOGIQUE PAR MEB.....	29
<b>FIGURE II.8 :</b> PRODUCTION DES RAYONS X CARACTERISTIQUES.....	30
<b>FIGURE II.9 :</b> SCHEMA D'UN SPECTROMETRE XRF A DISPERSION DE LONGUEUR D'ONDE. ....	31

## Liste des Figures

---

**FIGURE III.1 : VOLTAMPEROGRAMME CYCLIQUE D'UNE ELECTRODE DE FTO DANS UN ELECTROLYTE CONTENANT 1 M  $Na_2SO_4$  ET 0.2 M  $Na_3C_6H_5O_7$  AVEC UNE VITESSE DE BALAYAGE DE 20 MV/S.....**35

**FIGURE III.2 : VOLTAMPEROGRAMME CYCLIQUE D'UNE ELECTRODE DE FTO DANS UN ELECTROLYTE CONTENANT 1 M  $Na_2SO_4$ , 0.2 M  $Na_3C_6H_5O_7$  ET LES RAPPORTS DE CONCENTRATION DE NI/W ([1/1], [1/2] ET [2/1]), AVEC UNE VITESSE DE BALAYAGE DE 20 MV/S.**36

**FIGURE III.3 : COURBES DE POLARISATION DE L'ALLIAGE NI-W<sub>1</sub>, NI-W<sub>2</sub> ET NI-W<sub>3</sub> ELABORE A PARTIR DES BAIN1, BAIN2 ET BAIN3 RESPECTIVEMENT, DANS UNE SOLUTION ELECTROLYTIQUE DE 3.5 % KCL A UNE VITESSE DE BALAYAGE DE 2 MV/S.....**37

**FIGURE III.5 : IMAGES MORPHOLOGIQUE OBTENU PAR MEB DE L'ALLIAGE NI-W OBTENU SUR UNE SURFACE DE CUIVRE A DIFFERENTES CONCENTRATION DE W DANS LE BAIN NI-W ([1/1], [1/2] ET [2/1]) ET A DIFFERENTES DENSITES DE COURANT :  $I = -100 MA/CM^2$  (A, C ET E) ET  $I = -150 MA/CM^2$  (B, D ET F).....**42

**FIGURE III.6 : POURCENTAGE MASSIQUE RELATIVISTES DE LA SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X DE L'ALLIAGE NI-W A  $-150 MA/CM^2$  A DIFFERENTS RAPPORT DE CONCENTRATION DE NI/W: [1/1], [1/2] ET [2/1]......**43

## Liste des tableaux

<b>TABLEAU I.1 : COMPOSITION DES BAINS DE NICKELAGE CHIMIQUE .....</b>	<b>14</b>
<b>TABLEAU II.1 : LA COMPOSITION DES BAINS ELECTROLYTIQUES UTILISES.....</b>	<b>23</b>
<b>TABLEAU III.1 : LES PARAMETRES CINETIQUES ECORR, ICORR, <math>R_p</math>, <math>\beta_a</math> ET <math>\beta_c</math> LORS DES ELECTRODEPOTS DE NI-W DANS UNE SOLUTION DE 3.5% NACL A UNE DENSITE DE COURANT EGAL - 100 MA/CM<sup>2</sup>.....</b>	<b>38</b>
<b>TABLEAU III.2 : VALEURS DE <math>R_s</math>, <math>R_{TC}</math> ET <math>C_{DL}</math> RELEVES DU DIAGRAMME D'IMPEDANCE DE L'ALLIAGE NI-W DANS UNE SOLUTION DE NACL (3.5%).....</b>	<b>40</b>
<b>TABLEAU III.2 : LA TENEUR EN TUNGSTENE POUR L'ALLIAGE NI-W DEPOSE A DIFFERENTS VALEURS DE LA DENSITE DU COURANT APPLIQUE ET A DIFFERENTS RAPPORT DE CONCENTRATION DE NI ET W.....</b>	<b>44</b>



*Introduction*

*Générale*



### *Introduction Générale*

Au cours des dernières décennies, il y a un intérêt croissant et un développement rapide de nouveaux nanomatériaux pour diverses applications industrielles et technologiques. En effet, des matériaux nanostructurés modernes ont été appliqués avec succès, sous forme de revêtements ou de matériaux en vrac, dans un large éventail de domaines technologiques tels que l'électronique, la catalyse, le stockage de données magnétiques, les composants structurels et mécaniques, etc. [1]. Leur large applicabilité est due à leurs propriétés supérieures [1], par rapport aux matériaux microcristallins conventionnels.

L'un des nanomatériaux récemment développés est le système Ni-W. Des revêtements d'alliage à base de Ni-W ayant différentes teneurs en poids en % de W ont été déposés sur des substrats métalliques soit par pulvérisation [2], soit par des techniques électrolytiques [3]. Cependant, l'électrodéposition est considérée comme l'un des procédés de dépôt les plus importants pour la production de revêtements métalliques purs et alliés. On peut facilement comprendre que les revêtements nanocristallins Ni-W en raison de leurs excellentes propriétés [4,5] ont attiré beaucoup d'attention dans la communauté scientifique et industrielle. Il convient de noter que la littérature scientifique existante se concentre davantage sur les propriétés de surface [4-6] plutôt que sur les propriétés de masse des revêtements Ni-W [7,8].

L'électrodéposition de tungstène a été tentée à de nombreuses reprises, en raison de l'intérêt pour les propriétés inhabituelles du métal telles que le point de fusion élevé de 3410°C, la résistance à la traction, le module d'élasticité de Young isotrope élevé et le faible coefficient de thermique linéaire expansion. Les dépôts de tungstène déposés par électrolyse à partir d'un électrolyte contenant des sels d'ammonium et de l'hydroxyde d'ammonium ont été jusqu'à présent en mauvais état et poreux. L'échec du dépôt de tungstène a été attribué à un faible potentiel de dégagement d'hydrogène sur le tungstène. Être maintenu. Des bains pour le dépôt d'alliages de métaux du groupe du tungstène et du fer ont été développés, en utilisant des composés organiques de citrate et de malate comme agents complexants [9].

En effet, le potentiel de dépôt d'alliage Ni-W est plus positif que pour les dépôts de nickel pur et de tungstène, ce qui indique que le nickel et le tungstène se sont mutuellement stimulés pour le dépôt.

Le manuscrit est constitué d'une introduction générale, de trois chapitres et d'une conclusion générale.

- **Le premier chapitre** est consacré à une étude bibliographique relative aux nanomatériaux et leurs propriétés, les procédés de fabrication des dépôts

nanométriques, les techniques des dépôts électrochimiques et les travaux antérieurs concernant le système binaire Ni-W.

- **Le second chapitre** porte sur l'aspect théorique de l'électrodéposition, les protocoles expérimentaux et les techniques d'analyses utilisées pour caractériser les couches Ni-W.
- **Le troisième chapitre** présente les résultats obtenus par microscopie électronique à balayage, Spectrométrie par fluorescence X, analyse potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

La conclusion générale résume les principaux résultats obtenus.

**Références Bibliographiques**

- [1] A.S. Edelstein, R.C. Cammaratra, *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*, Bristol: Institute of physics (1996) 618.
- [2] M. Metikoš-Huković, Z. Grubač, N. Radić, Sputter deposited nanocrystalline Ni and Ni-W films as catalysts for hydrogen evolution, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 249 (2006) 172.
- [3] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*, Academic Press Inc, London, 2 (1963) 65.
- [4] C.N. Panagopoulos, G.D. Plainakis, M.G. Tsoutsouva, Corrosion of nanocrystalline Ni-W coated copper, *J Surf Eng Mater Adv Technol*, 5 (2015).
- [5] K.R. Sriraman, S.G.S. Raman, S.K. Seshadri, Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloys, *Mater Sci Eng*, 418 (2006) 303.
- [6] M.P. Quiroga Arganaraz, S.B. Ribotta, M.E. Folquer, Ni-W coatings electrodeposited on carbon steel: Chemical composition, mechanical properties and corrosion resistance, *Electrochim*, 56 (2011) 5898.
- [7] H. Iwasaki, K. Higashi, T.G. Nieh, Tensile deformation and microstructure of a nanocrystalline Ni-W alloy produced by electrodeposition, *Scripta Mater*, 50 (2004) 395.
- [8] I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi, Effect of orientation on tensile ductility of electrodeposited bulk nanocrystalline Ni-W alloys, *Mater Sci Eng*, 578 (2013) 318.
- [9] O. Younes, E. Gileadi, Electroplating of Ni/W Alloys : I. Ammoniacal Citrate Baths, *Journal of The Electrochemical Society*, 3 (2002) 543.



*Chapitre I : Etude  
bibliographique*





## **I.1 Introduction**

Les domaines de la nanotechnologie basés sur l'introduction de la science des matériaux concernent l'étude des matériaux et de la morphologie au niveau du nanomètre, en particulier ceux qui ont des caractéristiques particulières découlant de leurs dimensions à l'échelle nanométrique. La « nanoéchelle » est généralement définie comme étant plus petite que un de dix (d'un micromètre au moins), bien que ce terme soit parfois également utilisé pour des matériaux plus petits qu'un, [1] et un dans une dimension micrométrique. Nous pouvons définir les matériaux nanométriques comme cette classe distincte de matériaux avancés qui peuvent être produits de telle sorte que leurs dimensions varient ou nanomètres. Les petites tailles et mesures de ces matériaux ont conduit à un comportement différent pour les matériaux 100 nanomètres et 1 dimension de leurs grains internes entre nanomètres et pour avoir des qualités et des caractéristiques hautement discernables, ils ne peuvent pas être combinés entre eux pour être des 100 conventionnels surdimensionnés de plus de dimensions que dans les matériaux conventionnels.

## **I.2 Propriétés des nanomatériaux**

Les nouvelles propriétés obtenues avec les matériaux de taille nanométrique sont très variées :

### **I.2.1 Propriétés mécaniques**

Les propriétés mécaniques se traduisent par un phénomène de superplasticité [2]. La structuration du matériau à l'échelle nanométrique permet d'obtenir des tailles de grains de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés, par exemple, le comportement mécanique d'un matériau dépend de ses défauts de dislocations (tout comme les propriétés ferromagnétiques dépendent des domaines de Weiss). Une plus grande interface à l'intérieur du matériau permet d'améliorer des propriétés mécaniques et tribologiques, entre autres. Par exemple, les céramiques nanostructurées sont plus résistantes et plus ductiles que les céramiques traditionnelles. Des déformations superplastiques (allongement supérieur à 5 000 %) peuvent être atteintes avec un matériau de cuivre nanocristallin.

De nombreux travaux de recherche sont également menés sur le renforcement des polymères avec des nanotubes ou des nanocharges argileuses. On obtient dans ce cas des propriétés mécaniques améliorées sans que soient atteintes les innovations de ruptures.

L'incorporation de nanocharges de silice dans des peintures permet d'augmenter leur résistance à la rayure. Ces peintures sont notamment utilisées dans l'industrie automobile.

Les charges nanométriques peuvent également être introduites dans des revêtements ou dans des huiles et des graisses pour des applications de lubrification et de limitation de l'usure. Ces charges peuvent être du nanotalc lamellaire ou des nanomatériaux inorganiques possédant une structure sphérique du type fullerène. Des revêtements nanostructurés apportent également une résistance à l'usure améliorée [3].

### **I.2.2 Propriétés électrochimiques**

Une étude préliminaire de la réactivité électrochimique en milieu acide a montré le rôle marqué des effets de surface (contamination et rugosité de surface). La réalisation d'un polissage électrolytique sur les revêtements a permis d'étudier l'influence des paramètres métallurgiques (taille de grain, contamination, nature des joints de grains) sur la réactivité. Les courbes de polarisation dans le domaine anodique et dans le domaine cathodique ont été simulées à l'aide de modèles cinétiques. Les résultats obtenus suggèrent que les joints de grains ont un effet qui peut être activant ou désactivant suivant l'étape considérée, ces effets pouvant être atténués par la présence d'impuretés. Les modifications de propriétés mécaniques et électrochimiques des revêtements ne peuvent être attribuées à une diminution de la taille de grain seule.

### **I.2.3 Propriétés magnétiques**

La variation de dimension des domaines cristallins a un effet très important sur les propriétés magnétiques des matériaux [2].

Des isolants peuvent également devenir conducteurs par incorporation, à un faible pourcentage, de nanoparticules conductrices (par exemple, des nanotubes de carbone dans une matrice d'alumine). En diminuant la taille d'un matériau isolant (une couche mince, par exemple), il est aussi possible de le rendre conducteur électriquement par effet tunnel. En empilant des couches alternées de matériaux de natures différentes et d'épaisseur nanométrique, on peut obtenir des effets particuliers de magnétorésistance, de ferromagnétisme et de conductivité électronique [3].

### **I.2.4 Propriétés catalytiques**

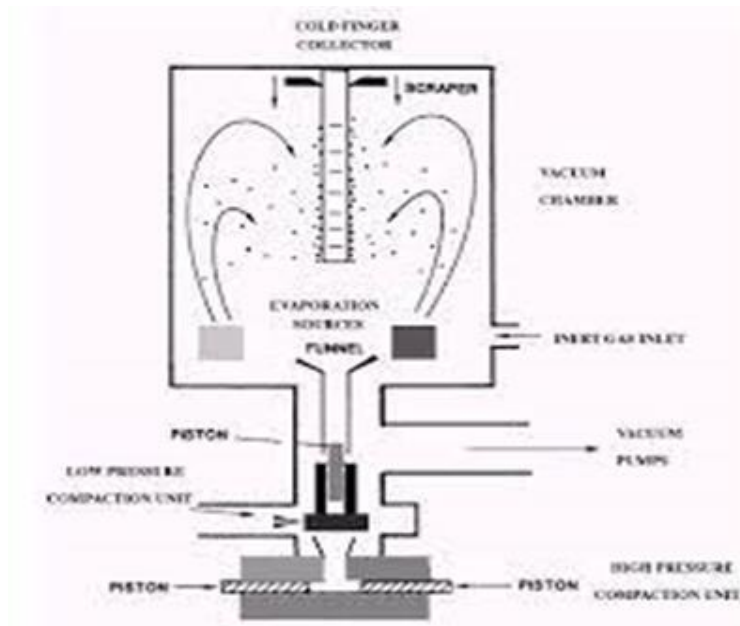
Les propriétés catalytiques des matériaux sont modifiées à l'exemple des nanoparticules d'or dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone [2].

### I.3 Méthodes d'élaboration des couches nanométriques

Une grande variété de matériaux et de méthodes est utilisée pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces métalliques. Certaines existent depuis très longtemps. L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mises en œuvre pour leur réalisation.

#### I.3.1 Les procédés physiques

La figure 1 présente le procédé « historique » développé par Gleiter [4]. Il consiste à évaporer un matériau en atmosphère partielle et à collecter les nano – aggrégats sur un doigt froid. Un procédé développé par J. Bigot **Figure I.1** [5] et repris depuis par Y. Champion (CECM CNRS Vitry) s'appuie sur le même principe avec une variante consistant à condenser les atomes par l'intermédiaire non plus d'une atmosphère partielle d'un gaz (inerte ou réactif) mais dans de l'azote liquide. Dans des conditions extrêmes, de l'argon liquide peut également être mis en œuvre. Ces deux procédés conduisent à l'obtention de nanoparticules.



