

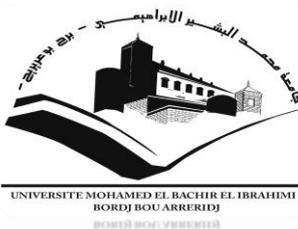
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

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

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



Mémoire de fin d'étude

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

Filière : Chimie
Option : Chimie analytique

THÈME :

**Effet de la concentration de source de phosphore
sur les propriétés des revêtement de Co-P et Ni-P**

Préparé par : Randa BENDJEDDOU

Soutenu le : **12/10/2020**

Devant le jury :

Président :	Amel Hamma	MCB	Univ-Bordj Bou Arreridj
Rapporteur 1 :	Yazid MESSAOUDI	MCB	Univ-Bordj Bou Arreridj
Rapporteur 2 :	Mohamed Redha KHELLADI	MCA	Univ-Bordj Bou Arreridj
Examineur :	Imene Chikouche	MCA	Univ-Bordj Bou Arreridj

Année Universitaire 2019-2020

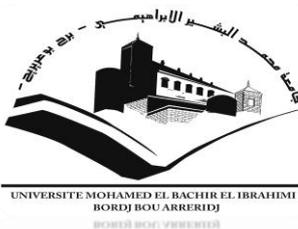
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

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

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



Mémoire de fin d'étude

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

Filière : Chimie
Option : Chimie analytique

THÈME :

**Effet de la concentration de source de phosphore
sur les propriétés des revêtement de Co-P et Ni-P**

Préparé par : Randa BENDJEDDOU

Soutenu le : **12/10/2020**

Devant le jury :

Président :	Amel Hamma	MCB	Univ-Bordj Bou Arreridj
Rapporteur 1 :	Yazid MESSAOUDI	MCB	Univ-Bordj Bou Arreridj
Rapporteur 2 :	Mohamed Redha KHELLADI	MCA	Univ-Bordj Bou Arreridj
Examineur :	Imene Chikouche	MCA	Univ-Bordj Bou Arreridj

Année Universitaire 2019-2020

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer mes sincères remerciements avec une profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à sa réalisation.

*Je tiens en premier lieu remercier notre Dieu **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné le pouvoir, le courage et la patience à l'élaboration de ce modeste travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements et ma gratitude à mon encadreur **Y. Messaoudi** pour avoir accepté de diriger mon travail, ses conseils et ses remarques si pertinents m'ont guidé dans l'élaboration de ce travail.*

*Je remercie particulièrement **M.R. Khelladi** le co-encadreur de mon mémoire pour tous ces efforts fournis qui m'a apporté son aide et qui a contribué à la réalisation de ce mémoire.*

Je tiens à remercier les membres du jury qui m'ont fait le grand honneur de juger mon travail.

Je souhaite également remercier nos enseignants qui ont participé à notre formation, qui nous ont donné les bases de la science et qui nous ont suivi par leurs valeureux conseils.

A tous Merci Beaucoup.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

Ma mère la lumière de ma vie,

Qui a ouvert pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ces précieux conseils, pour toute son assistance et sa patience dans ma vie, recois à travers ce travail aussi Modest soit-il, l'expression de mes sentiments de mon éternelle gratitude.

Mon cher père,

*Qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privation pour m'aider à avancer dans la vie,
Merci pour les valeurs nobles ; l'éducation et le soutien permanent venue de toi.*

Mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

Mes chères frères

Toutes mes amies

A tous ce qui mon apporté leurs aides dans la réalisation de ce mémoire.

Randa BENDJEDDOU

Table des matières

Table des matières

Liste des Figures.....	I
Liste des Tableaux.....	III
Introduction.....	01
<i>Chapitre I : Synthèse bibliographique</i>	
I.1 Définition de la tribologie.....	04
I.2 Le système tribologique.....	04
I.3 Phénomènes observables d'un contact.....	05
I.3.1 Le frottement.....	06
I.3.2 L'usure.....	08
I.3.3 Les phénomènes thermiques.....	08
I.4 La lutte contre l'usure.....	08
I.4.1 La lubrification.....	09
I.4.2 Traitement des surfaces.....	09
I.4.3 Revêtement des surfaces.....	09
I.5 Propriétés des revêtements Ni-P et Co-P.....	10
I.5.1 Propriété structurale.....	10
I.5.2 Propriété magnétique.....	10
I.5.3 Propriété mécanique.....	11
I.6 L'électrodéposition.....	12
Références	14
<i>Chapitre II : Dispositifs et méthodes expérimentales</i>	
II.1 Dispositifs expérimentaux.....	17
II.1.1 Cellule électrochimique.....	17

Table des matières

II.1.2	Bain d'électrodéposition.....	17
II.1.3	Préparation des substrats.....	18
II.1.4	Appareillage et montage électrochimique.....	19
II.2	Méthodes expérimentales.....	20
II.2.1	Méthodes électrochimiques.....	20
II.2.1.1	Voltampérométrie cyclique (VC).....	20
II.2.1.2	Courbe de polarisation potentiodynamique (courbe de Tafel)	22
a)	Droites de Tafel.....	22
b)	Méthode de la résistance de polarisation (dite de Stern et Geary)	24
II.2.2	Méthodes de caractérisations.....	24
II.2.2.1	Caractérisation morphologique par.....	24
a)	Microscope à force atomique (AFM).....	24
b)	Microscope électronique à balayage (MEB).....	26
II.2.2.2	Analyse élémentaire par spectroscopie de Fluorescence X (XRF).....	27
II.2.2.3	Caractérisation structural par diffraction des rayons x (DRX).....	28
	Références	30

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

III.1	Etude électrochimique par voltamétrie cyclique.....	32
III.2	Analyse élémentaire par fluorescence à rayons X	34
III.3	Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscope à force atomique (AFM).....	35
a)	Analyse par microscope à force atomique (AFM)	35
b)	Analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....	37
III.4	Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX).....	39
III.5	Détermination de la résistance à la corrosion par les courbes de Tafel.....	41

Table des matières

Références45

Conclusion.....46



Liste des Figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1 : Schéma d'un tribosystème.....	05
Figure I.2 : Synoptique général d'un système tribologique	05
Figure I.3 : Schéma d'un contact en glissement	06
Figure I.4 : Influence de la teneur en phosphore du dépôt sur la dureté	12
Figure I.5 : Représentation schématique d'une cellule de dépôt	13

Chapitre II : Dispositifs et méthodes expérimentales

Figure II.1 : Schéma du système utilisé pour l'étude électrochimique	20
Figure II.2 : Voltampérogramme cyclique d'un couple red/ox	21
Figure II.3 : Courbe $\log I = f(E)$ et droites de Tafel	24
Figure II.4 : Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM.....	25
Figure II.5 : Schéma du principe de fonctionnement d'un MEB	27
Figure II.6 : Principe de la spectroscopie de fluorescence X	28
Figure II.7 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	28
Figure II.8 : Schéma représentent le principe de la diffraction des rayons X par le plan réticulaire d'indice h,k et l... ..	29

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

Figure III.1 : Voltampérométrie cyclique pour l'électrodéposition de : a) Ni et Ni-P, b) Co et Co-P, vitesse de balayage 20 mV/s	33
Figure III.2 : Images AFM 2D d'alliages de Ni-P et de Co-P électrodéposés à différentes concentrations de phosphore.....	36

Liste des Figures

Figure III.3 : Images MEB d'alliages Ni-P et Co-P électrodéposés à différentes concentrations de phosphore	38
Figure III.4 : Diagramme de rayons X du nickel-phosphore nanocristallin a) et du cobalt-phosphore b) électrodéposés à différentes concentrations de phosphore	40
Figure III.5 : Courbes de polarisation des revêtements Ni-P et Co-P dans la solution NaCl à 3,5 % en poids après une immersion de 4 heures	43

Liste des Tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1 : Paramètres du frottement.....07

Chapitre II : Dispositifs et méthodes expérimentales

Tableau II.1 : Conditions d'électrodéposition des échantillons.....18

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

Tableau III.1 : Analyse par fluorescence X des alliages de Ni-P et de Co-P déposés par électrolyse à -1,2 V par rapport à l'Ag/AgCl.....34

Tableaux III.2 : Taille des cristallites, paramètres du réseau et paramètres de corrosion des revêtements de Ni-P et de Co-P.....44

Introduction

Introduction

L'étude du contact entre deux corps en mouvement met en évidence des phénomènes de frottement et d'usure, qu'il s'agisse d'un contact sec ou lubrifié. Leur degré d'influence dépend des qualités intrinsèques des matériaux, des états de surface ainsi que des lubrifiants. Ces phénomènes s'inscrivent dans une science qui porte le nom de la tribologie. Celle-ci est tout d'abord passée de l'analyse des massifs (ou volume des matériaux, Bowden 1964) à l'analyse des surfaces par Buckeley 1981, puis à celle de la dynamique des interfaces introduite par Godet 1984. Plusieurs notions ont été introduites, par la suite, pour une meilleure compréhension des mécanismes de frottement et de l'usure (Godet 1984, Berthier 1988). On peut citer la notion du contact à trois corps qui s'articule autour des concepts du circuit tribologique et des mécanismes d'accommodation de vitesse [1].

Ces phénomènes impactent notamment les industries des secteurs de l'aéronautique et du spatial, qui cherchent donc à améliorer la résistance aux frottements et à l'usure des pièces métalliques (aluminium, titane) afin d'augmenter la longévité et la fiabilité. En plus de ces contraintes, les pièces doivent le plus souvent résister à diverses autres sollicitations mécaniques, de corrosion ou même en température [2].

Les différents auteurs s'accordent sur le fait que la réduction de l'usure repose sur un choix judicieux des matériaux, sur une forme de pièce minimisant les contraintes et sur un contrôle adéquat de l'environnement. Cependant, il est difficile de trouver un matériau qui répond à toutes les exigences d'une application donnée et possédant une bonne résistance à l'usure [1]. Dans ce contexte, nombre de traitements de surface ont alors été développés, afin de pallier à ces problèmes en conférant des améliorations ou de nouvelles propriétés à la surface des matériaux. La mise en place de ces revêtements est, d'un point de vue économique, plus avantageux qu'un changement de matériau et, d'un point de vue technique, plus aisé à mettre en œuvre [2]. Parmi ces revêtements, nous sommes intéressés aux revêtements d'alliages Ni-P et Co-P en raison de leurs propriétés mécaniques, tribologiques élevées : une dureté très élevée (supérieure à 640 HV) [3], une excellente résistance à la corrosion et à l'usure [4,5].