*Figure I.1: Procédé d'évaporation / condensation développé par Gleiter [4].*

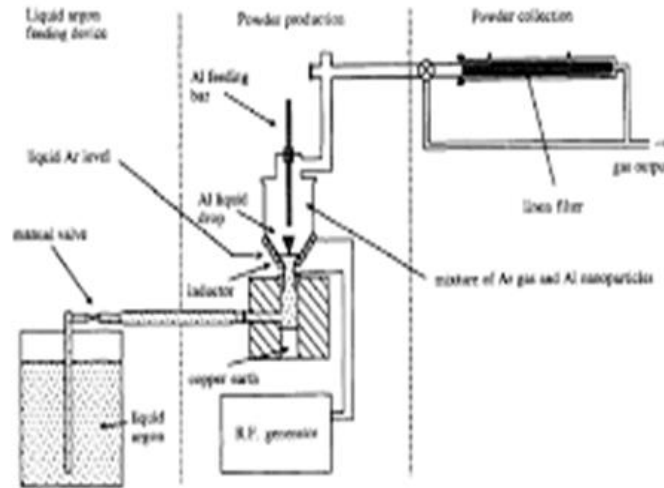


Figure 1. Experimental set up for the synthesis of nanocrystalline aluminum powders (see in the text for details).

*Figure I.2 : Procédé d'évaporation condensation en phase liquide développé par Bigot [5].*

### I.3.2 Les procédés chimiques

Les procédés chimiques développés pour obtenir des nanoparticules s'appuient essentiellement sur la Chimie Douce. On pourra se référer aux ouvrages de J. Livage et / ou J. Rouxel pour approfondir ce domaine de la Chimie Douce. Des travaux récents développés à l'ICMCB ont développé cette chimie douce en mettant en œuvre des fluides supercritiques.

### I.3.3 Les procédés mécaniques

Le procédé dit de « mécanosynthèse » [6,7] a été développé dans les années 70 afin d'élaborer des nanocomposites à base d'Aluminium (ALCOA) et de Ni (INCO) pour des applications essentiellement de type mécanique. Ce procédé a depuis conquis ces lettres de noblesse dans le domaine des nanomatériaux. Mettant en œuvre une énergie mécanique obtenue par différents modèles de broyeurs **Figure I.3**, la mécanosynthèse permet d'obtenir des nanoparticules ou des particules microniques nanostructurées. L'avantage essentiel de ce procédé est sa versatilité puisqu'il est applicable à tous les types de matériaux (organiques et inorganiques, semiconducteurs et métalliques). Il présente également l'avantage d'être aisément modulable de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle [6].

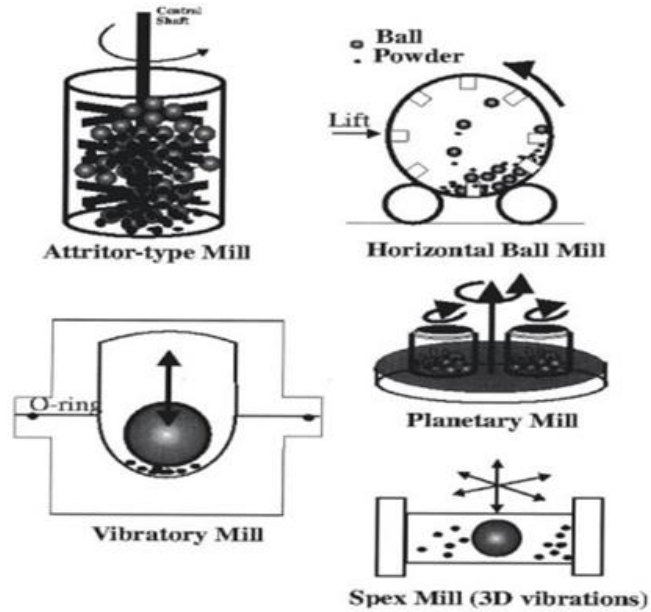


Figure I.3 : Les différents types de broyeurs mécaniques [6]

#### I.4 Les dépôts électrochimiques

Les procédés d'élaboration des couches minces par voie électrochimique sont connus depuis plus d'un siècle. Leur domaine d'application est très large; en effet leur utilisation passe du domaine des revêtements métalliques, à leur utilisation dans le monde de la microélectronique et de nos jours dans les nanotechnologies.

##### I.4.1 Aspect théorique de l'électrodéposition

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques [8].

##### I.4.2 Nucléation

La nucléation ou germination est le phénomène suivant lequel apparaissent les premiers germes cristallins d'une phase solide ou d'un composé, aussi appelé nuclei (groupe d'atomes ou d'ions présentant une structure ordonnée correspondant à la maille d'une structure cristalline). L'étude de la nucléation fait l'œuvre de nombreuses recherches scientifiques. En effet, la germination tient un rôle crucial dans le contrôle des propriétés

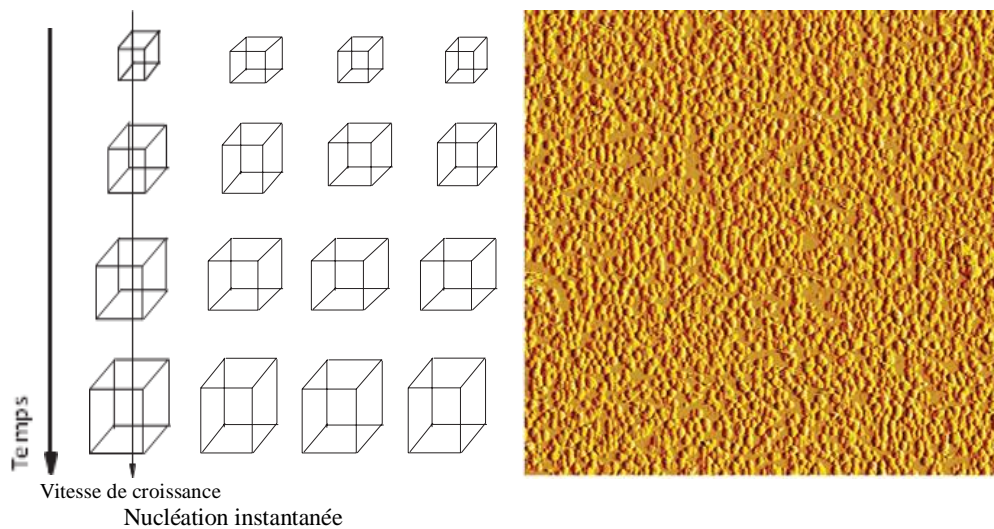
microscopiques (taille, pureté, morphologie et structure cristalline) qui affectent directement les propriétés physiques et chimiques du matériau cristallin généré à l'échelle macroscopique.

La description du processus de germination est un exercice particulièrement difficile en raison de la taille critique des nuclei qui est typiquement de l'ordre de cent à mille atomes ; un domaine de grandeur peu accessible avec les méthodes expérimentales courantes<sup>1</sup>. De plus, les nuclei ont un temps de vie extrêmement court et se déplacent librement à travers la solution, ce qui complique l'observation de leur formation [9].

Le mécanisme de nucléation est généralement décrit par deux types : nucléation instantanée et nucléation progressive.

#### I.4.2.1 Nucléation instantané

Le processus de nucléation peut se produire à des vitesses différentes (rapide ou lente) en fonction du système (liquide dans un gaz, cristaux dans un liquide, etc). Lorsque la vitesse de nucléation est rapide, tous les sites actifs de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt, et les grains métalliques obtenus seront plus fines : on parle alors de nucléation instantanée. **Figure I.4** C'est le cas des dépôts des métaux suivants sur un substrat de Si : Pb/Si(111), Co/Si(100) et Ag/Si(111) [10].



**Figure I.4 :** Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation instantanée.

#### I.4.2.2 Nucléation progressive

Lorsque la vitesse de nucléation est lente, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps, et les grains métalliques obtenus seront de forme aléatoire ; dans ce cas la nucléation est dite progressive **Figure I.5**.

Exemples : Co/Si(111), Co/Si (100), Au/Si (111) et Cu/Si (111) [10].

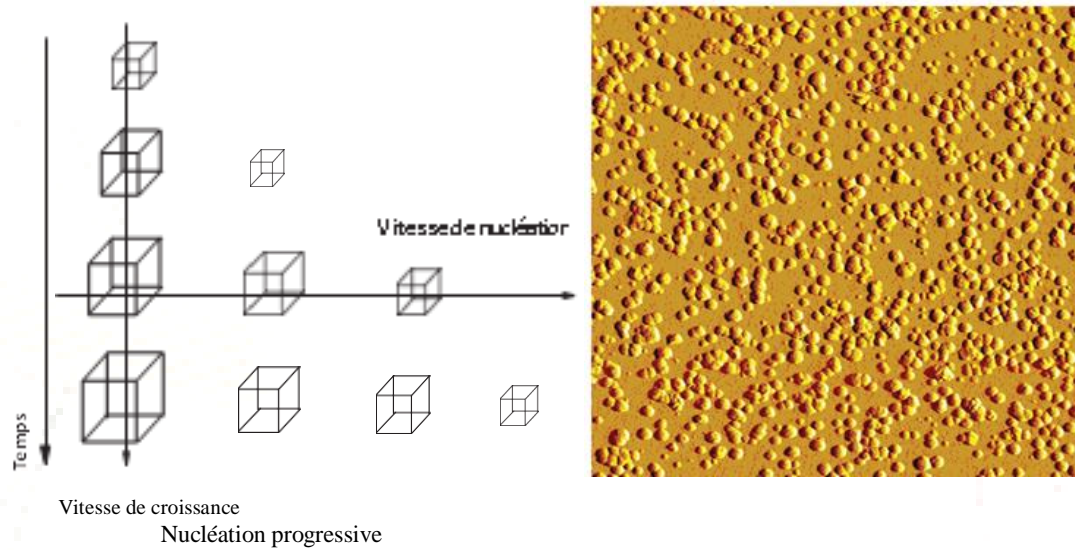


Figure I.5 : Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation progressive.

### I.4.3 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 **Figure I.6** ci-dessous en supposant qu'il n'y a, ni formation d'alliage, ni interdiffusion :

- Lorsque le potentiel  $E$ , appliqué à une électrode, est inférieur à  $E_M$ , il est dit cathodique et nous parlerons de dépôt en surtension ou Over Potential Deposition (OPD).
- Lorsque le potentiel  $E$  est supérieur à  $E_M$ , il est dit anodique et nous parlerons de dépôt en sous-tension ou Under Potential Deposition (UPD) [11].

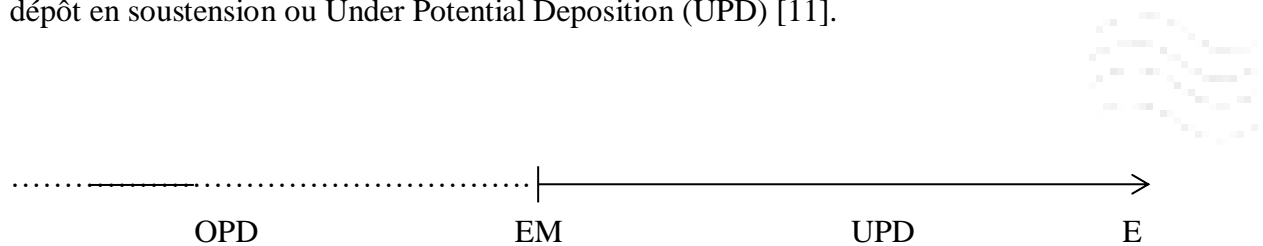


Figure I.6 : Définition des régimes surtension et sous-tension [11].

Les trois principaux modes de croissance des couches minces sont illustrés à la figure ci-contre qui présente l'évolution de la morphologie de la surface au fur et à mesure que la couverture de la surface  $q$  (exprimée en monocouches, MC) augmente [8].

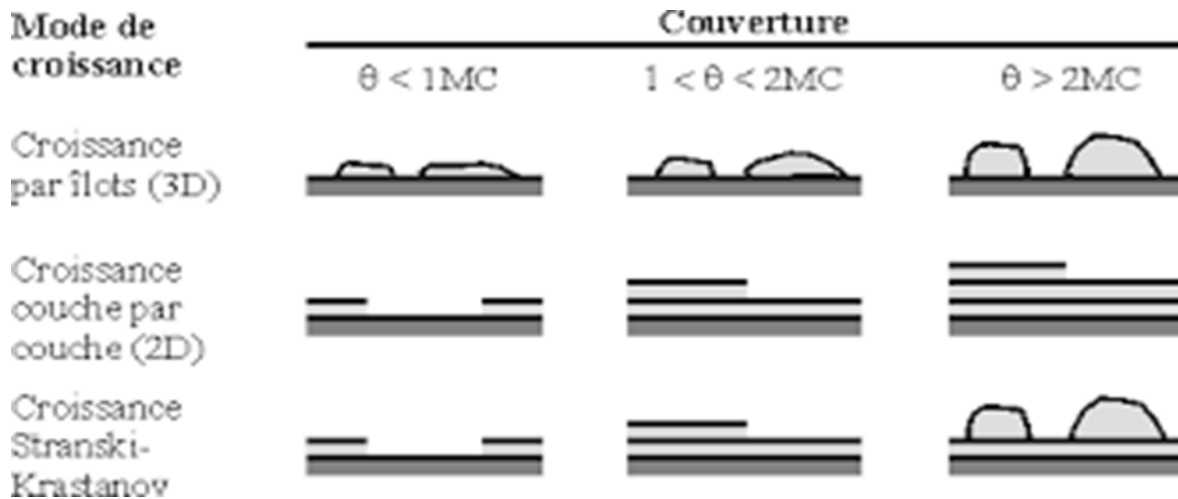


Figure I.7 : Les trois principaux modes de croissance des couches minces [8].

#### I.4.3.1 Le modèle de Frank Van der Merwe

La croissance bidimensionnelle (2D) couche par couche, ou croissance Frank-van der Merwe, est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est moindre ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. En plus de la croissance homoépitaxiale, on retrouve de nombreux exemples en hétéroépitaxie des semi-conducteurs (par exemple GaAlAs/GaAs) et des métaux (par exemple Cd/W) [8].

#### I.4.3.2 Le modèle de Volmer-Weber

Pendant la croissance tridimensionnelle (3D), ou croissance Volmer-Weber, de petits germes sont formés à la surface du substrat. Ceux-ci croissent pour former des îlots qui coalescent ensuite pour donner une couche mince continue. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat comme c'est le cas pour la croissance des métaux sur les isolants ou sur des substrats contaminés [8].

#### I.4.3.3 Le modèle de Stranski-Krastanov

Est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance bidimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable. Cette transition d'un mode de croissance 2D vers 3D n'est pas encore complètement comprise bien qu'elle puisse être induite par la relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans une hétéro structure contrainte. Ce phénomène est à l'origine de la formation des structures auto-organisées et des ondulations dans les structures à contraintes compensées [8].



## **I.5 Classification des systèmes de codéposition**

### **I.5.1 Systèmes normaux**

Dans les systèmes normaux, le métal thermodynamiquement plus noble est déposé en premier. Dans la plupart des alliages classés dans ce système, la proportion des métaux est prévue par les valeurs des potentiels réversibles de ces métaux. Trois catégories sont classées dans ces systèmes [12].

#### **I.5.1.1 Codéposition régulière**

Elle est caractérisée par un dépôt sous contrôle de la diffusion de la réaction cathodique du métal le plus noble. Ce type de Co-déposition apparaît dans les cas où les potentiels thermodynamiques des espèces déposées sont éloignées les uns des autres (diffusion de l'espèce la plus noble) et où les métaux ne forment pas de solution solide.

#### **I.5.1.2 Codéposition irrégulière**

Elle est aussi caractérisée par un dépôt contrôlé par la diffusion et est symptomatique des systèmes où les potentiels thermodynamiques des éléments de l'alliage sont très rapprochées et où les métaux forment des composés intermétalliques ou des solutions solides. Dans ce cas, les facteurs cinétiques et surtout les facteurs thermodynamiques jouent un rôle dans la détermination de la composition de l'alliage.

#### **I.5.1.3 Codéposition équilibrée**

Elle est caractérisée par un rapport identique entre les éléments métalliques dans la phase solide et dans l'électrolyte. Ceci est possible seulement par l'application de très petits courants d'électrolyse qui n'éloignent pas le système de son état d'équilibre [13].