L'emploi des couches minces à l'échelle industrielle nécessite un procédé d'élaboration économiquement intéressant. De ce fait nous avons retenu la voie électrochimique pour l'élaboration du couches minces Ni-P et Co-P. En effet, l'électrodéposition possède plusieurs avantages : la technique est polyvalente, simple, pas de contamination de l'environnement, pas besoin d'installation de vide, faible gaspillage de matériaux, facilité de production de dispositifs

de grande surface, croissance à basse température et possibilité de contrôler l'épaisseur et la morphologie de film en ajustant facilement les paramètres électriques ainsi que la composition de la solution électrolytique [6-8].

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la concentration de source P sur les propriétés des dépôts électrolytiques de Ni-P et Co-P.

Ce manuscrit est subdivisé comme suit :

Le premier chapitre consiste en vaste synthèse bibliographique sur la tribologie dans laquelle sont d'abord rappelés les notions fondamentales concernant les contacts mécaniques, suivie par la présentation de quelques propriétés des revêtements Ni-P et Co-P ;

Le deuxième chapitre a été consacré essentiellement aux différentes techniques utilisées dans le cadre de ce travail pour l'élaboration et la synthèse des différents dépôts. Aussi tout au long de ce chapitre, les méthodes d'analyse et techniques de caractérisation morphologique, élémentaire et structurale ont été présentées ;

Le troisième chapitre est donc consacré à l'interprétation et à la discussion de l'ensemble des résultats obtenus ;

Une conclusion générale clôt ce mémoire en faisant ressortir les principaux résultats obtenus.

Références

- [1] S. Senhadji, Thèse de Doctorat « *Etude expérimentale du comportement au frottement et à l'usure en contact plan du laiton et du bronze en milieu lubrifié* », Université d'Orane, (2018).
- [2] J. Escobar, Thèse de Doctorat « *Elaboration et caractérisations de films anodiques composites lubrifiants à base de PTFE sur substrat d'aluminium* », Université de Toulouse, (2013).
- [3] D.H. Jeong, U. Erb, K.T. Aust, G. Palumbo, *Scr.Mater.*48 (2003) 1067.
- [4] C. Ma, S.C. Wang, L.P. Wang, F.C. Walsh, R.J.K. Wood, *Surf. Coatings Technol.*235 (2013) 495.
- [5] D. Seifzadeh, A. Rahimzadeh Hollagh, *J. Mater. Eng. Perform.*23 (2014) 4109.
- [6] S. Thanikaikarasan, T. Makaligam, K. Sundaram, A. Kathalingam, Y.D. Kim, *Vaccum* (2009) (in press).
- [7] K.S. Lew, M. Raja, S. Thanikaikarasan, T. Kim, Y.D. Kim, T. Mahalingam, *Mater.chem.Phys.*112 (2008) 249.
- [8] R.C. da Silva, E.M.dos Santos, M.L. Sartorelli, J.P. Sinnecker, A. Gundel, R.L. Sommer, A.A. Pasa, *J. Magn.Magn. Mater.*1460 (2004) 272.

Chapitre I
Synthèse bibliographique

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique regroupant des notions de base, nécessaires à l'appropriation du sujet dans son contexte. Nous présenterons en premier lieu un bref rappel sur la tribologie, le système tribologique. Nous avons abordés ensuite, les différents phénomènes qui se produisent lors d'un contact et les notions de la lutte contre l'usure dans lequel nous avons présenté les techniques utilisées pour la contrer de ce dernier. Dans la seconde partie sera également consacrée à la présentation de certaines propriétés des revêtements Ni-P et Co-P tels que les propriétés structurales, magnétiques et mécaniques.

I.1 Définition de la tribologie

Venant du grec « τριβειν » (frotter) et « λογος » (sujet d'étude) [1], c'est la science qui étudie les phénomènes susceptibles de se produire lorsque deux surfaces en contact sont animés de mouvements relatifs. Elle recouvre, tous les domaines du frottement, de l'usure et de la lubrification. Afin de mieux comprendre, il convient donc de préciser la signification de ces différents termes. Le frottement est la cause de l'usure et de la perte d'énergie. L'usure est la cause de la perte de matière et des performances mécaniques du système. La lubrification consiste à minimiser le frottement des solides en contact (la séparation des solides par un troisième corps qui peut être liquide ou solide) et à tenter de prévenir leur endommagement [2].

Cette science est reconnue par son caractère pluridisciplinaire requérant de bonnes connaissances générales des propriétés physico-chimiques, de la mécanique et des sciences des matériaux en général [1].

I.2 Le système tribologique

Un système tribologique ou tribosystème (Figure I.1) se définit comme un système mécanique, composé par:

- ✓ Deux premiers corps antagonistes (A, B) en mouvement relatif qui interviennent dans le contact par leur géométrie et leurs propriétés physico-chimiques ;
- ✓ Le milieu interfacial (I), dit troisième corps, constitue le volume de la matière qui sépare les deux corps en mouvement. Son rôle principal est de transmettre la charge appliquée au contact, de participer à l'accommodation des vitesses des premiers corps et de séparer les corps en contact en réduisant leur interaction. Il peut être introduit dans le contact par entraînement cinématique (lubrifiants solides ou liquides) ou par formation in situ (particules détachées) ;

- ✓ Le milieu ambiant (E) qui constitue le milieu des échanges du contact avec l'extérieur. Cet environnement joue un rôle déterminant suite aux interactions qui peuvent exister en fonction de sa composition, sa température [3].

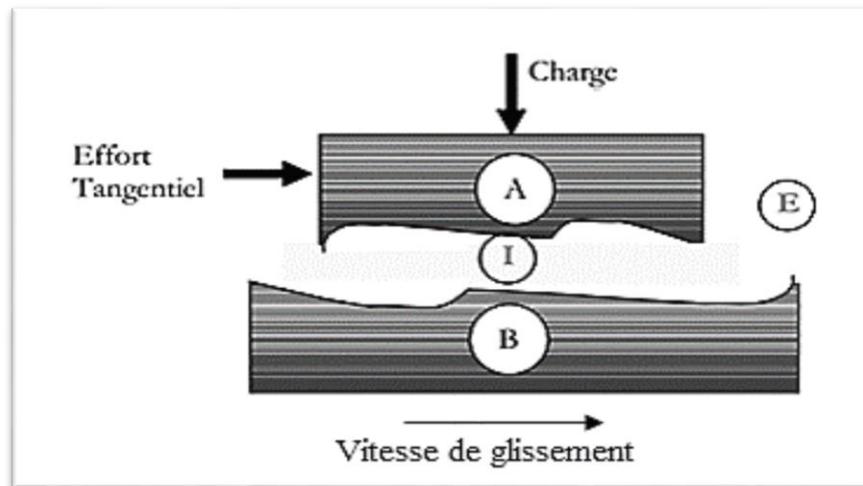


Figure I.1 : Schéma d'un tribosystème [3].

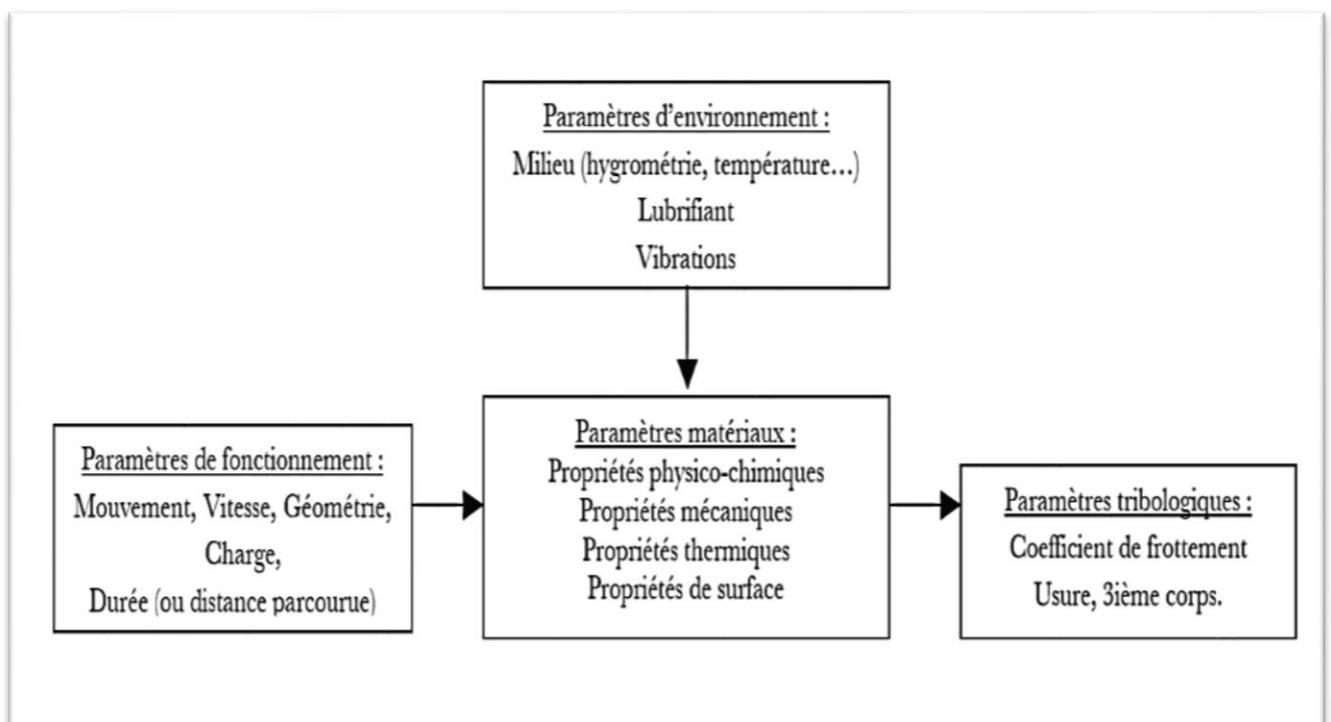


Figure I.2 : Synoptique général d'un système tribologique [4].

I.3 Phénomènes observables d'un contact

Un certain nombre de phénomènes physiques peut se manifester lors du fonctionnement d'un système tribologique. Les plus évidents sont : le frottement, l'usure et les phénomènes

thermiques. L'étude de ces phénomènes a été entamée par plusieurs auteurs Vernotte, Archard, Bowden, Tabor, Jaeger, Kragelski durant la première moitié du XXe siècle, et qui est poursuivie à l'heure actuelle par de nombreuses équipes scientifiques [3].

I.3.1 Le frottement

Le frottement peut être défini comme la résistance tangentielle à l'interface commune entre deux corps lorsque, sous l'action d'une force externe, un corps se déplace ou tend à se déplacer relativement à la surface de l'autre [5].

Le frottement est aussi défini comme la résistance au mouvement qui existe lorsqu'un objet solide est déplacé tangentiellement par rapport à la surface d'un autre qu'il touche, ou lorsque l'on essaie de provoquer un autre déplacement [5]. Nous nous limiterons ici au cas du frottement de glissement. Donc pour déplacer un objet par glissement sur la surface d'un solide, il est nécessaire d'appliquer une force tangentielle à la surface de contact dont l'intensité est suffisante pour vaincre la force de frottement. En général, la force tangentielle initiale nécessaire pour commencer à faire glisser l'objet est supérieure à celle qu'il faut appliquer ensuite pour poursuivre le mouvement de glissement [2].

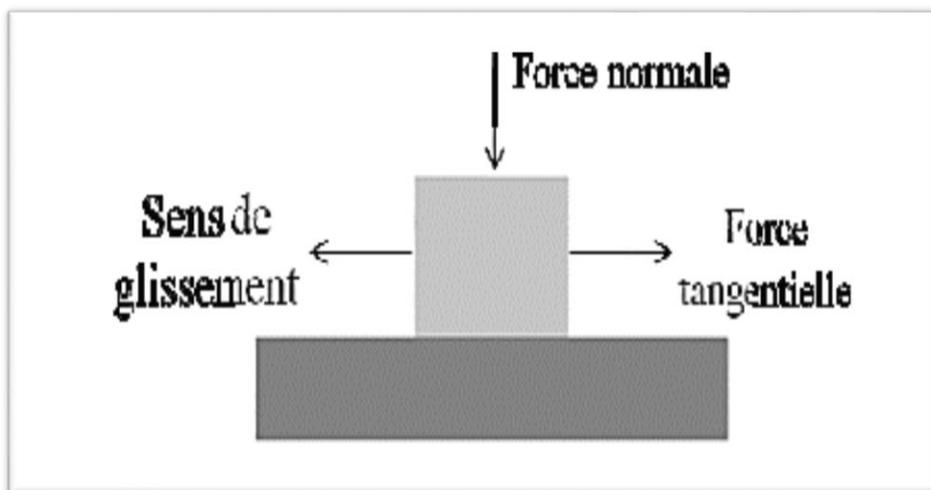


Figure I.3 : Schéma d'un contact en glissement [2].

Il existe deux types de frottements [2]:

Le frottement statique : dans ce cas les surfaces en contact sont initialement immobiles et ne glissent pas encore l'une sur l'autre. Par exemple, un objet posé sur une surface plane commence à se déplacer par gravité lorsque celle-ci est progressivement inclinée jusqu'à un angle θ . Le coefficient de frottement statique μ_s peut alors être défini par la tangente de l'angle θ :

$$\mu_s = \tan \theta. \quad (\text{I.1})$$

Le frottement dynamique (figure I.3) : dans ce cas les surfaces en contact sont en mouvement et glissent déjà l'une sur l'autre. Le coefficient de frottement dynamique μ est défini par le rapport entre la force tangentielle F_T , et la force normal F_N :

$$\mu = F_T / F_N \quad (\text{I.2})$$

Suivant cette loi connue sous le nom de loi d'Amontons-Coulomb, le coefficient de frottement μ est indépendant de la surface apparente commune aux deux solides en contact.

Le frottement entre les deux surfaces dépend de nombreux paramètres, intrinsèques ou extrinsèques, évoqués ci-dessous [6].

✓ **Paramètres intrinsèques**

D'une part, il y a les propriétés (mécaniques, physicochimiques et topographiques) des matériaux en contact qui vont influencer le frottement.

✓ **Paramètres extrinsèques**

D'autre part, le coefficient de frottement entre deux matériaux peut également dépendre des paramètres extérieurs liés aux conditions expérimentales (fonctionnement et environnement) du test tribologique.

Tableau I.1 : Paramètres du frottement [6].

Paramètres du frottement	
Paramètres intrinsèques	Paramètres extrinsèques
<ul style="list-style-type: none"> - la dureté ; - les modules de Young ; - la limite d'élasticité ; - la résistance limite à la rupture ; - les contraintes résiduelles ; - la réactivité des surfaces (réactions chimiques, adsorptions de molécules) - La rugosité. 	<ul style="list-style-type: none"> - température ; - taux d'humidité ; - la vitesse de glissement ; - pression de contact.

Le frottement a une importance pratique évidente, il est à l'origine des phénomènes d'usure décrit par la suite.

I.3.2 L'usure

D'une manière générale, on appelle usure la détérioration d'une surface solide, généralement par enlèvement progressif de matière, provoqué par son mouvement relatif contre une autre matière [7].

L'usure est aussi défini comme un ensemble complexe de phénomènes, amenant une émission de débris avec perte de masse, de côtes, de forme, et s'accompagnant de transformations physiques et chimiques des surfaces [8].

L'usure est généralement combattue à cause de ses effets négatifs, mais elle présente aussi des aspects favorables. L'affûtage d'un outil, la finition d'une surface par rectification, l'écriture de la craie sur le tableau ou du crayon sur le papier sont des exemples d'usures abrasives utiles [4].

I.3.3 Les phénomènes thermiques

L'échauffement des surfaces de contact, généré par le frottement, présente 95 % des pertes énergétiques [9]. La température de surface contribue aux phénomènes chimiques, thermodynamiques et rhéologiques, qui se manifestent dans le contact et jouent un rôle important dans le comportement tribologique des matériaux [10,11]. Cette température englobe la température ambiante, l'échauffement moyen général et l'échauffement local instantané et elle se dissipe dans le milieu environnant et dans chacun des deux solides.

Dans certain cas extrêmes de frottement, la température de l'interface peut atteindre des valeurs très élevée, pouvant conduire à des transformations des phases dans la zone adjacente à la surface de contact [12].

I.4 La lutte contre l'usure

La réduction de l'usure, dégradation surfacique souvent associée à une perte de matière non contrôlée (contrairement aux processus d'usinage ou polissage par exemple) est un enjeu clé dans le contexte actuel et la réduction des pertes énergétique est une préoccupation majeure. Par exemple, le remplacement de pièces mécaniques usées entraîne de nouvelles fabrications, de la maintenance donc des dépenses énergétiques supplémentaires et des pertes économiques. Augmenter la fiabilité donc la durée de vie des mécanismes permet alors de limiter ces

remplacements et aussi de garantir la sécurité des systèmes en réduisant les risques de rupture catastrophique par exemple. A ce titre, la lubrification, les traitements et les revêtements des surfaces ont un rôle de premier plan qui est aujourd'hui unanimement reconnu [13].

I.4.1 La lubrification

La lubrification consiste à interposer un film lubrifiant entre les surfaces frottantes d'un mécanisme pour faciliter le fonctionnement. Le principal objectif de la lubrification est de réduire les frottements qui se manifestent lors d'un déplacement relatif de deux surfaces en contact, de façon à limiter les pertes d'énergie, les élévations de température et par conséquent de limiter l'usure. Elle s'appuie à la fois sur de nombreux domaines tels que la mécanique des fluides, la mécanique des milieux déformables, la thermique, la thermochimie, etc [3].

Les lubrifiants peuvent être classés soit en fonction de leur origine (animale, végétale, minérale ou synthétique) soit en fonction de leur aspect (liquide, pâteux ou solide) [13].

I.4.2 Traitement des surfaces

Les traitements de surface sont des procédés mécaniques, chimiques, électrochimiques ou physiques qui ont pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux afin de l'adapter à des conditions d'utilisation données. Ils rendent possible l'utilisation des matériaux traditionnels dans la plupart des technologies de pointe : les alliages d'aluminium dans la construction aéronautique, par exemple. Les traitements de surface jouent un rôle éminent dans le domaine de la tribologie.

I.4.3 Revêtement des surfaces

Le revêtement des matériaux massifs par une couche adaptée est un moyen capital utilisé ces dernières années dans de nombreux domaines comme l'aéronautique, l'automobile, l'usinage ou bien le secteur médical. Des couches adaptées améliorent sensiblement la tenue en service et la durée de vie des matériaux soumis à des sollicitations extérieures sévères. Lorsque le film a une bonne adhérence au matériau support, il peut lui apporter des nouvelles propriétés en surface comme une amélioration du comportement en frottement ainsi qu'une bonne résistance à l'usure [14]. Parmi ces revêtements nous nous intéressons aux revêtements Ni-P et Co-P en raison de leurs propriétés mécaniques et tribologiques.

I.5 Propriété des revêtements Ni-P et Co-P

I.5.1 Propriété structurale

Les revêtements Ni-P et Co-P sont des alliages dont les propriétés dépendent fortement de la quantité de phosphore, car c'est elle qui conditionne les propriétés mécaniques telles que : la dureté, la rigidité, la résistance à l'usure, le coefficient de frottement. La composition la plus employée dans l'industrie est comprise entre 7 % et 10 % de phosphore [15]. Les alliages de Ni-P élaborés chimiquement sont hors équilibre. Le phosphore co-déposé modifie le mécanisme de cristallisation : la sursaturation du réseau de nickel par le phosphore permet l'inhibition de la croissance des cristallites de nickel dont la taille diminue jusqu'à amorphisation complète de la solution solide. Les caractéristiques structurales de ces solutions solides sont étroitement liées à leur teneur en phosphore.[16-18].