### **I.5.2 Systèmes anormaux**

Ces systèmes sont rarement rencontrés. Deux modes de codéposition sont distingués [12].

#### **I.5.2.1 Codéposition induite**

Dans le cas de la Co-déposition anormale, l'élément le moins noble est déposé Préférentiellement. Ce type de Co-déposition est rare et lié dans la plupart des cas à la codéposition d'un élément du groupe du fer (fer, cobalt, nickel). C'est le cas des alliages ZnNi, ZnCo, CoFe...

### **I.5.2.2 Codéposition anormale**

Elle a lieu pour certains métaux qui ne peuvent normalement pas être déposés seuls en solution aqueuse tels que le germanium, le molybdène ou le tungstène. La Co-déposition induite est caractérisée par l'électrodéposition de ses espèces comme composant d'un alliage (alliés habituellement à un élément du groupe du fer). C'est le cas de CoFeMo [13].

### **I.6 Le nickelage chimique**

Le nickel est un bon conducteur électrique et grâce à son dépôt par voie chimique, il garantit une épaisseur homogène sur toute la surface de la pièce et ceci à 2 microns près (contrairement au dépôt par voie électrolytique qui connaît des effets de pointe).

L'adhérence du nickel chimique est également meilleure que celle du nickelage par voie électrolytique.

Grace à sa dureté, le nickelage chimique protège la pièce contre l'usure due au frottement. En effet, après un traitement thermique, le nickel chimique qui atteint déjà 450 à 550 Vickers en sortie de bain, peut atteindre jusqu'à 1000Vickers, égalant ainsi le chrome [14].

Il existe quatre principaux bains de nickelage chimique :

Tableau I.1 : Composition des bains de nickelage chimique [15].

Type du bain	Compositions
Bain de Watts	<ul style="list-style-type: none"><li>- Sulfate du nickel <math>\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}</math></li><li>- Chlorure de nickel <math>\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}</math></li><li>- Acide borique <math>\text{H}_3\text{BO}_3</math></li><li>- Températures (45 à 55°C)</li><li>- pH (3 à 5)</li></ul>
Bain au Chlorure	<ul style="list-style-type: none"><li>- Chlorure de nickel <math>\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}</math></li><li>- Acide borique <math>\text{H}_3\text{BO}_3</math></li><li>- Température (60 à 65°C)</li><li>- pH (2 à 2,3)</li></ul>
Bain Nickel Sulfamate	<ul style="list-style-type: none"><li>- Sulfamate de nickel <math>\text{Ni}(\text{NH}_2 \text{SO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}</math></li><li>- Chlorure de nickel <math>\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}</math></li><li>- Acide borique <math>\text{H}_3\text{BO}_3</math></li><li>- Température (40 à 60°C)</li><li>- pH (3,5 à 4,5)</li></ul>
Bain au Fluoborate	<ul style="list-style-type: none"><li>- Fluoborate de nickel <math>\text{Ni}(\text{BF}_4)_2</math></li><li>- Acide fluoborique <math>\text{HBF}_4</math></li><li>- Acide borique <math>\text{H}_3\text{BO}_3</math></li><li>- Température (40 à 80°C)</li><li>- pH (2 à 3,5)</li></ul>

### I.6.1 Réactions aux électrodes lors du nickelage

Les sels simples fournissent une haute activité en cations  $\text{Ni}^{+2}$  puisque entièrement dissociés.

Anode et cathode sont alors le de réactions symétriques assurant ainsi la constante de

l'électrolyte :  $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{+2} + \text{e}^-$  (dissolution de nickel à l'anode).

et:  $\text{Ni}^{+2} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$  (dissolution de nickel à la cathode).

La plupart des procédés de nickelage ont un rendement cathodique voisin de 95 à 97 % Entre pH 2 et 6 [16].

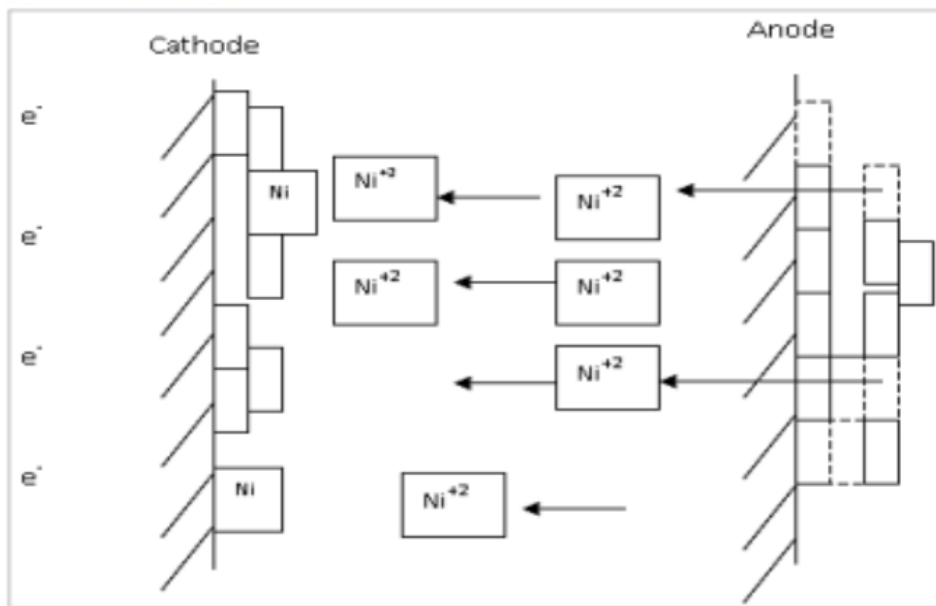


Figure I.8 : Procédé de dépôt électrolytique (nickel pur) [16].

## I.7 Le système binaire Ni-W

### I.7.1 Diagramme d'équilibre

Le diagramme binaire Ni-W **Figure I.9** présente la solubilité maximale du tungstène dans le nickel au environ de  $970^\circ\text{C}^\circ$  est de 38,1% en poids. Un eutectique de composition 39,9% pds de tungstène et l'existence d'un composé intermétallique Ni-W. La présence du composé  $\text{Ni}_4\text{W}$  a été mise en évidence.

Le nickel permet la diffusion du W dans le liquide, alors que la diffusion à l'état solide du Tungstène dans le nickel est négligeable [17].

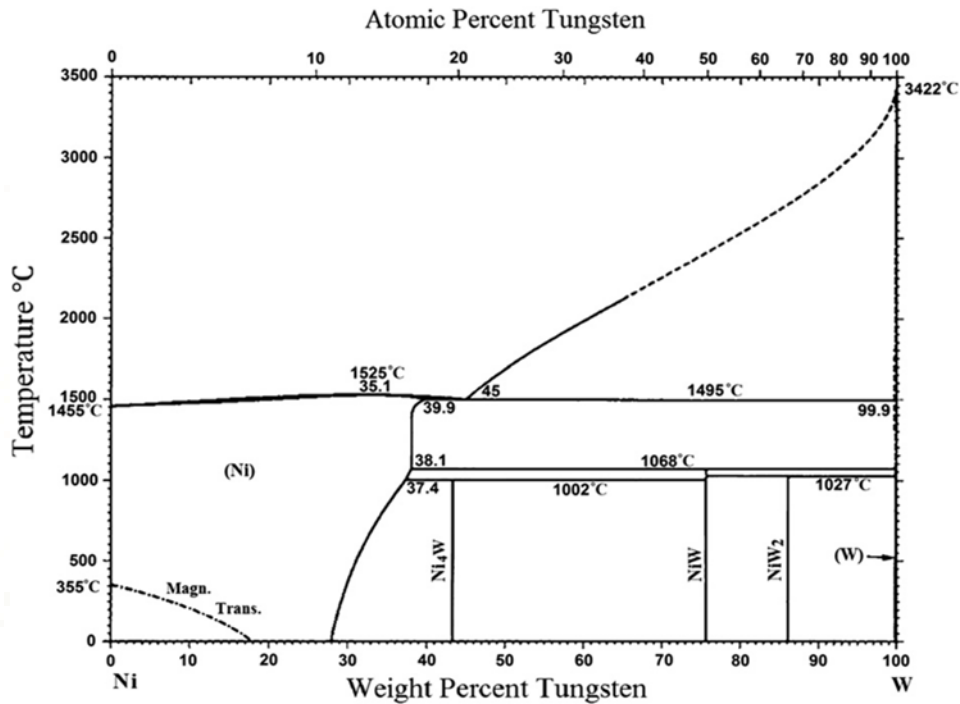


Figure I.9 : Diagramme binaire Ni-W [17]

### I.7.2 Travaux antérieurs

Depuis plusieurs années, les méthodes de dépôt faisant appel à l'électrochimie sont en voie d'expansion qui permet d'obtenir de très bons résultats. L'électrodéposition a pour avantages d'être économique, de posséder une gamme de synthèse importante et de permettre l'utilisation de nombreux types de substrats (tailles et formes). C'est ce mode d'élaboration que nous avons retenu pour réaliser des couches d'alliage Ni-W [18].

L'électrodéposition des alliages de tungstène avec les métaux du groupe du fer (Fe, Co, Ni) a fait l'objet de nombreuses études depuis une vingtaine d'années. Le tungstène possède la plus haute température de fusion parmi tous les métaux (3410°C) et il est un des métaux les plus denses avec une densité de 19,3 g/cm<sup>3</sup>. Son module d'élasticité est de 406 GPa et il présente de bonnes propriétés mécaniques à haute température. Le tungstène résiste en général bien à la corrosion, mais il est attaqué facilement par un mélange d'acide nitrique et d'acide hydrofluorique [19]. La température de fusion du nickel est de 1455°C, son module d'élasticité est de 241 GPa et il est deux fois moins dense que le tungstène avec une densité de 8,9 g/cm<sup>3</sup>. L'étude des propriétés du nickel électrodéposé dans plusieurs travaux a montré que la dureté et la résistance à la corrosion s'améliore avec l'affinement de la taille de grains [20, 21]. Les alliages électrodéposés de Ni-W font aussi l'objet de plusieurs études en raison de leurs propriétés physicochimiques intéressantes. Par exemple, les revêtements électrodéposés de Ni-W ayant une dureté très élevée peuvent être utilisés en tant que substitution des

revêtements de chrome dur [22-27]. Ces revêtements peuvent aussi être utilisés dans le domaine de l'aéronautique en tant que barrière de diffusion [28] ou pour protéger et prolonger la durée de vie des aubes de turbine à haute température et sous érosion [29, 30]. Le domaine des systèmes micro électromécanique (MEMS) constitue un autre domaine d'application de ces alliages [31, 32, 27]. Les alliages du nickel, comme Ni-Mo et Ni-W, peuvent être également utilisés en tant que catalyseur pour la production de dihydrogène à partir de l'électrolyse de l'eau [33-40]. D'après certains auteurs [35, 38], la rugosité élevée de surface de l'alliage Ni-W peut augmenter l'activité catalytique de la production de l'hydrogène dans un milieu acide ou alcalin. Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons aux alliages électrodéposés de Ni-W et à leurs propriétés.

Younes et al [41] ont indiqué que la concentration de W dans l'alliage, a un effet majeur sur les propriétés mécaniques et chimiques, tel que la dureté, la résistance au frottement et à la corrosion.

Des études ont montré que les alliages Ni-W utilisés comme électrodes accélèrent le dégagement de l'hydrogène lors de l'électrolyse en solutions alcalines. Les alliages contenant du tungstate avec les éléments du groupe du fer ont l'intérêt particulier dans les applications scientifiques et industrielles dans la fabrication de multicouches modulées à propriétés magnétiques. Ils pourraient également être utilisés dans le chromage en remplacement aux chromates, très toxiques et cancérogènes [18].

Un grand nombre de combinaisons d'alliages possibles existe dans divers domaines d'application tels que la protection contre la corrosion (Zn-Cd, Zn-Sn, Cd-Sn, Cr-Ni, Cr-Re, Zn-Ni), la résistance à haute température (Cr-Mn, Cr-W, Cr-Mo, W-Fe), l'électronique (Ni-Co, Ni-Fe, Ni-Fe-Co, Co-W, Co-Pt, Fe-Pt), la résistance mécanique (Ni-C, Ni-S, ...) [42]. Le rôle des éléments d'alliages sur les propriétés intrinsèques des métaux fait l'objet de discussions en métallurgie classique suite à divers traitements thermo-mécaniques (durcissement par solution solide, stabilité des phases, modification des propriétés électroniques, magnétiques, etc.) [43, 44].

**Références Bibliographiques**

- [1] C. Buzea, I. Pacheco, K. Robbie, Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity, 2 (2007) 4.
- [2] J. Nicolas, Les nanomatériaux: enjeux, risques et éléments de réflexion sur la réponse opérationnelle des sapeurs-pompiers, 38 (2008) 2.
- [3] R. Etchart-Salas, B. Bergaya, L'enjeu des nanomatériaux the stake in nanomaterials, La Lettre du Pneumologue, 9 (2008) 178.
- [4] H. Gleiter, Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, Acta Materialia, 48 (2000) 1.
- [5] Y. Champion, J. Bigot, Synthesis and structural analysis of aluminum nanocrystalline powders, Nanostructured Materials, 10 (1998) 1097.
- [6] E. Gaffet, G. Le Caër Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, American Scientific Publishers, 5 (2004) 91.
- [7] E. Gaffet, F. Bernard, J.-C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J.L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin, O. Tillement J. Materials Chemistry, 9 (1999) 305.
- [8] N. Sidi ikhlef, Electrodeposition De Fer Nickel Molybdène Sur Silicium, Mémoire de Master, Université Belhadj BOUCHAIB- Ain-Temouchent (2020).
- [9] S. Ferdi, B. Patrick, A. Patrick, Techniques for analyzing the early stages of crystallization reactions, Solid State Sciences, 3 (2001) 801.
- [10] M.R. Khelladi, Etude des mécanismes de l'électrodeposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur, Thèse de Doctorat, Université Ferhat ABBAS- Sétif (2012).
- [11] L. Mentar, Electrodeposition et caractérisation des nanostructures de CoCu, Mémoire de Magister, Université Ferhat ABBAS- Sétif (2009).
- [12] A. Boussaha, Etude des propriétés physiques des couches nanostructurées à base de Ni obtenues par électrodeposition, Thèse de Doctorat, Université Badji MOKHTAR- Annaba (2018)
- [13] C. Rochaix, "Électrochimie, Thermodynamique –Cinétique ", Edition Nathan, 1 (1996) 239.
- [14] Nickelage Chimique sur acier – cuivre – laiton – aluminium, (<https://www.tds-traitement.com/traitement-des-metaux/nickel-chimique/>).
- [15] A. Godon, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électro déposés de nickel de taille de grain nanométrique, Thèse de Doctorat, Université de La ROCHELLE-France (2010).