Ces auteurs définissent trois domaines de composition correspondant à trois états structuraux différents :

- ✓ de 0 à 9 % at. P, le dépôt obtenu est cristallisé. Les analyses radiocristallographiques et les observations par microscopie électronique montrent la présence de nickel cristallisé dans le système cubique à faces centrées.
- ✓ de 9 à 17 % at. P, la matrice Ni-P est microcristalline. Les clichés de diffraction de rayons X, de même que les observations MET, montrent un affinement structural important.
- ✓ de 17 à 22 % at. P, la solution solide de nickel sursaturée en phosphore est amorphe.

D'après Wang, la transition entre un domaine de composition où l'alliage est cristallisé à un domaine où il est amorphe passe par un domaine intermédiaire où la proportion volumique de la phase intercristalline augmente par rapport à la phase cristalline [19].

I.5.2 Propriété magnétique

Ces dernières années, les ferromagnétiques minces films ont retenu l'attention, en raison de leurs applications possibles dans les supports d'enregistrement magnétique numérique à ultra-haute densité, les systèmes micro-électromécaniques (MEMS), les ordinateurs à grande vitesse, comme les têtes de lecture et d'enregistrement [20-24]. En particulier, les alliages de cobalt-phosphore Co-P sont très intéressants en raison de leurs propriétés magnétiques douces et dures [25-27]. Les alliages de Co-P minces films de nature amorphe présentent de bonnes propriétés

magnétiques qui sont très intéressantes pour les applications technologiques dans les transformateurs, les inducteurs minces film, les capteurs de magnéto-impédance géants [28].

De nombreux chercheurs se sont penchés sur la microstructure et les propriétés magnétiques de l'alliage de Co-P mince films avec une forte teneur en phosphore (P) qui possède une forte valeur de coercivité [29,30]. L'alliage amorphe de Co-P films présente d'excellentes caractéristiques telles qu'une valeur élevée de coercivité (H_c), de rémanence (M_r) et de saturation magnétique (M_s) avec une forte teneur en phosphore, qui est utilisée dans les supports d'enregistrement magnétique.

I.5.3 Propriété mécanique

La dureté des alliages Ni-P et Co-P varie en fonction de leur état de cristallisation et donc de leur teneur en métalloïde (figure I.4). Barnière ainsi que d'autres auteurs ont mesuré des valeurs de micro-dureté Vickers autour de 300 HV pour des alliages cristallisés. Cette valeur augmente jusqu'à 650 HV lorsque les solutions solides sont microcristallisées et diminue ensuite pour se stabiliser autour de 400 HV pour les alliages amorphes.

La hausse de dureté observée est due à la diminution de la taille de grains provoquée par le co-dépôt du métalloïde. Ainsi l'augmentation du nombre de joints de grains, qui entraîne une augmentation du nombre d'obstacles au déplacement des dislocations, se traduit par l'accroissement de cette propriété mécanique. Pouderoux attribue la baisse de dureté observée lorsque les solutions solides deviennent amorphes à la fragilité de ce type de structure, mais aussi au fort confinement d'hydrogène dans ces dépôts qui se traduit par de fortes contraintes locales [31].

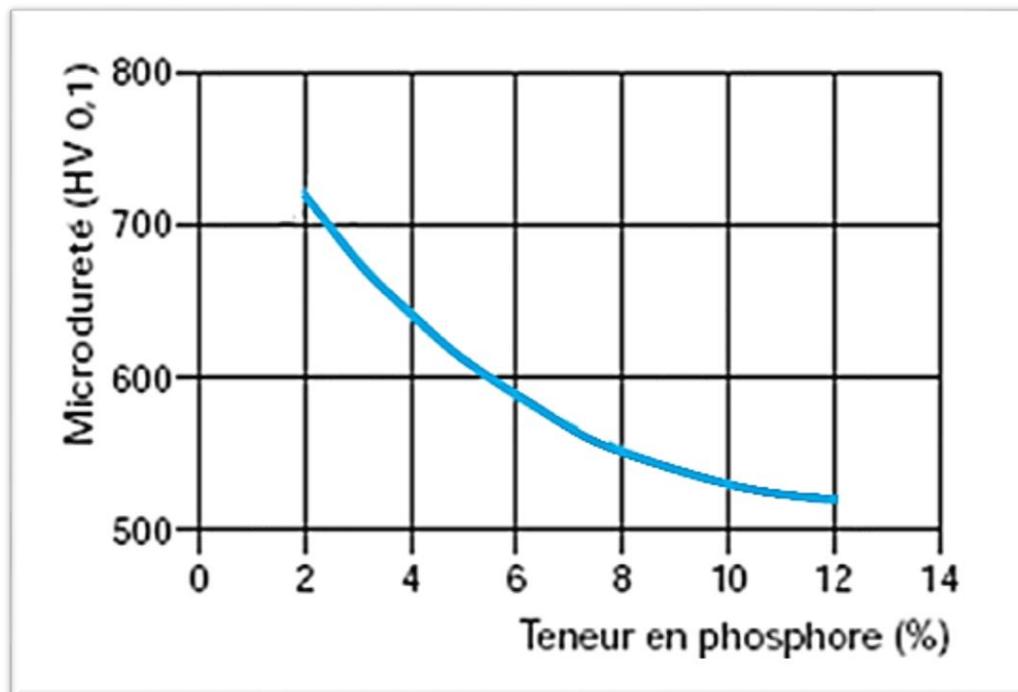


Figure I.4 : Influence de la teneur en phosphore du dépôt sur la dureté [32].

I.6 L'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant des sels métalliques des métaux à déposer. C'est un procédé de fabrication qui présente un certain nombre d'avantages par rapport aux méthodes physiques. En effet, le mécanisme de déposition est simple, rentable et permet de préparer des couches sur une grande surface pendant une période relativement courte. L'électrodéposition peut être réalisée à des températures peu élevées ce qui limite les effets d'inter-diffusion entre la couche et le substrat. En plus, elle permet l'utilisation de nombreux types de substrats avec différentes tailles et formes. La difficulté de cette technique consiste en l'optimisation des conditions d'élaboration (bain d'électrolytique, pH, temps de déposition, température, densité de courant et substrat). Les paramètres de déposition influencent la qualité et les propriétés des dépôts. Ainsi, suivant les conditions de déposition, il est possible d'obtenir des tailles de grains nanométriques. L'inconvénient de cette technique d'élaboration réside dans l'incorporation dans le revêtement des impuretés présentes dans la solution électrolytique. Ces impuretés peuvent influencer fortement le comportement physico-chimique du dépôt.

L'électrodéposition permet la réduction des espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le montage standard de l'électrodéposition consiste en une cellule contenant une solution aqueuse formées généralement des ions métalliques, un tampon pH, des

additifs (électrolyte) et trois électrodes : l'électrode de travail (ET), l'électrode auxiliaire (contre électrode, CE) et l'électrode de référence (ER). La cellule est connectée à un potentiostat qui permet de faire circuler un courant entre les électrodes. Le schéma de principe est représenté sur la figure I.5. Le transfert électrique est assuré par une oxydation sur la contre électrode. L'électrode de référence est ajoutée au montage dans le but de contrôler le potentiel appliqué entre l'électrode de référence et l'électrode de travail.

Lorsqu'on plonge une électrode composée d'un métal M dans une solution électrolytique contenant un de ses sels M^{n+} , il se produit un échange électronique au niveau du substrat et l'espèce ionique se transforme en espèces métalliques [33] :

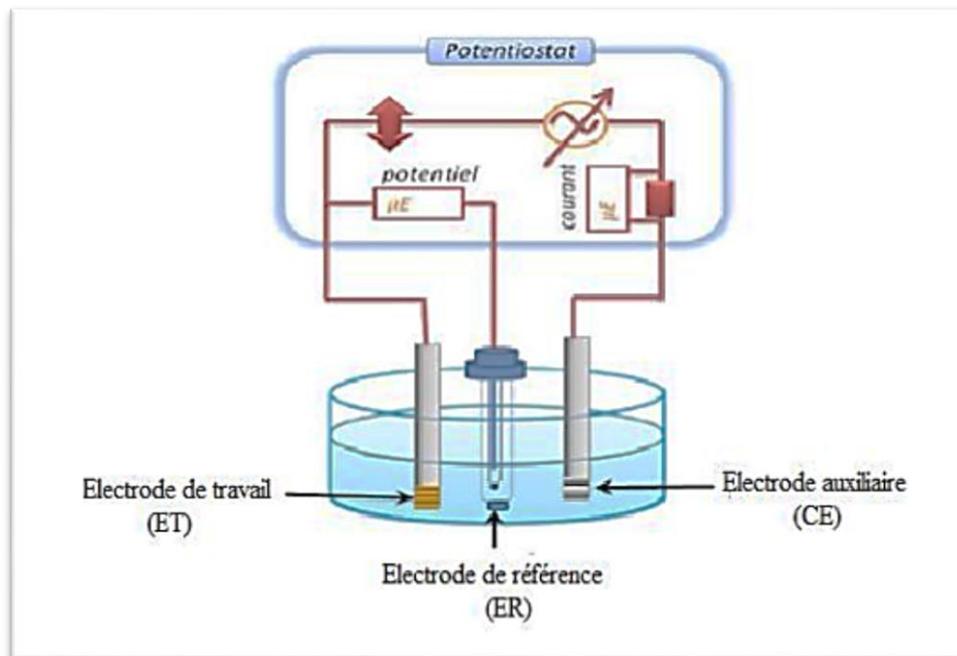


Figure I.5: Représentation schématique d'une cellule de dépôt [33].

Références

- [1] J.M. Georges, « *Frottement, usure et lubrification : la tribologie ou science des surfaces* », Edition Eyrolles, Paris, 2000.
- [2] S. Rahoui, Thèse de Doctorat « *Elaboration et caractérisation de revêtements par voie sol-gel en vue d'applications tribologiques en Température* », Université de Toulouse, (2013).
- [3] S. Senhadji, Thèse de Doctorat « *Etude expérimentale du comportement au frottement et à l'usure en contact plan du laiton et du bronze en milieu lubrifié* », Université Oran, (2018).
- [4] O. Barrau, Thèse de Doctorat « *Etude du frottement et de l'usure d'acier à outils de travail à chaud* », Institut National polytechnique de Toulouse, (2004).
- [5] C. Boubechou, Thèse de Doctorat « *Contribution à l'étude du comportement tribologique des couples glissants acier-acier et acier-bronze* », Université des Frères Mentouri Constantine, (2015).
- [6] J. Escobar, Thèse de Doctorat « *Elaboration et caractérisations de films anodiques composites lubrifiants à base de PTFE sur substrat d'aluminium* », Université Paul Sabatier-Toulouse III, (2013).
- [7] H. Silem, Mémoire de Master « *Etude de l'effet de la charge normal appliqué sur le comportement tribologique des couples métalliques* », Université de M'sila, (2016).
- [8] M. Delque, Thèse de Doctorat « *Influence de la microstructure sur le comportement tribologique de dépôts composites projetés plasma* », Ecole des Mines de Paris, (2007).
- [9] R. Gras, « *Tribologie : Principes et solutions industrielle* », Dunod .2008.
- [10] J.F. Archad, *wear*. 2 (1958) 438.
- [11] M. Amiri, M. Khonsari, *entropy* .12 (2010), 1021.
- [12] M. Dupeusc, « *Science des matériaux* », Dunod.2004.
- [13] L. Mokhebi, R. Nait Ali, Mémoire de Master « *Conception d'un tribomètre pion/disque équipé d'une enciente thermique* », Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2016).
- [14] Y. Gui, Thèse de Doctorat « *Mise au point par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive et caractérisations mécaniques et tribologiques de revêtements de phases* »

Magnéli de titane (Ti_nO_{2n-1}) », Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM), (2014).

[15] R. Colin, *Galvano-organo*, 740 (1976) 981.

[16] F. Maghizaud, E. Belin, A. Trauerse, A. Szasz, *journal of physics*. 17 (1987) 1913.

[17] J.P. Bonino, A. Rousset, C. Rossignol, Y. Blottière, *matériaux & Techniques*.78 (1990) 25.

[18] P. Pouderoux, I. Chassaing, J.P. Bonino, A. Rousset, *surf. Coatings technol.* 45 (1991) 161.

[19] A. Benmenacer, Mémoire de Magister « *Etude de la microdureté Vickers des poudres chimiques de Ni-P* », Université de Batna, (2012).

[20] T. Homma, Y. Kita, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.* 147 (1) (2000) 160.

[21] T. Chen, D.A. Rogowski, R.M. White, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 1816.

[22] T.S. Chin, *J. Magn. Magn. Mater.* 209 (2000) 75.

[23] J.W. Judy, R.S. Muller, *IEEE. Microelectromech. Syst.* 6 (3) (1997) 249.

[24] L.L. Lee, D.E. Laughlin, D.N. Lambeth, *IEEE. Trans. Magn.* 34 (1998) 1561.

[25] J. Sinnecker, M. Knobel, K.R. Pirota, J.M. Garcia, A. Asenjo, M. Vazquez, *J.Appl.Phys.* 87 (2000) 4825.

[26] R.C. DeMattei, A. Watcharapasorn, R.S. Feigelson, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) D109.

[27] W. Ruythooren, E. Beyne, J.P. Celis, J. De Boeck, *IEEE Trans. Magn.* 38 (2002) 3498.

[28] R.C. dasilva, M.L. Sartorelli, M.S. Sartorelli, M. Sardela, A.A. Pasa, *Phys. Stat.Sol. (a)* 187 (1) (2001) 85.

[29] J.R. Depew, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 1187.

[30] M. Aspland, G.A. Jones, B.K. Middleton, *IEEE. Trans. Magn. Mag.* 5 (3) (1969) 314.

[31] P. Josso, S. Alperine, « *Dépôts chimiques autocatalytiques de Nickel pur* », techniques de l'ingénieur, traité matériaux métalliques M1566 ,1990.

[32] B. Etcheverry, Thèse de Doctorat « *Adhérence, mécanique et tribologie des revêtements composites NiP- Talc multifonctionnels à empreinte écologique réduite* », Université Toulouse, (2006).

[33] A. Boussaha, Thèse de Doctorat « *Etude des propriétés physiques des couches nanostructurées à base de Ni obtenues par électrodéposition* », Université Badji Mokhtar-Annaba, (2018).

Chapitre II
Dispositifs et méthodes
expérimentales

Ce deuxième chapitre est entièrement consacré à la description des dispositifs et les différentes méthodes expérimentales d'élaboration (électrochimique) et de caractérisation (morphologiques, élémentaires et structurales) utilisées dans cette étude. Une description des conditions d'élaboration et des montages effectués permet, dans un premier temps de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les méthodes électrochimiques sont à leurs tours présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur performance dans l'étude de l'électrodéposition des métaux. La méthode d'analyse de surface utilisée permet d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des méthodes électrochimiques.

II.1 Dispositifs expérimentaux

II.1.1 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est en verre PYREX à double paroi munie d'un couvercle en verre à 4 orifices permettant le passage des trois électrodes (travail, auxiliaire et référence) ainsi que le tube d'arrivée l'azote. Cette cellule a une capacité volumique de 75 ml ce volume est suffisant pour que les concentrations des espèces électroactives restent invariables pendant l'électrolyse.

II.1.2 Bain d'électrodéposition

L'électrodéposition des alliages Ni-P et Co-P ont été réalisées dans une cellule électrochimique contenant une solution aqueuse de sulfate sans additifs dans laquelle on trempe les trois électrodes. Les principales caractéristiques du bain électrolytique utilisé et les conditions expérimentales sont regroupées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Conditions d'électrodéposition des échantillons.

Composition du bain	Bain Ni-P				Bain Co-P				Condition expérimentale
	N ₀	N ₁	N ₂	N ₃	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	
[M ²⁺] / [H ₂ PO ₂ ⁻]		2/1	1/1	1/2		2/1	1/1	1/2	PH de la solution=4 Potentiel appliqué : E = 1200 mV/ Ag/AgCl Temps de dépôt : t= 15 min
Sulfate de Nickel NiSO ₄	0,1	0,1	0,1	0,1					
Sulfate de cobalt CoSO ₄					0,1	0,1	0,1	0,1	
Hypophosphate de sodium NaH ₂ PO ₂	0	0,05	0,1	0,2	0	0,05	0,1	0,2	
Sulfate de sodium Na ₂ SO ₄	1	1	1	1	1	1	1	1	
Acide borique H ₃ BO ₃	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	

II.1.3 Préparation des substrats

Avant d'effectuer les dépôts, une préparation de surface est préconisée afin d'optimiser les interactions entre le revêtement à exécuter et le substrat pour l'obtention des dépôts de bonne

qualité, car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées. Le protocole de préparation présente plusieurs étapes décrites ci-dessous :

- ✓ Polissage mécanique au papier émeri de granulométrie croissante (600,800,1000 et 1500) afin d'obtenir une surface régulière et uniforme ;
- ✓ Nettoyage par ultrasons pendant 10 min dans l'eau distillé ;
- ✓ Séchage à l'air.

II.1.4 Appareillage et montage électrochimique

L'ensemble des expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (voltalab PGZ 301) piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster, qui permet de choisir la méthode, les paramètres expérimentaux et le traitement des données. Ce Potentiostat permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa. La cellule et les électrodes sont reliées directement au voltalab.

Le montage expérimental utilisée est constitué de :

- ✓ **Electrode de référence (ER)** : c'est une électrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl/KCL) dont le potentiel par rapport à l'électrode Normale à Hydrogène (ENH) à 25 °C est 0,199 V ;
- ✓ **Electrode auxiliaire (anode ou contre électrode CE)** : c'est un fil de platine disposée en parallèle avec l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant ;
- ✓ **Electrode de travail (ET)** : c'est le substrat de dépôt, nous avons choisi une plaque d'acier XC48 d'une surface immergée de 1 cm² comme électrode de travail.

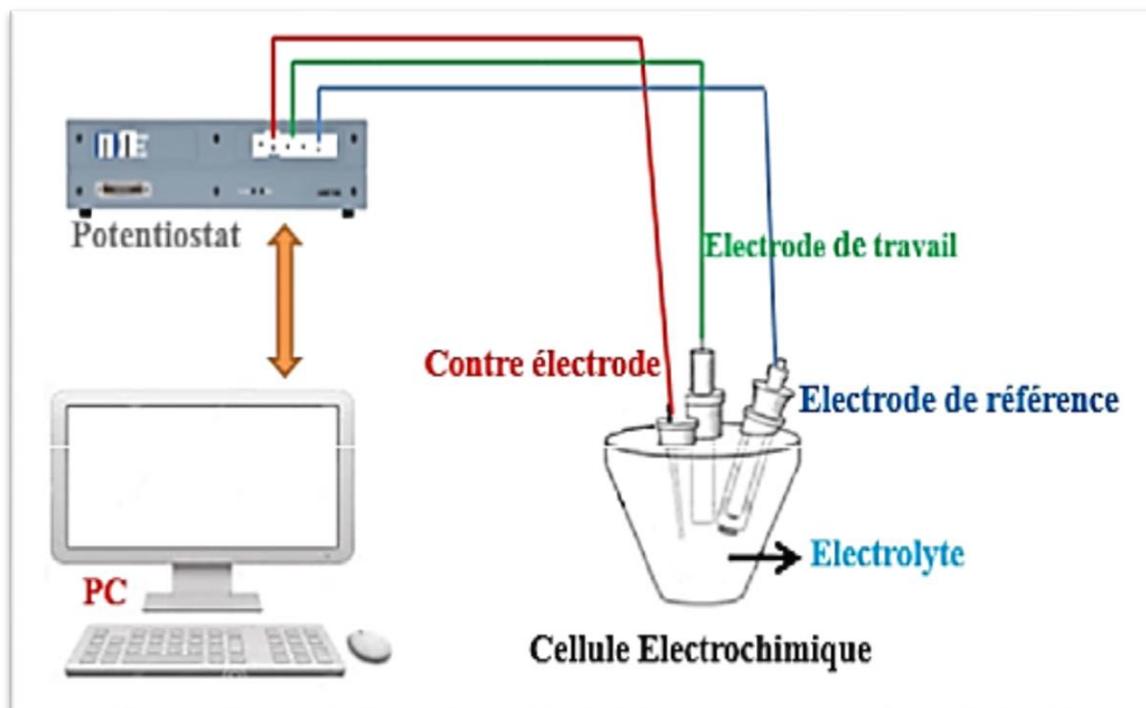


Figure II.1 : Schéma du système utilisé pour l'étude électrochimique.