- [16] M. AMER, *Élaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel Dépôts Par Voie Electrochimique*, Mémoire de Master, Université Mohamed KHIDER- Biskra (2013).
- [17] N.M. Hwang, Y.J. Park, D.Y. Kim, D.Y. Yoon, Activated sintering of nickel doped tungsten: approach by grain boundary structural transition, 42 (2000) 421.
- [18] R. ASSELI, *Synthèse par voie électrolytique et caractérisation d'alliages Ni-W. Comportement électrochimique en milieu alcalin concentré*, Mémoire de Magister (2014).
- [19] A. Brenner, *Electrodeposition of alloys: principles and practice*, Academic Press, (1963).
- [20] F. Ebrahimi, G.R. Bourne, M.S. Kelly, T.E. Matthews, Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition, *Nanostructured Materials*, 11 (1999) 343.
- [21] R. Mishra, R. Balasubramaniam, Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel, *Corrosion Science*, 46 (2004) 3019.
- [22] R.M. Krishnan, C.J. Kennedy, S. Jayakrishnan, S. Sriveeraraghavan, S.R. Natarajan, P.G. Venkatakrishnan, Electrodeposition of nickel-tungsten alloys, *Metal Finishing*, 93 (1995) 33.
- [23] A. Haseeb, U. Albers, K. Bade, Friction and wear characteristics of electrodeposited nanocrystalline nickel-tungsten alloy films, *Wear*, 264 (2008) 106.
- [24] D.P. Weston, S.J. Harris, P.H. Shipway, N.J. Weston, G.N. Yap, Establishing relationships between bath chemistry, electrodeposition and microstructure of Co-W alloy coatings produced from a gluconate bath, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5695.
- [25] P. de Lima-Neto, A.N. Correia, R.A.C. Santana, R.P. Colares, E.B. Barros, P.N.S. Casciano, G.L. Vaz, Morphological, structural, microhardness and electrochemical characterisations of electrodeposited Cr and Ni-W coatings, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 2078.
- [26] N. Sunwang, P. Wangyao, Y. Boonyongmaneerat, The effects of heat treatments on hardness and wear resistance in Ni-W alloy coatings, *Surface and Coatings Technology*, 206 (2011) 1069.
- [27] N. Tsyntaru, H. Cesiulis, M. Donten, J. Sort, E. Pellicer, E.J. Podlaha-Murphy, Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 48 (2012) 491.
- [28] E. Cavaletti, *Etude et développement de barrière de diffusion pour les sous-couches de système barrière thermique*, In.: Université de TOULOUSE (2009).
- [29] L. Zhu, O. Younes, N. Ashkenasy, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi, STM/AFM studies of the evolution of morphology of electroplated Ni/W alloys, *Applied Surface Science*, 200 (2002) 1.



- [30] H. Wang, S. Yao, S. Matsumura, Preparation, characterization and the study of the thermal strain in Ni-W gradient deposits with nanostructure, *Surface and Coatings Technology*, 157 (2002) 166.
- [31] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, C. Schulz, L. Weber, *Materials of LIGA technology, Microsystem Technologies*, 5 (1999) 105.
- [32] E. Slavcheva, W. Mokwa, U. Schnakenberg, Electrodeposition and properties of NiW films for MEMS application, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 5573.
- [33] A. Kawashima, E. Akiyama, H. Habazaki, K. Hashimoto, Characterization of sputter-deposited Ni-Mo and Ni-W alloy electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline solution, *Materials Science and Engineering* (1997) 226.
- [34] N. Atanassov, K. Gencheva, M. Bratoeva, Properties of Nickel-Tungsten Alloys Electrodeposited from Sulfamate Electrolyte, *Plating and Surface Finishing*, 84 (1997) 67.
- [35] E. Navarro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic, Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 226 (2005) 197.
- [36] M. Metikoš-Huković, Z. Grubač, N. Radić, A. Tonejc, Sputter deposited nanocrystalline Ni and Ni-W films as catalysts for hydrogen evolution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 249 (2006) 172.
- [37] A.D. amian, S. Omanovic, Ni and Ni-Mo hydrogen evolution electrocatalysts electrodeposited in a polyaniline matrix, *Journal of Power Sources*, 158 (2006) 464.
- [38] Q. Han, S. Cui, N. Pu, J. Chen, K. Liu, X. Wei, A study on pulse plating amorphous Ni-Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 5194.
- [39] G.S. Tasic, S.P. Maslovara, D.L. Zugic, A.D. Maksic, M.P. Marceta Kaninski, Characterization of the Ni-Mo catalyst formed in situ during hydrogen generation from alkaline water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 11588.
- [40] J. Halim, R. Abdel-Karim, S. El-Raghy, M. Nabil, A. Waheed, Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Mo catalysts for hydrogen production, *Journal of Nanomaterials* (2012).
- [41] O. Younes and E. Gileadi, *Electrochemical and Solid State Letters*, 3 (2000) 543.
- [42] Y.D. Gamburg, G. Zangari, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Springer (2011).
- [43] K.S. Kumar, H. Van Swygenhoven, S. Suresh, Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys *Acta Materialia*, 51 (2003) 5743.

[44] S.C. Tjong, H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings, *Materials Science and Engineering R: Reports*, 45 (2004) 1.



*Chapitre II :*

*Dispositif*

*expérimental*



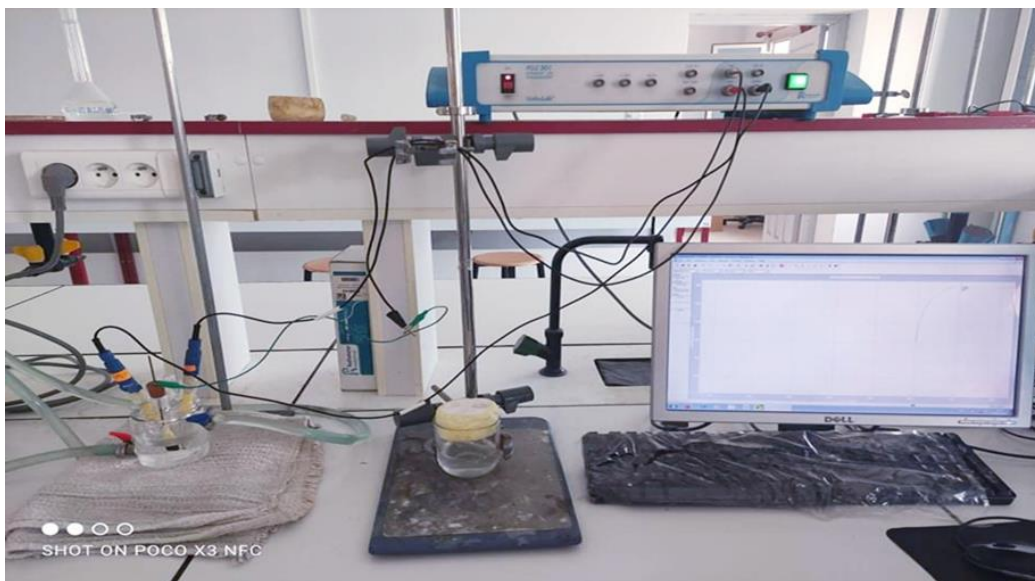
## **II.1 Introduction**

Le tungstène et ses alliages présentent un intérêt à la fois théorique et appliqué en raison de leurs propriétés spécifiques tribologiques, magnétiques, électriques et d'électroérosion. Les alliages Ni-W électrodéposés rivalisent avec succès même avec les ramiques CE et le graphite en raison de leur haute résistance thermique. Une autre perspective est leur application dans les têtes magnétiques, les roulements, les relais magnétiques, la catalyse des processus de composants de tungstène, électrodes pour l'énergétique de l'hydrogène, etc. L'intérêt pour ces alliages s'est développé exceptionnellement rapidement ces dernières années en raison des applications scientifiques et industrielles dans l'électrodéposition de multicouches à modulation de composition (CMM) [1].

## **II.2 Dispositif expérimental**

Pour réaliser les dépôts Ni-W nous avons utilisé une cellule électrochimique constituée d'un bain de 75 ml contenant un électrolyte et trois électrodes : l'électrode de travail qui définit l'interface où se produit la réaction étudiée, une contre-électrode qui permet à un courant ionique de s'établir en fournissant les électrons nécessaires à l'équilibre des réactions chimiques et l'électrode de référence qui est introduite pour fournir un potentiel de référence.

Les trois électrodes sont connectées à un potentiostat/galvanostat de type PGZ 301 piloté par un micro-ordinateur à l'aide du logiciel Voltalab 4 qui permet le contrôle des données en fonction du type de la technique choisie [2]. Le montage expérimental est schématisé sur la **Figure II.1**.



*Figure II.1 : Dispositif expérimental de l'électrodéposition.*

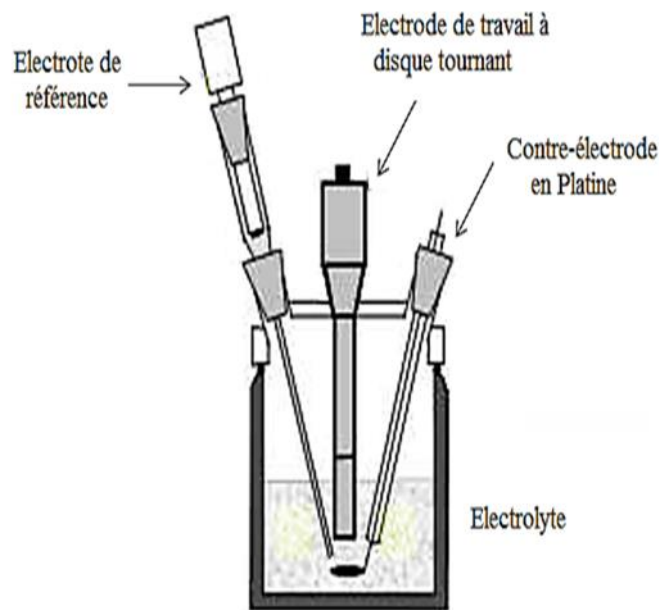
## II.2.1 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est en verre Pyrex à double paroi entre les quelles circule de l'eau thermostatée et munie d'un couvercle à cinq orifices permettant le passage des électrodes. Notre cellule à une capacité volumique de 75 ml ce volume est suffisant pour que les concentrations des espèces électroactives restent invariables pendant l'électrolyse [3].

### II.2.1.1 Electrode de travail

L'électrode de travail utilisée est une plaque polycristalline de cuivre pur 99.99 %. L'électrode de travail est choisie en fonction de sa stabilité, son domaine de polarisation, ses paramètres de maille, mais aussi en fonction des études que l'on souhaite faire ultérieurement pour caractériser le matériau déposé.

Les trois électrodes utilisées sont représentées sur la **Figure II.2**. La distance entre l'électrode de travail et la contre électrode est maintenue à 4 cm afin d'assurer l'uniformité des dépôts [2].



*Figure II.2 : Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes*

### II.2.1.2 Electrode de référence

Une électrode de référence a un potentiel constant quelles que soient les conditions de mesure. Les électrodes de référence se différencient principalement par la nature de l'élément de référence et le type de la jonction électrolytique.

La référence des électrochimistes est l'électrode à dihydrogène dite normale (ENH). Le potentiel de l'ENH a été choisi comme origine de potentiels thermodynamiques. Une tension d'électrode exprimée par rapport à la référence précédente est notée en V/ENH.

Pour notre travail, l'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCL (ECS) dont le potentiel est de 242 mV/ENH à température standard. Elle est située à proximité de l'électrode de travail dans le but de minimiser la résistance de solution [2].

### II.2.1.3 Contre-électrode

Il se compose d'un fil de platine utilisé comme contre-électrode, il est placé devant l'électrode de travail afin d'obtenir une épaisseur uniforme des dépôts. La distance entre ces deux électrodes ajuste la chute ohmique, et donc la qualité et la formation du sédiment.

**Figure II.2** [4].

### II.2.2 Bain d'électrodéposition

Le bain d'électrodéposition (électrolytique) est dans tous les cas composé comme suivant:

*Tableau II.1 : La composition des bains électrolytiques utilisés*

Bain Ni/W	Concentration des électrolytes (Mol/l)				Température (°C)
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	NiSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	
[1/1]	1	0.2	0.1	0.1	60
[1/2]	1	0.2	0.1	0.2	
[2/1]	1	0.2	0.2	0.1	

### II.2.3 Montages expérimentaux

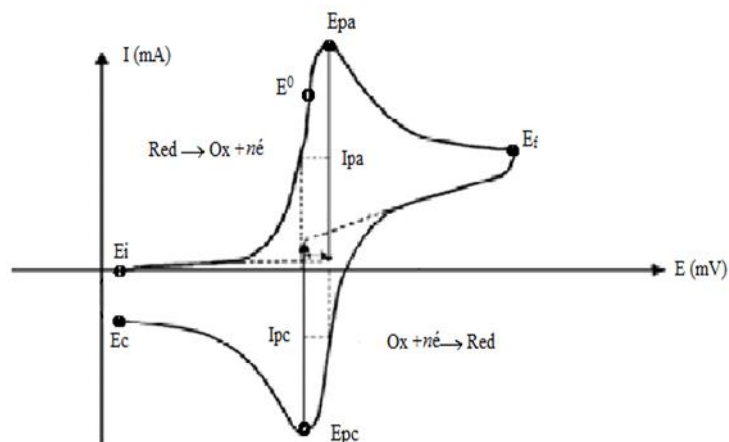
L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (Voltalab PGZ 301) piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster, prédestiné pour commander le potentiostat [3] entre deux électrodes (l'électrode de travail et la contre électrode) plongées dans une solution contenant des sels métalliques du

métal ou de l'alliage à déposer. La formation du dépôt s'effectue par réduction des cations métalliques en solution. Les constituants du dispositif expérimental à trois électrodes sont illustrés sur la **Figure II.10** La cellule à doubles parois d'un volume de 75 mL, est reliée à un cryostat / thermostat afin d'obtenir une température homogène dans le bain. Une électrode au calomel saturée ECS (potentiel de 241 mV/ESH à 25°C) est utilisée en tant qu'électrode de référence avec une allonge de Luggin. Par la suite, toutes les valeurs de potentiel seront présentées par rapport à l'électrode standard à l'hydrogène (ESH). La contre électrode est une grille de platine et l'électrode de travail correspond au substrat à revêtir. Ce dernier se trouve sous forme de plaques de nickel ou de cuivre selon le type de caractérisation envisagé. Le couvercle en verre nous permet de contrôler la distance entre les électrodes, soit une distance d'environ 3 cm entre l'électrode de travail et la contre électrode et d'environ 3 mm entre l'électrode de référence et l'électrode de travail [5].

### II.3 Méthode électrochimique

#### II.3.1 La voltamètre (Courbe courant-potentiel)

La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique potentiodynamique. Elle permet de situer qualitativement, les différents processus électrochimiques qui peuvent avoir lieu à l'interface dans la zone de potentiel balayé. L'objectif principal de cette méthode est d'obtenir une réponse en courant  $I(t)$  du système étudié lors d'une variation progressive de potentiel  $E(t)$ . La courbe obtenue s'appelle un voltamogramme et permet de tirer des conclusions sur la réversibilité des réactions mises en œuvre et sur leur cinétique. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode [6].



**Figure II.3** : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs Caractéristiques [6].

### II.3.1.1 Courbes de Tafel

La méthode de Tafel est la seule méthode qui permet de comparer directement deux métaux grâce à la vitesse de corrosion. Vous pouvez donc comparer deux métaux en comparant la valeur de vitesse de corrosion (la valeur de densité, de masse atomique et de densité). Pour faire du comparatif, Doit travailler sur une surface immergée connue, donc lors de l'installation de l'électrode de travail à la surface immergée [8]. Le mécanisme de polarisation qui se traduit par des réactions anodiques et cathodiques est représenté par la courbe  $i = f(E)$  [2].

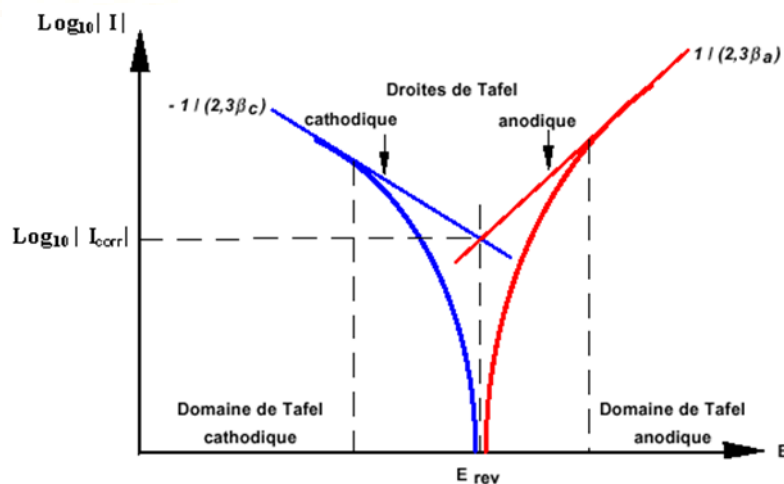


Figure II.4 : Représentation d'une courbe du Tafel [2].