II.2 Méthodes expérimentales

II.2.1 Méthodes électrochimiques

II.2.1.1 Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltamétrie cyclique (CV : cyclic voltammetry) est une technique d'électro analyse basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques [1]. Elle est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant ainsi la mesure des courbes $i = f(E)$ pour l'oxydation et la réduction du composé. Cette technique permet, en particulier, d'étudier la rapidité de la réaction redox en fonction du temps de mesure [2].

Principe de fonctionnement [3] : Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail mais le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Ensuite, ces données sont tracées comme l'intensité (i) en fonction du potentiel (E). Le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les qui peuvent réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'électrolyte, puis chute lorsque la concentration de l'électrolyte est en baisse autour de la surface

de l'électrode. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction par conséquent, l'information sur le potentiel redox et proportions de composés obtenu alors de la réaction électrochimique. Les principales grandeurs caractéristiques d'un Voltampérogramme sont données sur la figure II.2.

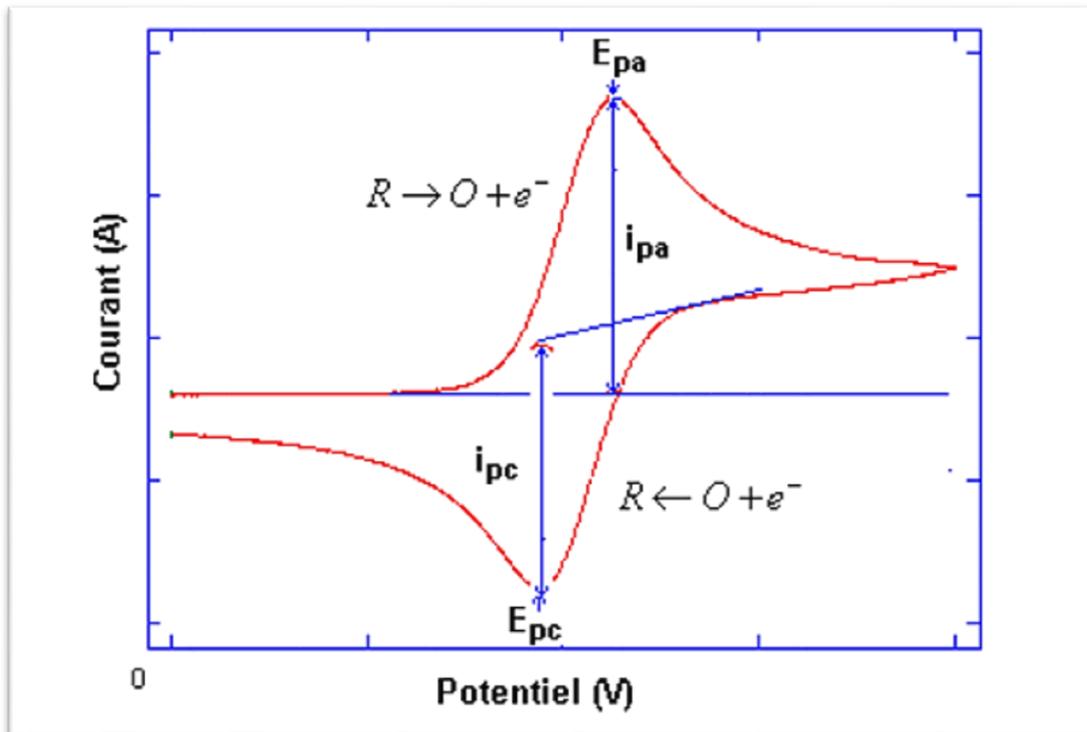


Figure II.2 : Voltampérogramme cyclique d'un couple red/ox [4].

Où :

i_{pa} , i_{pc} : courant de pic anodique et cathodique.

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

Au début de l'application du potentiel, le courant imposé est faible, car il n'y a pas de réaction red/ox. Lorsqu'on augmente le potentiel imposé, la réaction d'oxydation devient favorable et les espèces réduites à proximité de l'électrode sont oxydées avec transfert d'électron à l'électrode de travail, entraînant la diffusion d'espèces réduites vers l'électrode. Au fur et à mesure que le potentiel imposé augmente, le transfert d'électron devient de plus en plus favorable et rapide. L'intensité du courant détecté augmente. Cette augmentation atteint un maximum (E_{pa}) car il y a un appauvrissement progressif en réactif de la solution au voisinage de l'électrode et le phénomène de diffusion des espèces réduites devient limitant [4].

II.2.1.2 Courbe de polarisation potentiodynamique (courbe de Tafel)

Pour déterminer une courbe de polarisation, on applique, à l'aide d'un Potentiostat, différents potentiels entre électrode de travail (ET) et une électrode de référence (ER). On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode (CE). Le potentiostat est programmé pour balayer automatiquement le potentiel à une vitesse choisie.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en générale préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel.

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion est l'exploitation des droites de Tafel au potentiel de corrosion [5].

a) Droites de Tafel [6-9]

$$\eta = a + b \ln i \quad (\text{II.1})$$

Cette loi est connue sous le nom de loi de Tafel (1905). a et b sont des paramètres caractéristiques de la réaction et de l'électrode.

Le tracé des courbes de polarisation $i = f(E)$ sous forme linéaire dans un domaine anodique et cathodique limité, appelé domaine de Tafel. Le tracé de ces courbes en coordonnées semi-logarithmiques, pour des surtensions $\eta \geq |100| \text{ mV}$.

Pour les valeurs de η plus importantes i_a ou i_c dominant, on montre alors très facilement,

$$i \approx i_0 \exp \left(\frac{(1-\alpha)nf\eta}{RT} \right) \quad (\text{II.2})$$

Ce qui est strictement équivalent à :

$$\ln(i) = \ln(i_0) + \frac{(1-\alpha)nf\eta}{RT} \quad (\text{II.3})$$

$$\text{D'où } \eta = -\frac{\ln(i).RT}{\alpha nf} + \frac{\ln(i_0).RT}{\alpha nf} \quad (\text{II.4})$$

Ce qui permet d'après la relation (II.1) de donner aux paramètres a et b de l'équation de Tafel.

La signification physique suivante :

$$a = \frac{\ln(i_0).RT}{(1-\alpha)nf} \quad (\text{II.5})$$

$$\text{Et } b = -\frac{RT}{(1-\alpha)nf} \quad (\text{II.6})$$

β_a et β_c sont appelées constantes (ou coefficients) de Tafel et définies comme l'inverse

des pentes des courbes anodiques et cathodiques partielles sur la représentation dite de Tafel de la courbe de polarisation ($\log i = f(E)$) :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha z f} \quad (\text{II.7})$$

$$\text{Et } \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)z f} \quad (\text{II.8})$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln(i_a / i_0) \quad (\text{II.9})$$

$$\text{Et } \eta_c = -\beta_c \ln(i_c / i_0) \quad (\text{II.10})$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\text{Log}(i_a) = \eta_a / (2,3 \beta_a) + \log(i_0) \quad (\text{II.11})$$

Et pour la branche cathodique :

$$\text{Log}(i_c) = -\eta_c / (2,3 \beta_c) + \log(i_0) \quad (\text{II.12})$$

Les relations (II.11) et (II.12) sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer.

L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique permet donc de déterminer la densité de courant de corrosion I_{corr} (figure II.3).