### II.3.1.2 Détermination de la vitesse de corrosion

L'étude du comportement à la corrosion des dépôts a été réalisée dans un bain de NaCl à 0.6M. Le milieu d'étude est naturellement aéré et à une température ambiante. Les courbes de polarisation  $i(E)$  sont tracées à une vitesse de balayage 0.5mV/ s sur une gamme de potentiel de  $\pm 250$  mV/ECS autour du potentiel d'abandon, les courbes obtenus après 30 min d'immersion en milieu salin.

En premier lieu, on commence par l'application d'un potentiel bas ( $E < E_{corr}$ ), le métal constitue alors la cathode de la cellule, puis on fait varier le potentiel jusqu'à atteindre ( $E > E_{corr}$ ), le métal constitue alors l'anode de la cellule. Si l'électrode de travail est un matériau corrodable, on a alors couplage de deux systèmes redox avec le potentiel du métal.



D'après la loi de Tafel, ces courants varient en fonction du potentiel E, on obtient des courbes élémentaires qui ne sont pas accessibles par l'expérience.



C'est la courbe globale (résultante des courbes élémentaire) qui donne  $i = i_a - |i_c|$  en fonction de E. Le courant est le courant qui passe entre l'électrode de travail et électrode auxiliaire. Le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  correspondant au cas où

$$|i_c| = |i_a| = i_{corr}.$$

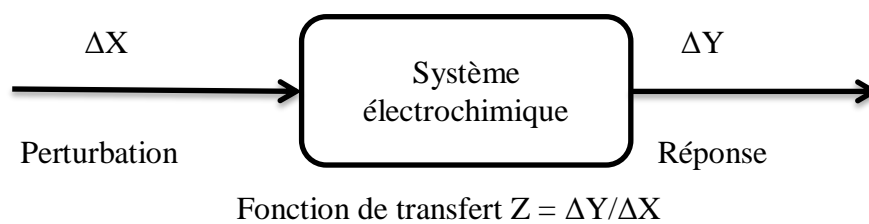
En ce point la vitesse de corrosion est donnée [7]

### II.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est, entre autre, une technique classiquement employée pour détailler les mécanismes intervenant dans les processus de corrosion [8, 9]. Elle a donc souvent été utilisée lors d'études portant sur la corrosion des bronzes dans différents milieux [10 -12].

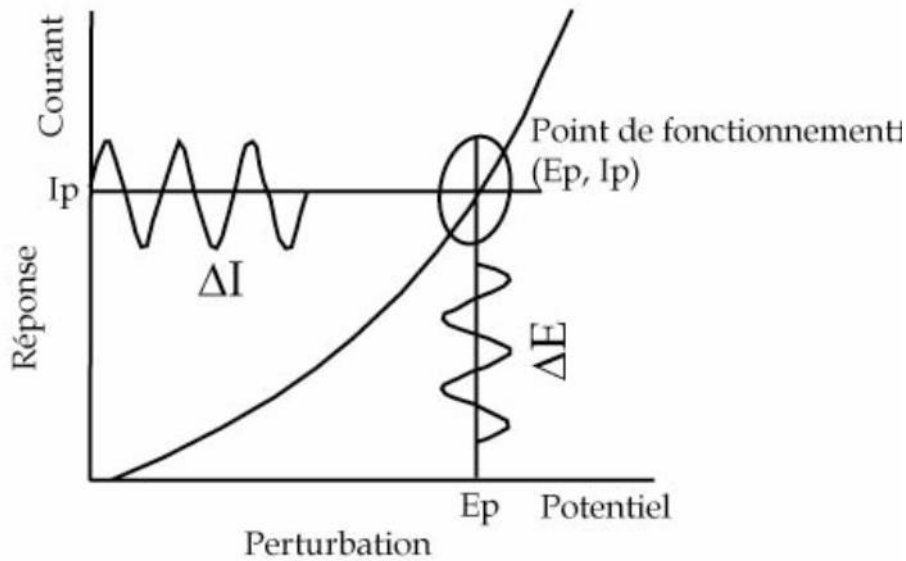
#### II.3.2.1 Principe

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction [13]. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation  $2 \pi f$ , par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté  $Z(2 \pi f)$ , qui dépend de la pulsation  $2 \pi f$  **Figure II.5**.



**Figure II.5 :** Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation  $2 \pi f$  (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal **Figure II.6**.



**Figure II.6 :** Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoidale en potentiel et sa réponse en courant [13].

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert  $Z(2\pi f)$  sont couramment utilisées :

- L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire  $-\text{Im} Z(2\pi f)$  en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert  $\text{Re} Z(2\pi f)$ . Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist.
- L'autre, dans le plan de Bode, représente le logarithme du module de la fonction de transfert  $\ln |Z(2\pi f)|$  ainsi que la phase  $\varphi$  en fonction du logarithme de la fréquence  $\ln(f)$ .

Seule la représentation dans le plan de Nyquist a ici été utilisée. L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode. Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent. La partie suivante détaille les différents profils des diagrammes dans le plan de Nyquist qui peuvent être observés en corrosion, et, lorsque les processus opérant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent, qui permet de modéliser le diagramme, est proposé [14].

### II.3.2.2 Représentation graphique de l'impédance

L'impédance, définie pour une série de valeurs de la fréquence (ou de la pulsation) des ondes de courant et de la tension, peut être représentée dans un diagramme de Nyquist ou de

Bode. Dans le plan de Nyquist, l'abscisse d'un système de coordonnées cartésiennes correspond à la partie réelle de l'impédance  $Z(\omega)$  et l'ordonnée à sa partie imaginaire.

Cette représentation est utilisée par les électriciens, les électrochimistes préfèrent porter en ordonnée  $\text{Im}(Z)$ . Dans le plan de Bode, l'abscisse correspond à la pulsation et l'ordonnée à son module. Les électriciens et les automaticiens utilisent  $20\log(|Z(\omega)|)$ , en décibels, en fonction de  $\log(\omega)$  ou de  $\log(f)$ . Les électrochimistes portent  $\log(Z(\omega))$  en fonction de  $\log(\omega)$  ou de  $\log(f)$ .

Dans notre étude, la majorité des représentations est effectuée dans le plan de Nyquist car la forme des spectres donne une signification plus claire pour nos applications en utilisant la notation des électriciens [15].

## **II.4 Méthodes de caractérisation**

### **II.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Le principe de la microscopie électronique en transmission a été proposé pour la première fois en Allemagne en 1935, par Knoll et von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940). Elle a connu son véritable essor dans les années 60, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons (Oatley).

Le microscope électronique à balayage (SEM- Scanning electron microscope) permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques  $1\mu\text{m}$  (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. L'image MEB est une image reconstituée : une sonde, le faisceau d'électrons, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal.

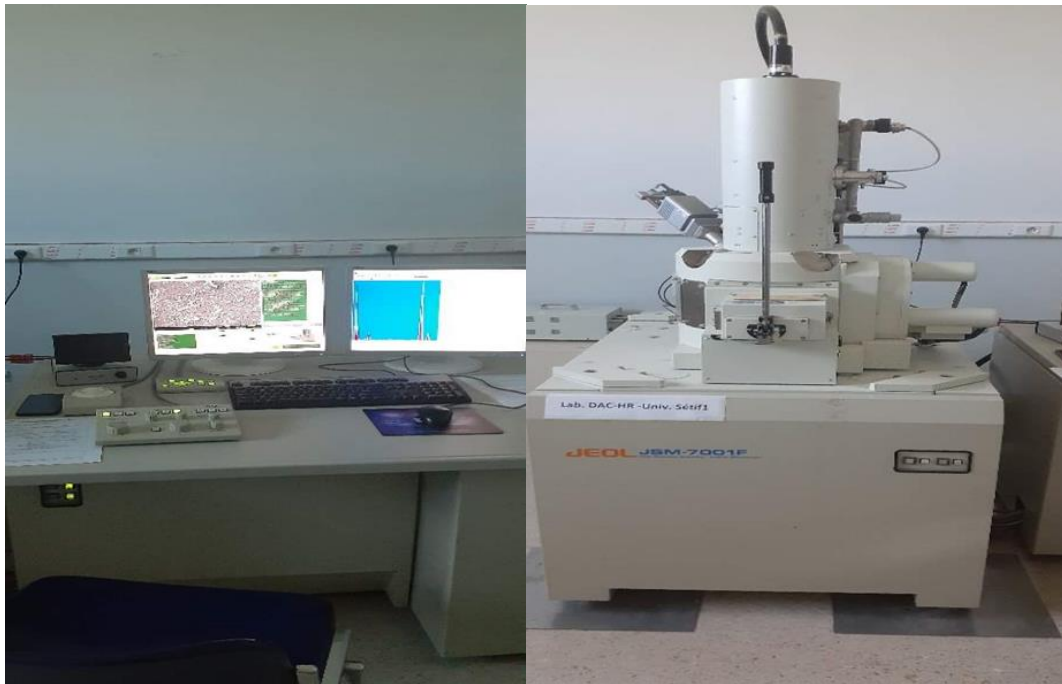
Le MEB est constitué d'une source d'électrons qu'un jeu de lentilles "condenseur" focalise sur un diaphragme.

Une deuxième lentille "objectif" refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin ( $<15$  à  $200 \text{ \AA}$ ). Un jeu de bobines de déflexion permet de déplacer le faisceau et donc de

balayer l'échantillon. Ceci forme la sonde. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a essentiellement :

- rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie;
- émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant des couches externes des atomes de l'échantillon ;
- émission de rayons X, concurrentiellement avec les électrons Auger;
- émission de photons UV-visible;
- écoulement d'un courant vers la masse.

Tous ces signaux peuvent servir à former une image. Le détecteur de base du MEB (E.T. : Everhart-Thornley) récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire, du matériau observé. D'autres détecteurs permettent de discriminer les électrons secondaires des électrons rétrodiffusés [16].



*Figure II.7 : Matériels utilisé pour les mesures morphologique par MEB*

Les mesures morphologiques ont été effectuées sur un microscope JEOL- JSM-7001F dans le laboratoire dosage, analyse et caractérisation en haute résolution (DAC) de l'université Sétif-1.

### II.4.2 Spectrométrie par fluorescence X (XRF)

La XRF est une technique d'analyse globale élémentaire utilisée pour identifier et quantifier des éléments chimiques dans un échantillon.

Les échantillons sont irradiés par des rayons X obtenus soit par des électrons formés par un filament chauffé (effet Joule) et accélérés sur une cible métallique par une différence de potentiel de plusieurs milliers de volts, soit par un rayonnement provenant d'un radio-isotope. Ces rayons (lorsqu'ils possèdent une énergie suffisante) excitent les électrons des orbitales les plus proches du noyau de l'atome, qui passe à un niveau d'énergie supérieure. Lors du retour à l'équilibre, l'atome se "désexcite" par transition d'un électron de niveau inférieur, ce qui confère à cet atome une énergie potentielle plus basse; le surplus d'énergie DE est libéré sous forme d'un rayonnement X (dit secondaire) d'énergie précise, caractéristique de chaque élément chimique. Ce phénomène est appelé fluorescence X

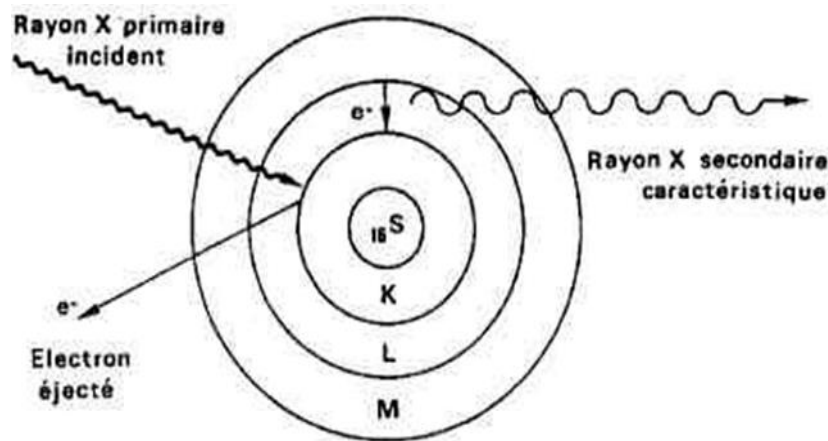


Figure II.8 : Production des rayons X caractéristiques.

L'intensité des rayons de fluorescence X, émis par l'échantillon à un niveau d'énergie spécifique, est proportionnelle à la concentration de cet élément dans l'échantillon. Par conséquent, en recueillant les rayons de fluorescence X émis sur un détecteur, et par la mesure de leurs énergies et de leurs intensités, il est possible d'identifier et de quantifier les éléments de l'échantillon.

Les niveaux d'énergie concernés dans le domaine de l'analyse par fluorescence X sont ceux des couches proches du noyau et comme il y a peu d'électrons sur ces couches et que ceux-ci ne sont pratiquement pas influencés par les liaisons chimiques au contraire des orbitales externes, il en résulte une certaine simplicité des spectres de rayons X favorable à leur utilisation en analyse chimique élémentaire globale.

Le spectromètre le plus utilisé est celui à dispersion angulaire de longueur d'onde. Son principe de fonctionnement découle de l'application de la loi de Bragg:  $2d\sin\theta=n\lambda$

Le rayonnement de fluorescence X est dirigé grâce à un collimateur adéquat vers le cristal analyseur dont la dimension de la maille cristalline vaut d. La valeur d est connue en choisissant comme cristal analyseur un monocristal taillé selon des plans réticulaires précis. La mesure de l'angle de diffraction  $\theta$  par le goniomètre et la loi de Bragg, permet donc de calculer la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement X fluorescent.

Comme les longueurs d'onde X émises par les différents éléments chimiques sont connues, on enregistre seulement des domaines angulaires bien précis afin de réduire au maximum le temps de mesure. Les spectres de fluorescence X sont relativement simples à interpréter et les interférences spectrales (chevauchement de raies) sont connues et reprises dans une liste exhaustive.

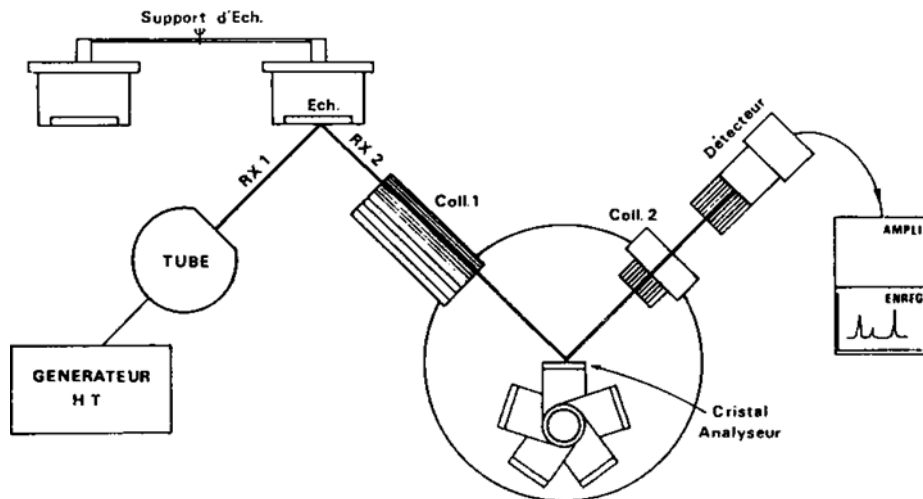


Figure II.9 : Schéma d'un spectromètre XRF à dispersion de longueur d'onde.

Selon la longueur d'onde désirée, il faut choisir un cristal analyseur adéquat; en général, il existe un système rotatif permettant au système de choisir parmi différents cristaux [17].

## **Références Bibliographiques**

- [1] N. Atanassov, K. Gencheva, M. Bratoeva, Properties of Nickel-Tungsten Alloys Electrodeposited from Sulfamate Electrolyte, *Plating and Surface Finishing*, 84 (1997) 67.
- [2] A. Boussaha, Etude des propriétés physiques des couches nanostructurées à base de Ni obtenues par électrodéposition, Thèse de Doctorat, Université Badji MOKHTAR- Annaba (2018).
- [3] R. ASSELI, Synthèse par voie électrolytique et caractérisation d'alliages Ni-W. Comportement électrochimique en milieu alcalin concentré, Mémoire de Magister, Université Ferhat ABBAS- Sétif1 (2014).
- [4] N. Maguy, Dépôts électrochimiques de tantale à partir d'un électrolyte liquide ionique : étude physico-chimique de l'électrolyte et analyse des étapes du dépôt, Thèse de Doctorat, Université de GRENOBLE (2014).
- [5] S.N. Niusha, Relations état métallurgique-propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructurés, Thèse de Doctorat, Université de La ROCHELLE (2014).
- [6] S. Amirat, 5 et 6- Nitro benzoxazolinone benzothiazolinone et ses derives synthese et proprietes pharmacologique, Thèse de doctorat, Université Badji MOKHTAR- Annaba (2012).
- [7] L. Achouri, Etude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide, Mémoire de Master, Université Badji MOKHTAR- Annaba (2017).
- [8] A. Fattah-Alhosseini, A. Saatchi, M.A. Golozar, K. Raeissi, The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 3645.
- [9] G. Galicia, N. Pebere, B. Tribollet, V. Vivier, Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour of an AZ91 magnesium alloy, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1789.
- [10] F. Ammeloot, C. Fiaud, E.M.M. Sutter, Characterization of the oxide layers on a Cu-13Sn alloy in a NaCl aqueous solution without and with 0.1 M benzotriazole. Electrochemical and photoelectrochemical contribution, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 2549.
- [11] B. Subramanian, S. Mohan, S. Jayakrishnan, Structural, microstructural and corrosion properties of brush plated copper-tin alloy coatings, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006) 1145.
- [12] R.D. Bendezu, R.P. Goncalves, A.C. Neiva, H.G. de Melo, EIS and microstructural characterization of artificial nitrate patina layers produced at room temperature on copper and bronze, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18 (2007) 54.

- [13] S. Franger, Synthèse, caractérisation et étude des propriétés électrochimiques de nouveaux oxydes de manganèse pour électrode positives d'accumulateurs au lithium, Thèse de Doctorat, Université Paris 6 (2001).
- [14] M. Johanna, Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formé à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate, Thèse de Doctorat, Université Paris- Est (2010).
- [15] M. BLAL, Application de la Spectroscopie d'Impédance à Une Membrane Echangeuse d'Ions, Memoire de Magister, Université Mohamed BOUDIAF- Oran (2011).
- [16] J. Faerber, Microscopie électronique à balayage-Microanalyse X par sonde électronique (2004).
- [17] J.M. Marcoen, J. Naud, J.C. Brohée, I. Crélot, E. Delcarte, R. Agneesens, Le fond géopédologique des sols : potentialité de l'analyse chimique élémentaire globale par spectrométrie de fluorescence X (XRF), Université Catholique de LOUVAIN- Belgique (2000).





*Chapitre III :*

*Résultats et*

*discussion*

### **III.1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus durant notre travail. Ce chapitre comporte une étude préliminaire par voltampérométrie cyclique qui a pour objectif la détermination du courant ou bien du potentiel de réduction des espèces électroactives à déposer. Ainsi, la voltampérométrie cyclique rend compte des réactions intermédiaires qui ont lieu à la surface de l'électrode comme la réaction de dégagement d'hydrogène et l'apparition de sites de nucléation. Ensuite le travail est consacré à l'étude de la corrosion des dépôts dans une solution électrolytique par les courbes de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) suivie de la caractérisation morphologique par MEB et l'analyse élémentaire par XRF des surfaces des électrodépôts obtenus à différentes densités de courant appliquées.

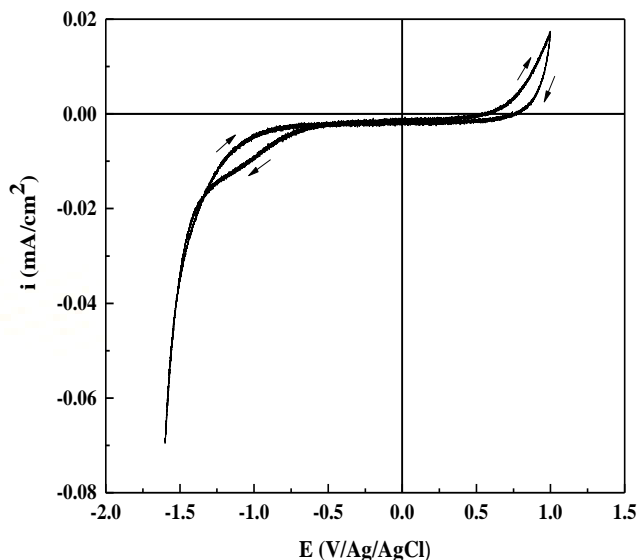
### **III.2 Choix des bains électrolytiques**

La composition du bain électrolytique joue un rôle important dans l'élaboration des métaux et des alliages par voie électrochimique. Les bains électrolytiques utilisés pour la préparation des dépôts sont des solutions à base de citrate de sodium tri-sodique ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) comme électrolyte support avec l'ajout de citrate de sodium ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) comme additif. Le bain électrolytique utilisé pour l'électrodéposition du nickel seul est composé d'une solution aqueuse de sulfate de nickel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) et de citrate de sodium ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Le citrate de sodium est une substance non toxique et non polluante. En plus de son bon pouvoir complexant de plusieurs cations métalliques, y compris ceux du nickel, de molybdène et de tungstène, elle peut jouer le rôle de tampon, de nivelant et de brillanteur [1]. L'alliage Ni-W a été déposé à partir d'une solution électrolytique de sulfate de nickel et de tungstate de sodium ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). La composition de chacun des bains électrolytiques est mentionnée dans le **Tableau II.1** du chapitre II.

### **III.3 Voltampérométrie cyclique (VC)**

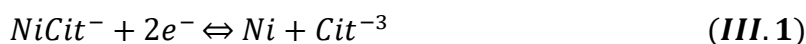
Une étude préliminaire menée par la voltampérométrie cyclique a été consacrée au comportement électrochimique de notre substrat de FTO. En effet, la **Figure III.1** montre un voltampérogramme typique de substrat FTO dans un bain électrolytique qui contient 1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0.2 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ . Vu l'absence des ions métalliques ( $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{WO}_4^{-2}$ ), on constate deux courants, un cathodique et l'autre anodique. Ce dernier est dû au dégagement de l'oxygène autour de + 0.7 V/Ag/AgCl. Un grand courant cathodique est observé à un potentiel autour de - 1.0 V/Ag/AgCl, attribué au dégagement de l'hydrogène. Ceci indique clairement

la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux en solution aqueuse [2].

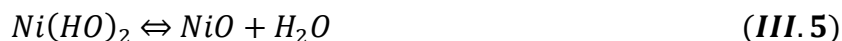
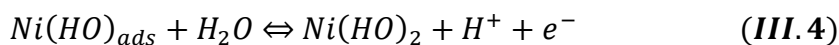
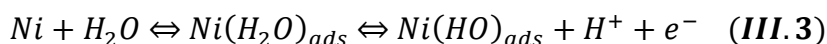


**Figure III.1 :** Voltampérogramme cyclique d'une électrode de FTO dans un électrolyte contenant 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0.2 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

La **Figure III.2** montre un voltamogramme de Ni dans une solution de déposition de pH=6.2, enregistré dans un intervalle de potentiel entre + 0.5 V/Ag/AgCl et - 1.4 V/Ag/AgCl, commençant à partir du potentiel de circuit ouvert (- 0.2 V/Ag/AgCl). Au cours du balayage aller (vers la partie cathodique), un pic de réduction principal à environ - 1.1 V/Ag/AgCl attribué à la réduction des ions  $\text{Ni}^{2+}$  selon la réaction III.1 :

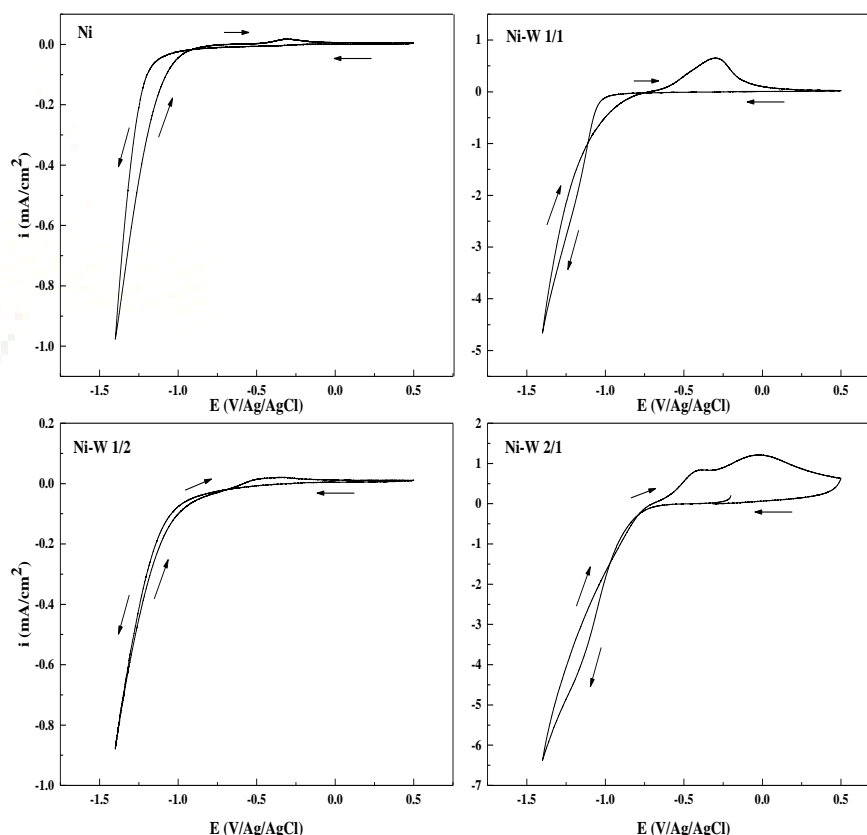


Au balayage retour, un seul pic anodique est observé à - 0.3 V/Ag/AgCl. ce pic prouve être décrit à travers la séquence de deux possible réactions qui se dérouleraient en milieu quasi-neutre ainsi : la réaction anodique de dissolution du Ni déposé lors du balayage aller réaction III.2 ou bien une autre réaction anodique qui implique de fortes interactions entre la molécule d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et le substrat en nickel (Ni), conduisant à l'apparition d'adsorbats primaires de type  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}$  en équilibre avec  $(\text{NiOH})_{\text{ads}}$  [3]. La dissolution du dépôt en nickel procède comme réaction III.3-5 [4] :



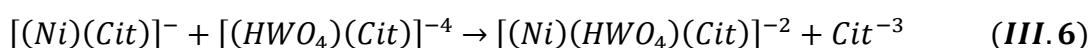
Un croisement entre les branches anodiques et cathodiques a été également observé

pour toutes les courbes **Figure III.2**, caractéristique d'un processus de nucléation et de croissance d'une couche métallique élaboré sur un substrat.

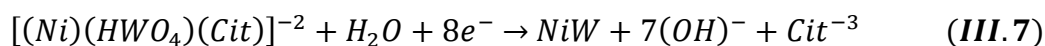


**Figure III.2** : Voltampérogramme cyclique d'une électrode de FTO dans un électrolyte contenant 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.2 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  et les rapports de concentration de Ni/W ([1/1], [1/2] et [2/1]), avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

La déposition de l'alliage Ni-W pour toutes les rapports de concentration ([1/1], [1/2] et [2/1]) ferait par ajout du tungstate au bain de nickel à travers la formation d'un précurseur du type  $[(\text{Ni})(\text{HWO}_4)(\text{Cit})]^{2-}$  [5]. L'espèce nickel-citrate réagit avec le complexe tungstate-citrate pour former un complexe ternaire en solution ou à la surface de l'électrode de travail :



La réduction de ce précurseur ternaire conduit à la formation l'alliage Ni-W :



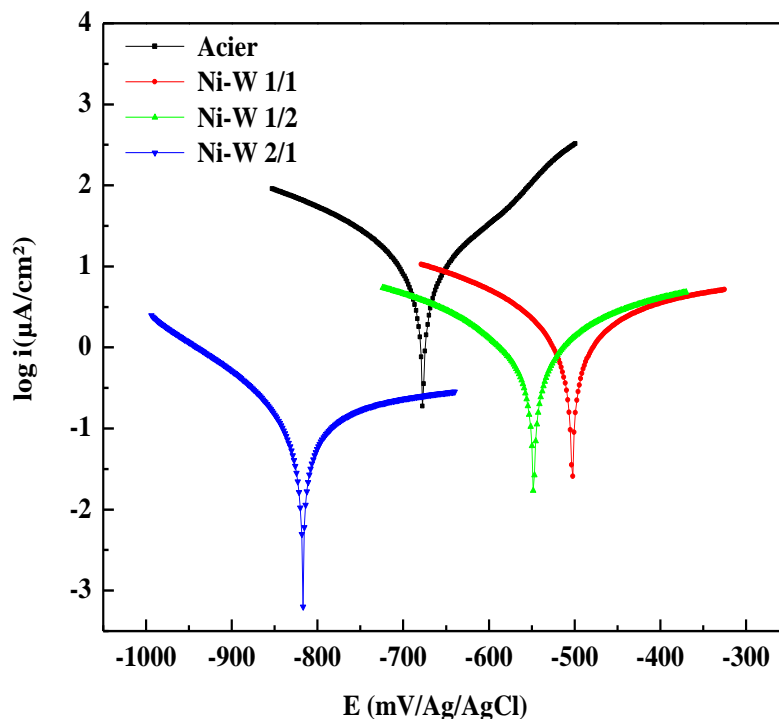
Le processus électrochimique se déroulant pour les systèmes étudié peut-être mieux élucidé lorsque les limites de balayage cathodiques sont plus étendues. La **Figure III.2** montre les parties anodiques des voltammogrammes correspondants aux systèmes Ni, Ni-W pour les rapports de concentration Ni sur W pour [1/1], [1/2] et [2/1]. Il est clairement indiqué que les pics anodiques résultants des alliages sont nettement plus larges et plus intense que

ceux du nickel seul. Pour le rapport de concentration Ni-W [2/1], on remarque l'apparition de deux pics anodiques qu'ils ont attribués à la formation d'un mélange de Ni, de W et leurs oxydes,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  et  $\text{WO}_3$ . Ces résultats sont observés aussi par Obradovic et al [6]. Par contre les deux rapports de concentration de Ni-W [1/1] et [1/2], un seul pic anodique est observé à -0.30 et -0.36 V/Ag/AgCl pour Ni-W [1/1] et Ni-W [1/2], respectivement. Les pics anodiques sont attribués à la formation de Ni ou bien W.

### III.3.1 Courbes de polarisation de Tafel

Les courbes de Tafel obtenues pour les dépôts électrolytiques de Ni-W dans une solution de 3.5% NaCl à courant imposée fixe pour tout l'échantillon élaboré sont représentées dans la **Figure III.1**.