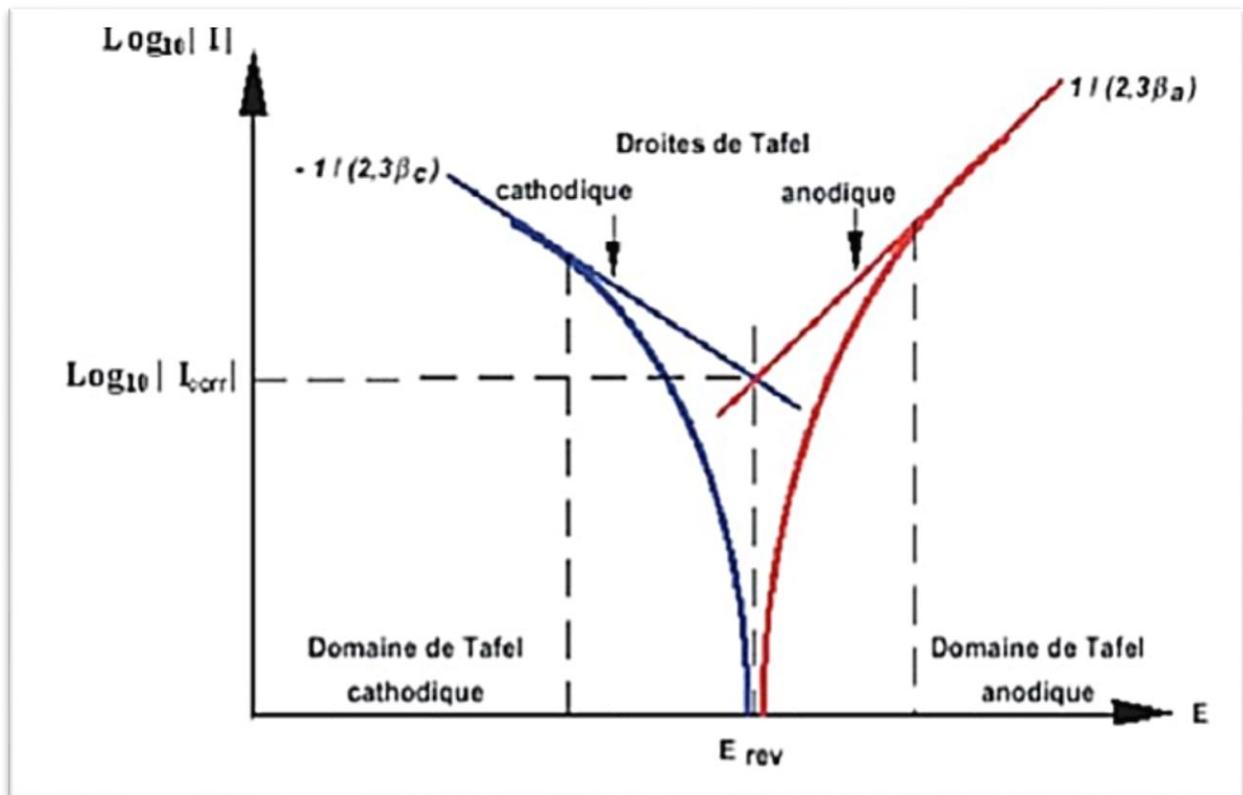


Figure II.3 : Courbe $\log |I| = f(E)$ et droites de Tafel.

b) Méthode de la résistance de polarisation (dite de Stern et Geary) [5]

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ΔE autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant Δi correspondant.

La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Elle est définie par la formule classique de Stern et Geary (Equation II.13) :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{1}{2,3 i_{corr}} \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \quad (\text{II.13})$$

II.2.2 Méthodes de caractérisations

II.2.2.1 Caractérisation morphologique par

a) Microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une technique d'analyse qui présente la morphologie de la surface par des vues 2D ou 3D et aussi la rugosité de la surface analysée [10]. Le principe de l'AFM consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe très fine, placée à

une distance très proche, ou au contact, de la surface de l'échantillon afin qu'elle soit sensible aux forces d'interaction. En observant l'implantation de la pointe sur un bras de levier.

Les mouvements du cantilever sont mesurés à l'aide d'un système optique simple (Figure II.4) : un faisceau laser est réfléchi sur le dessus du cantilever et capté par une photodiode dont la caractéristique principale est une très grande résolution spatiale permettant de mesurer des déplacements du levier aussi faibles que 0,1nm. La photodiode est composée de 4 quadrants de façon à décomposer les mouvements normaux et latéraux de la pointe (dus aux forces de friction) lorsque celle-ci balaye la surface [11].

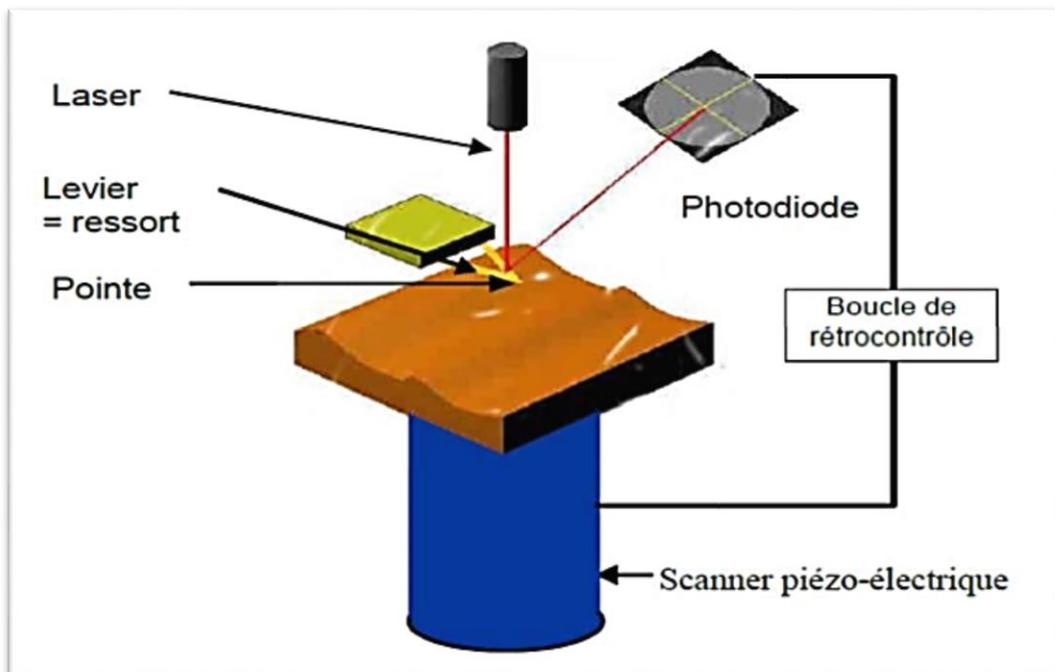


Figure II.4 : Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM.

Les deux modes principaux de fonctionnement d'une AFM sont les suivants [12,13] :

- ✓ **Mode contact** : Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est maintenue constante en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil. La variation de la hauteur donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié.

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

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

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

b) Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM : Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon [14]. Le principe de balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon morphologique par lignes successives et transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident [15].

Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point de la surface de l'électrode une source émet un faisceau d'électrons, qui sera focalisé (dans le vide) en une sonde fine qui va venir interagir avec un échantillon, de distinguer détails de l'ordre du centième à nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Les images qui résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Le détecteur du MEB 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 et du matériau observé. Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent d'en observer le contraste chimique [16].

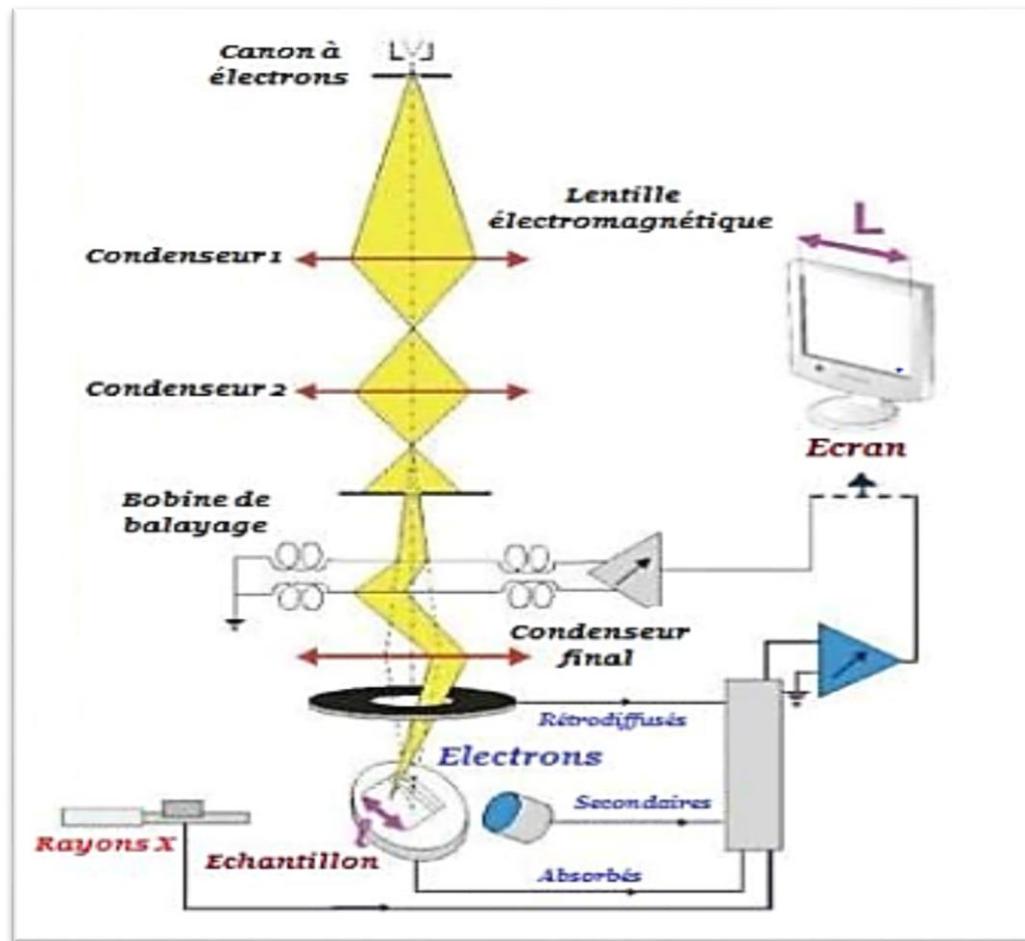


Figure II.5 : Schéma du principe de fonctionnement d'un MEB [17].

II.2.2.2 Analyse élémentaire par spectroscopie de fluorescence X (XRF)

La spectrométrie de Fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon.

Le principe de la spectrométrie de Fluorescence X consiste à placer l'échantillon à analyser sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propre. C'est le phénomène de « fluorescence X » qui est une émission secondaire de rayons X caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique [18].