Les alliages Ni-W élaborés à partir du rapport de concentration de Ni-W [1/1] et Ni-W [1/2] élaborés à  $-150 \text{ mA/cm}^2$  sur Cu ont une protection anodique par rapport à l'acier. Par contre l'alliage élaboré du rapport de concentration Ni-W [2/1] à  $-150 \text{ mA/cm}^2$  sur Cu, il a une protection cathodique par rapport à l'acier, ceci est observé clairement sur la **Figure III.3**.



**Figure III.3:** Courbes de polarisation de l'alliage Ni-W<sub>1</sub>, Ni-W<sub>2</sub> et Ni-W<sub>3</sub> élaborés à partir des Bain1, Bain2 et Bain3 respectivement, dans une solution électrolytique de 3.5 % KCl à une vitesse de balayage de 2 mV/s.

Les valeurs du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), de densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), la résistance de polarisation ( $R_p$ ) et le taux de corrosion sont présentés dans le **Tableau III.1**.

Il en ressort que l'alliage Ni-W [1/1], était plus résistant à la corrosion par rapport l'acier et que les autres alliages. En outre, la densité de courant de corrosion de l'alliage Ni-W [1/2] était faible par rapport l'acier et les autres alliages. Comme pour Ni-W [2/1], il a peu de résistance à la polarisation par rapport à l'acier et les autres alliages.

Quant au taux de corrosion de l'acier : est le plus élevé par rapport à Ni-W [1/1], Ni-W [1/2] et Ni-W [2/1]. Les résultats de l'impédance électrochimique ont montré la même tendance que les courbes de polarisation.

**Tableau III.1** : Les paramètres cinétiques  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$ ,  $R_p$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$  lors des électrodépôts de Ni-W dans une solution de 3.5% NaCl à une densité de courant égal - 100 mA/cm<sup>2</sup>.

Paramètres de Tafel	Acier	Ni-W [1\1]	Ni-W [1\2]	Ni-W [2\1]
$E (i=0)$ (mV/Ag/AgCl)	-676.9	-502.7	-547.9	-817.1
$I_{corrosion}$ ( $\mu A/cm^2$ )	7.0148	2.7275	1.4566	142.6
$R_p$ (kohm.cm <sup>2</sup> )	2.85	23.05	35.03	0.27415
$\beta_a$ (mV/Ag/AgCl)	114.3	633.0	328.6	558.9
$\beta_c$ (mV/Ag/AgCl)	-120.2	-298.2	-303.8	-146.0

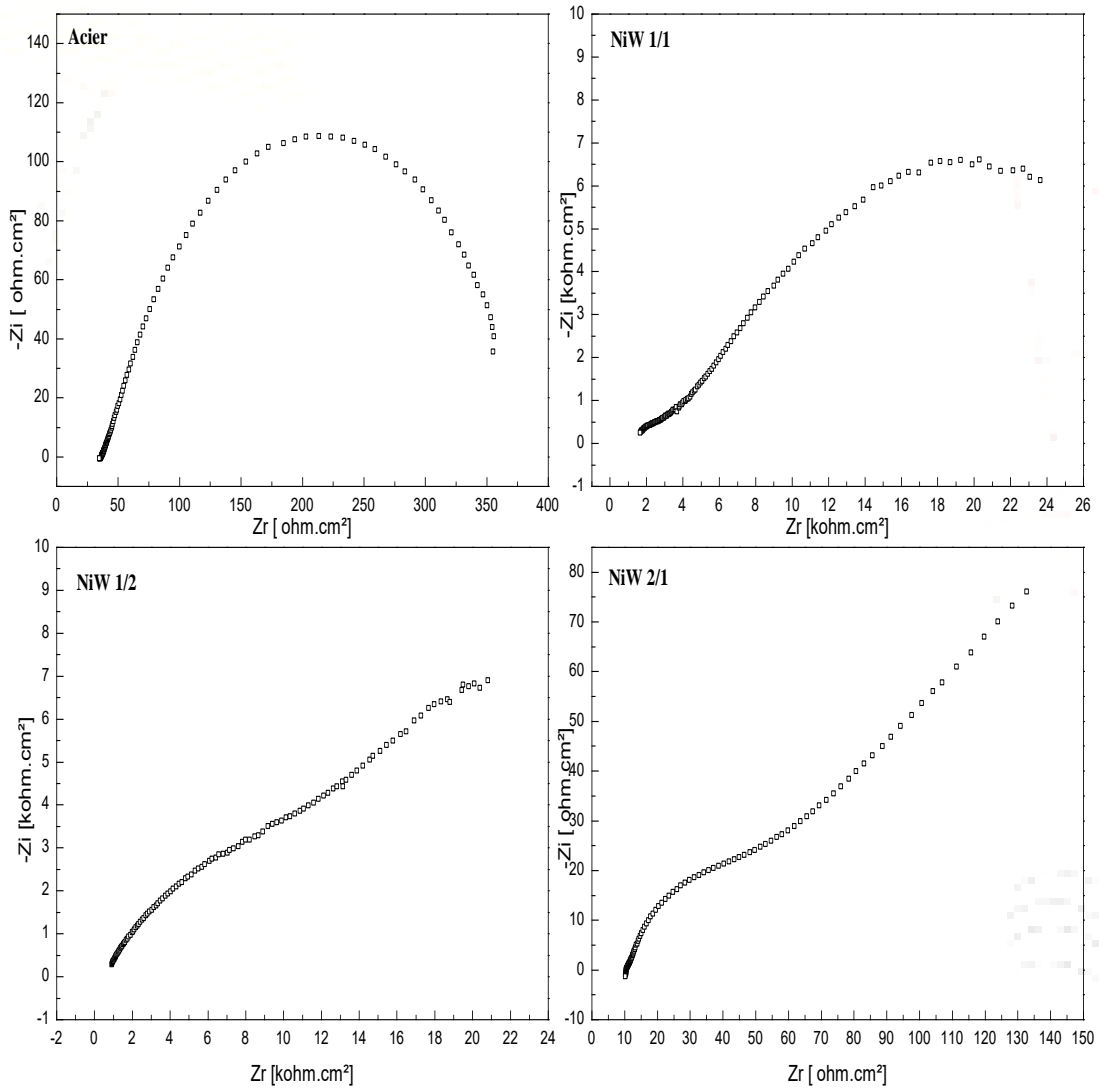
### III.3.2 Courbes d'impédance électrochimique (SIE)

Le comportement de corrosion des alliages Ni-W, a été étudié par la technique de spectroscopie d'impédance dans un bain salé qui contient NaCl (3.5%).

La spectroscopie d'impédance a été appliquée au potentiel d'abandon, selon le modèle de Nyquist, en balayant de 100 KHz à 10 mHz avec une amplitude de 10 mV, les courbes de Nyquist pour les alliages Ni-W sont présentées dans la **Figure III.4**.

Afin d'étudier le comportement électrochimique de dépôt de l'alliage granulaire Ni-W, des tests de la SIE ont été élaborés à un courant fixe. Les diagrammes de Nyquist pour les trois bains Ni-W [1/1], Ni-W [1/2] et Ni-W [2/1] sont présentés dans la **Figure III.4**. Pour la **Figure III.4a,b** on remarque une seule boucle capacitive caractéristique d'un processus de transfert de charge observée dans la région des hautes à moyennes fréquences (HF) résultant

d'une combinaison de la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  et de la capacité de la double couche  $C_{dc}$ . Pour la **Figure III.4c** la courbe présente une boucle capacitive dans le domaine à HF suivie par une droite aux basses fréquences (BF), qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'un autre processus de diffusion. Pour la **Figure III.4d** aussi la courbe présente une boucle capacitive dans le domaine à HF suivie par une droite de weber (l'angle de droite =  $45^\circ$ ) caractéristique de processus de diffusion.



**Figure III.4 :** Courbes de Nyquist en solution (NaCl 3.5%) de l'acier et des dépôts Ni-W [1/1], Ni-W[1/2] et Ni-W[2/1] obtenus à différents bains.

Deux constantes de temps peuvent être distinguées sur le diagramme de Nyquist La première qui apparaît comme une boucle capacitive à hautes fréquences appartient à la capacité de la double couche et à la résistance de transfert de charge [7]. La deuxième constante de temps, qui apparaît comme une boucle inductive à basses.

Les Valeurs des résistances de transfert de charge  $R_{tc}$  et des capacités de la double couche  $C_{dl}$  relevées à partir des diagrammes d'impédances pour la solution de dépôts de acier, Ni-W [1/1], Ni-W [1/2] et Ni-W [2/1] sont rassemblées dans le **Tableau III.2**.

*Tableau III.2 : Valeurs de  $R_s$ ,  $R_{tc}$  et  $C_{dl}$  relevées du diagramme d'impédance de l'alliage Ni-W dans une solution de NaCl (3.5%).*

	Acier	Ni-W [1\1]	Ni-W [1\2]	Ni-W [2\1]
$R_s$ (kohm.cm <sup>2</sup> )	0.382	0.316	0.444	0.220
$R_{ct}$ (kohm.cm <sup>2</sup> )	0.351	35.86	20.87	0.076
$C_{dl}$ (mF\cm <sup>2</sup> )	2.550	0.124	0.341	2.654

Nous comparons la résistance de l'acier avec la résistance de l'alliage Ni-W [1/1], Ni-W [1/2] et Ni-W [2/1] regroupé dans **Tableau III.2** obtenues d'après les résultats de l'EIS, en remarquant que la résistance maximale trouvée est de 35.86 Kohm.cm<sup>2</sup>, pour l'alliage Ni-W élaboré à un rapport de [1/1], pour la capacité de la double couche électrochimique est de 2.654 mF/cm, et celle de d'alliage Ni-W élaboré à un rapport de [2/1] ou la densité du courant imposée elle est fixée pour tout l'échantillon élaboré a une valeur égal - 100 mA/cm<sup>2</sup>. La plus faible résistance de polarisation (0.0106 Kohm.cm<sup>2</sup>) est observée pour l'alliage Ni-W élaboré à un rapport [2/1] avec une capacité de la double couche de 0.01242  $\mu$ F/cm<sup>2</sup>.

La diminution de la capacité  $C_{dl}$  ainsi que l'augmentation de la résistance  $R_{tc}$  avec l'augmentation de la teneur en W montre des surfaces de moins en moins actives et un transfert de charge à l'interface métal-solution de plus en plus difficile, indiquant que la résistance à la corrosion en milieu NaCl de l'alliage Ni-W augmente au fur et à mesure que la teneur en W augmente. Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus à partir des courbes  $E_{ab} = f(t)$  et des courbes de polarisation Tafel. Hui et all [8] ont montré que l'élément W, est un facteur qui améliore la résistance à la corrosion et ils ont proposé que le tungstène migre préférentiellement au surface pour former des oxydes de W, durant sa corrosion.

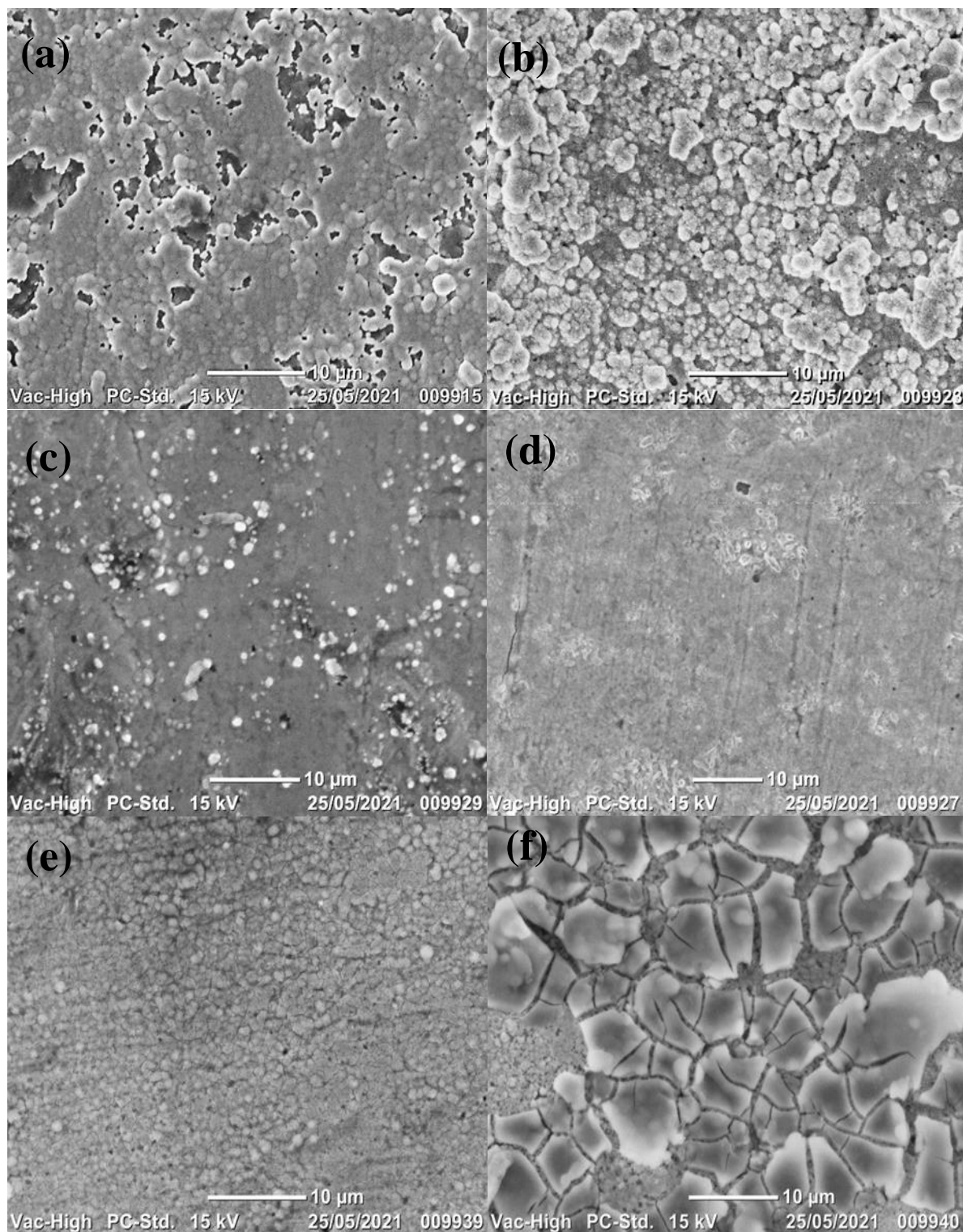


### III.4 Caractérisation de l'alliage NiW

#### III.4.1 Analyse morphologique par MEB

La **Figure III.5** présente la morphologie de la surface et les images microscopiques (MEB) de la couche Ni-W déposée électrochimiquement sur des substrats en cuivre à température ambiante à partir d'une solution aqueuse de sulfate, de tungstate de sodium et de citrate de sodium. Les dépôts obtenus étaient compacts et couvraient presque uniformément toute la surface du substrat. L'image de MEB de vue de dessus de dépôt de Ni-W déposé à  $-100 \text{ mA/cm}^2$  dans un électrolyte où le rapport de concentration est [1/1] est présenté dans la **Figure III.5-a** ; cette figure montre des clusters presque sphériques de taille petite avec des bordures circulaires ou quasi-circulaires, qui est très différent de la forme polygonale des polycristaux. La rugosité de surface de dépôts dans la **figure III.5-a**, contenant de plus de défauts. Ceci est en accord avec les caractéristiques attendues pour la formation des alliages amorphes [9]. La même morphologie nodulaire a été observée par d'autres auteurs pour des couches Ni-W déposées à partir des bains à base d'ammonium, de glycine et de triéthanolamine [10]. Les alliages Ni-W obtenus à  $-150 \text{ mA/cm}^2$  montrent une morphologie nodulaire aussi contenant de moins de défauts vis-à-vis de la rugosité de surface **Figure III.5-b**, tandis que les alliages déposés à  $-100 \text{ mA/cm}^2$  et  $-150 \text{ mA/cm}^2$  dans un électrolyte où le rapport de concentration est [1/2] et [2/1] **Figure III.5 c-e** sont denses et homogènes avec des petites taille de clusters. L'alliage déposé à  $-150 \text{ mA/cm}^2$  dans un électrolyte où le rapport de concentration est [2/1] **Figure III.5-f** contiennent des fissures. Ces dernières peuvent traverser les grains indiquant qu'ils peuvent être dus soit à la relaxation de la contrainte de tension interne dans les couches déposés de l'alliage Ni-W, soit à la libération d'hydrogène piégé dans les dépôts qui entraîne une forte contrainte de tension développant ainsi des microfissurations dans la structure de l'alliage Ni-W.

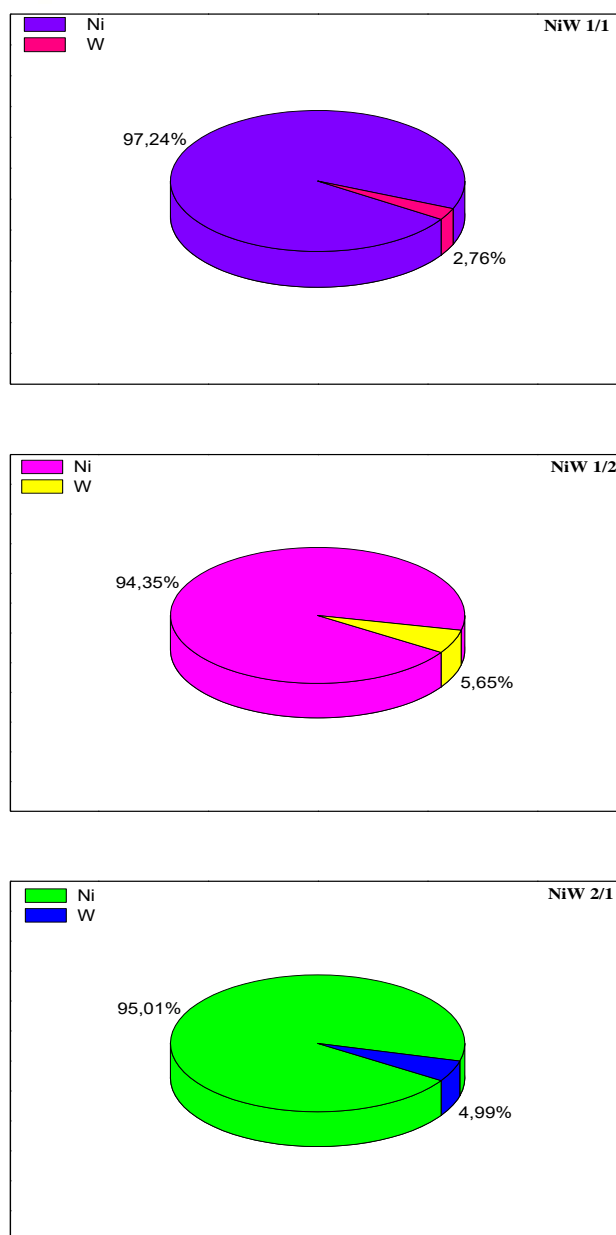
Pour l'alliage Ni-W la présence des fortes contraintes des surfaces relative ou microfissures est très fréquentes pour tous le film de ce type d'alliage, même observation à été montré par Mizushima et al [11], qui ont attribué probablement à la relaxation d'une résistance à la tension interne dans le dépôt du à la dissolution de l'hydrogène lors de l'électrodéposition du Ni, qui provoque des fissures dans la direction de l'épaisseur de la couche. Autre étude réalisé par Mizushima et al [12], qui ont montré, que l'origine des fissures dans le dépôt Ni-W est due aux coefficients d'expansion thermique de Cu, Ni et de l'alliage Ni-W. Cette différence entre le substrat de Cu et les éléments Ni-W déposés a pour conséquence sur la formation de dépôt, où les grains peuvent être liés à la formation des bulles d'hydrogène au cours de la déposition.



**Figure III.5 :** Images morphologique obtenu par MEB de l'alliage Ni-W obtenu sur une surface de cuivre a différentes concentration de W dans le bain Ni-W ([1/1], [1/2] et [2/1]) et à différentes densités de courant :  $i = -100 \text{ mA/cm}^2$  (a, c et e) et  $i = -150 \text{ mA/cm}^2$  (b, d et f).

### III.4.2 Analyse élémentaire par XRF

L'analyse par spectrométrie de fluorescence X (XRF) mesure le pourcentage massique de tungstène dans les dépôts de Ni-W à -100 et -150 mA/cm<sup>2</sup> à différents rapports de concentration des éléments Ni et W ([1/1], [1/2] et [2/1]). La **Figure III.6** montre la teneur en W dans les alliages Ni-W en fonction du rapport de concentration et de courant appliqué. Comme on peut le constater, la teneur en tungstène est présente au minimum à Ni-W [1/1] où le pourcentage de W = 3% et le pourcentage Ni = 97%.



**Figure III.6 :** Pourcentage massique relativistes de la spectrométrie de fluorescence X de l'alliage Ni-W à -150 mA/cm<sup>2</sup> à différents rapports de concentration de Ni/W: [1/1], [1/2] et [2/1].

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) a été utilisée pour mesurer le pourcentage de tungstène dans les dépôts de Ni-W. Le **Tableau III.2** montre la teneur en W dans les alliages Ni-W en fonction de la densité du courant appliqué. Comme on peut le constater, le contenu de W dans le dépôt augmente avec l'augmentation de la densité du courant  $i$  appliqué, jusqu'à ce qu'il atteigne un maximum de 6 % (5.22 % en poids) à  $-150 \text{ mA/cm}^2$  pour le dépôt élaboré du rapport de concentration de Ni-W [2/1]. À potentiel  $-100 \text{ mA/cm}^2$  le contenu de W dans le dépôt diminue. Un comportement similaire a été observé par Elias *et al* [13], pour les alliages Ni-W déposés sous régime galvanostatique. Il est bien établi que le citrate, en tant que ligand, forme plusieurs ions complexes avec le nickel. Dans un bain de citrate à pH faible ( $\text{pH} \leq 3$ ), la solution contient principalement des espèces de  $\text{NiCitH}$  en plus des ions libres de nickel. Lorsque le pH du bain augmente, les complexes sont progressivement déprotonés et les ions libres de nickel se disparaissent [14].

**Tableau III.2 :** La teneur en tungstène pour l'alliage Ni-W déposé à différents valeurs de la densité du courant appliqué et à différents rapport de concentration de Ni et W

Bain Ni/W	$i$ (mA/Cm <sup>2</sup> )	Composition de l'alliage
[1/1]	-100	Ni <sub>99</sub> -W <sub>01</sub>
	-150	Ni <sub>97</sub> -W <sub>03</sub>
[1/2]	-100	Ni <sub>95</sub> -W <sub>05</sub>
	-150	Ni <sub>94</sub> -W <sub>06</sub>
[2/1]	-100	Ni <sub>96</sub> -W <sub>04</sub>
	-150	Ni <sub>95</sub> -W <sub>05</sub>

**Références Bibliographiques**

- [1] M. Pushpavanam, K. Balakrishnan, *J Appl Electrochem*, 26 (1996) 1065.
- [2] J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan, W: *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, New York (1993) 833.
- [3] SG. Real, MR. Barbosa, JR. Vilche, AJ. Arvia, *J Electrochem Soc*, 137 (1990) 1696.
- [4] V. Schroder, B. Emonts, H. Janssen, HP. Schulze, *Chemical Engineering &Technology*, 27 (2004) 847.
- [5] N. Eliaz, TM. Sridhar, E. Gileadi, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 2893.
- [6] M. Obradovic, J. Stevanovic, A. Despic, R. Stevanovic, J. Stoch, *J. Serb. Chem. Soc*, 66 (2001) 899.
- [7] E. Chassing, *J. Electrochem. Soc*, 148 (2002) 690.
- [8] Hui et al. *Surface Coating Technology*, 68/69 (1994) 546.
- [9] F.E. Lubovsky, *Amorphous Metallic Alloys*, Butherworths Publishers, Ontario (1983).
- [10] I. Mizushima, P.T. Tang, H.N. Hansen, MAJ. Somers, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 888.
- [11] I. O Mizushima et al, *Electrochimica Acta*, 51(2005) 888.
- [12] I.O Mizushima et al, *Electrochimica Acta*, 51(2006) 6128.
- [13] L. Elias, K. Scott, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24 (2015) 4182.
- [14] S. Rode, C. Henninot, M. Matlosz, *Complexation Chemistry in Nickel and Copper-Nickel Alloy Plating from Citrate Baths. Journal of The Electrochemical Society*, 152 (2005) 248.



*Conclusion*

*générale*



### ***Conclusion générale***

Dans le travail de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à la formation électrochimique de films de l'alliage Ni-W sur un substrat de cuivre. Nous avons tenté de relier les paramètres de l'électrodéposition aux processus de corrosion, à la morphologie de surface et la composition de ces alliages.

Les résultats issus de l'utilisation de la voltamétrie cyclique, de la polarisation potentiodynamique et de l'impédance électrochimique sont en concordance les uns avec les autres.

Le changement du rapport Ni/W dans l'électrolyte a permis d'observer des modifications dans les courbes voltampérométrique selon concentration de Ni et W. Les courbes de polarisations de Tafel des alliages Ni-W élaborées à partir du rapport de concentration de Ni-W [1/1] et Ni-W [1/2] élaboré à  $-150 \text{ mA/cm}^2$  sur Cu ont une protection anodique par rapport à l'acier. Par contre l'alliage élaboré du rapport de concentration Ni-W [2/1] à  $-150 \text{ mA/cm}^2$  sur Cu, il a une protection cathodique par rapport à l'acier. Il en ressort que l'alliage Ni-W [1/1], était plus résistant à la corrosion par rapport à l'acier et que les autres alliages. En outre, la densité de courant de corrosion de l'alliage Ni-W [1/2] était faible par rapport l'acier et les autres alliages.

Les mesures effectuées par SIE à montrés que l'impédance mesurée au courant appliqué et aussi au rapport de concentration de Ni/W correspond à l'impédance de la couche formé sur le substrat de Cu. Cette impédance se caractérise par une boucle capacitive à haute fréquence (HF) suivie d'une droite à basse fréquence (BF) pour les deux rapports de concentration [1/2] et [2/1]. L'impédance électrochimique à indiquant que la résistance à la corrosion en milieu NaCl de l'alliage Ni-W augmente au fur et à mesure que la teneur en W augmente.

L'étude morphologique à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis d'effectuer des analyses qualitatives et quantitatives. Les dépôts obtenus étaient compacts et couvraient presque uniformément toute la surface du substrat. Celles-ci ont montré une bonne corrélation avec les résultats électrochimiques et révélé la présence de microfissures typiques pour ce type des alliages Ni-W élaboré à des conditions ou le courant égal  $-150 \text{ mA/cm}^2$  et le rapport de concentration de Ni sur W est [2/1].

L'analyse élémentaire par XRF à montrer un alliage Ni-W riche en Ni pour les dépôts élaborés en fonction du courant appliqué et du rapport de concentration de Ni sur W. La

## *Conclusion générale*

---

teneur en tungstène est présente au minimum à Ni-W [1/1] où le pourcentage de W = 3 % et le pourcentage de Ni = 97 %.





## Résumé

Nous avons étudié dans ce travail le revêtement d'alliage nickel-tungstène (Ni-W) a sur le substrat de cuivre par voie électrochimique. Les expériences se sont concentrées sur l'élucidation de l'effet de la concentration en W et des conditions de fonctionnement sur les performances de corrosion du revêtement d'alliage Ni-W obtenu. Le comportement à la corrosion des revêtements a été étudié par un test de polarisation potentiodynamique (Tafel) et d'impédance électrochimique (SIE). Des données expérimentales telles que la densité de courant de corrosion et la résistance de polarisation ont indiqué que les conditions de fonctionnement utilisées pendant la galvanoplastie avaient des effets significatifs sur les paramètres de corrosion du revêtement d'alliage Ni-W. Les résultats ont montré que la résistance à la corrosion la plus élevée a été obtenue pour le revêtement avec 5.22 % en poids de tungstène qui a été préparé à la densité de courant de -150 mA/cm<sup>2</sup>. L'augmentation de la résistance à la corrosion à la densité de courant optimale a été attribuée aux interférences plus faibles de la réaction de dégagement d'hydrogène. Des techniques de microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie par fluorescence X (XRF) ont été utilisées pour caractériser la morphologie et l'analyse élémentaire des couches l'alliage Ni-W électrodéposé sur Cu avec les meilleurs paramètres anti-corrosion.

**Mots clés :** Corrosion, électrodéposition, Ni-W, Tafel, MEB et XRF.

## Abstract

In this work, we have studied the coating of nickel-tungsten (Ni-W) a alloy on the copper substrate by electrochemical means. The experiments focused on elucidating the effect of W concentration and operating conditions on the corrosion performance of the resulting Ni-W alloy coating. The corrosion behavior of the coatings was studied by a potentiodynamic polarization test (Tafel) and electrochemical impedance (EIS). Experimental data such as corrosion current density and polarization resistance indicated that the operating conditions used during electroplating had significant effects on the corrosion parameters of the Ni-W alloy coating. The results showed that the highest corrosion resistance was obtained for the coating with 5.22 wt% tungsten which was prepared at the current density of -150 mA / cm<sup>2</sup>. The increase in corrosion resistance at the optimum current density has been attributed to the lower interferences of the hydrogen evolution reaction. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray fluorescence spectrometry (XRF) techniques were used to characterize the morphology and elemental analysis of the layers of the Ni-W alloy electrodeposited on Cu with the best anti-corrosion parameters.

**Keywords :** Corrosion, electroplating, Ni-W, Tafel, MEB and XRF.

## المخلص

في هذا العمل ، درسنا طلاء سبيكة من النيكل-التنجستن (Ni-W) على الركيزة النحاسية بالوسائل الكهروكيميائية. ركزت التجارب على توضيح تأثير تركيز W وظروف التشغيل على أداء التآكل لطلاء سبيكة Ni-W الناتج. تمت دراسة سلوك التآكل في الطلاءات عن طريق اختبار الاستقطاب الديناميكي (Tafe) و المقاومة الكهروكيميائية (EIS). أشارت البيانات التجريبية مثل كثافة تيار التآكل ومقاومة الاستقطاب إلى أن ظروف التشغيل المستخدمة أثناء الطلاء الكهربائي لها تأثير كبير على معاملات التآكل لطلاء سبيكة-Ni W. أظهرت النتائج أنه تم الحصول على أعلى مقاومة للتآكل للطلاء بنسبة 5.22٪ بالوزن من التنجستن الذي تم تحضيره بالكثافة الحالية البالغة -150 (ma/ cm2). تُعزى الزيادة في مقاومة التآكل عند الكثافة الحالية المثلى إلى التداخلات المنخفضة لتفاعل تطور الهيدروجين. تم استخدام تقنيات المسح المجهر الإلكتروني (SEM) وطيف التآلق بالأشعة السينية (XRF) لتوصيف التشكل والتحليل الأولي لطبقات سبيكة Ni-W التي تم ترسيبها كهربائياً على النحاس مع أفضل معايير مقاومة التآكل.

**الكلمات المفتاحية :** التآكل ، الطلاء الكهربائي ، النيكل ، التافل ، MEB وXRF