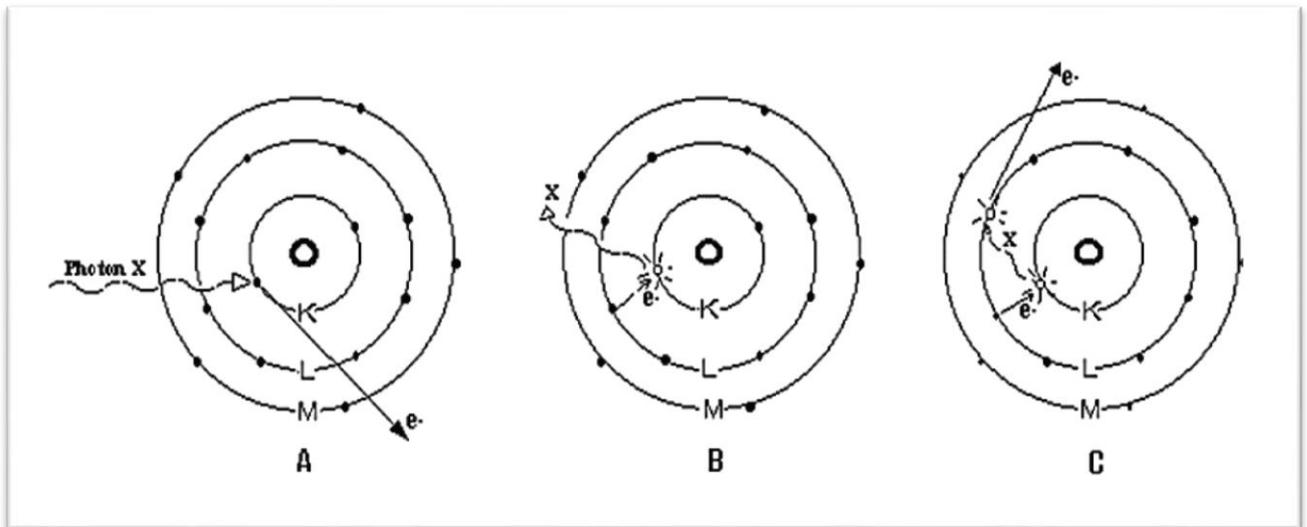


Figure II.6 : Principe de la spectroscopie de fluorescence X [19].

II.2.2.3 Caractérisation structurale par Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (0.2-2 Å). Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces [20].

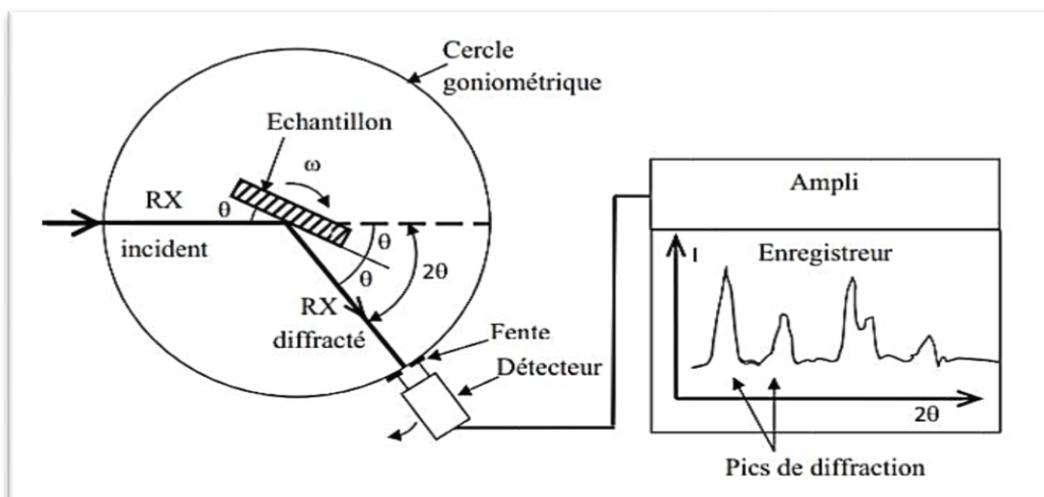


Figure II.7 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X [21].

Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premiers plans de l'échantillon (Figure II.8). Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à

un pic sur le diffractométrie enregistré (Figure II.7). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [22] :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \theta \quad (\text{II.14})$$

Où θ : l'angle entre le faisceau incident (ou faisceau réfléchi) et les plans des atomes, d_{hkl} distance entre les plans, λ Longueur d'onde des rayons X, n : Nombre entier positif (sauvant égal à 1).

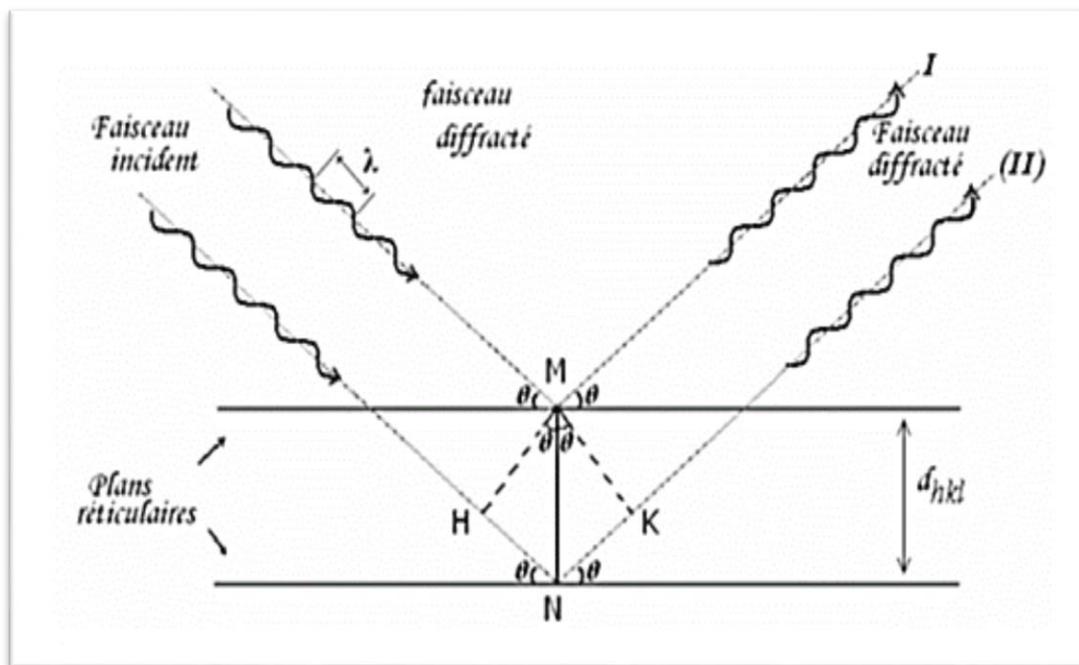


Figure II.8 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par le plan réticulaire d'indice h, k et l [1].

A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la cristallographie de l'échantillon, déterminer la composition chimique, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou l'aille des grains). La taille des cristallites est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [23] :

$$D = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{II.15})$$

Où : D Taille moyenne des cristallites (nm), β : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré, θ : Position angulaire (angle de Bragg).

Références

- [1] S. Derbal, Mémoire de Magister « *Electrodéposition et caractérisation de couche minces métalliques ternaires Cu Zn Sn* », Université Ferhat Abbas- Sétif 1, (2014).
- [2] J. Wang, « *Analytical Electrochemistry* », Second Edition. Wiley-VCH, 2000.
- [3] A. Cheurfa, F. Bellahcene, Mémoire de Master « *Electrodéposition des couches minces de ZnO : application en réduction de l'eau oxygénée et de l'oxydation de l'acide urique* », Université A. Mira- Bejaia, (2016).
- [4] M. Daamaamouche, Mémoire de Magister « *Mise au point d'une technique d'élaboration des couches minces métalliques par voie électrochimique* », Université de Batna, (2009).
- [5] H. Naim, Mémoire de Master « *Amélioration des performances de la plaque négative de la batterie plomb-acide par la polyaniline* », Université M'hamed Bougara- Boumerdès, (2015).
- [6] S. Khireche, Mémoire de Magister « *Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Zn-Sn dans une solution à 3 % en poids de NaCl* », Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.
- [7] M. Mehanna, Thèse de Doctorat « *Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers : Application à Geobacter sulfurreducens et à l'hydrogénase de clostridium acetobutylicum* », Université de Toulouse, (2009).
- [8] François Henn, « *Cours d'électrochimie L3 chimie- physique et M1 matériaux concours* », janvier 2006.
- [9] N. El Amine, Thèse de Doctorat « *Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. effet des traitements de surface* », Université Mentouri de Constantine, (2009).
- [10] S. Decossas, Thèse de Doctorat « *Nanotribologie par microscopie à force atomique (AFM) sur des nanotubes de carbone* », Université Grenoble I (Joseph Fourier), France, (2001).
- [11] C. Moysan, Thèse de Doctorat, Université de Renne I, France, (2009).
- [12] L. Breuil, Thèse de Doctorat, Université de Lille-Flandres-Artois, France, (2000).
- [13] H-Q. Li, « *The Common AFM modes* », (1997).

- [14] D. Samake, Thèse de Doctorat « *Traitement des eaux usées de tanneries à l'aide de matériaux à base d'argile* », Université de BAMAKO, (2009).
- [15] N. Labjar, Thèse de Doctorat « *Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1 M par un composé organo-phosphaté* », Université Mohammed V-Agdal-, (2010).
- [16] S. Andreia, J. Popescu, Thèse de Doctorat « *Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd : microstructure et biocomptabilité* », Université de Toulouse, (2008).
- [17] F. Brisset, M. Repoux, J. Ruste, F. Grillon, F. Robaut, « *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses* », EDP sciences, Paris (2008).
- [18] Valérie thirion-Merle, « *Spectrométrie de fluorescence X* », Archéométrie et archéologie, UMR5138, Maison de l'orient et de la méditerranée CNRS, université de Lyon, 7 rue, Raulin lyon, France, (2016).
- [19] S. Boufas, Mémoire de Magister « *Synthèse et étude structurale de composés à base d'étain II et d'étain IV* », Université Mentouri de Constantine, (2004).
- [20] D.E. Hamza, Thèse de Doctorat « *Electrodéposition et électropolymérisations de monocouches organiques conductrices* », Université Ferhat Abbas-Sétif 1, (2018).
- [21] M. Lakhdari, Thèse de Doctorat « *Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanostructure d'oxyde de Zinc (ZnO) en vue d'applications photoélectrocatalytique* », Université Ferhat Abbas-Sétif 1, (2019).
- [22] P. Lavature, C. Jean, Me Graw-Hill, « *Chimie des solutions* », Québec (1985).
- [23] B.D. Cullity, « *Elements of X-ray diffraction* », 2nd edition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).

Chapitre III
Résultats expérimentaux
et discussions

Dans ce chapitre, nous allons exposer et interpréter l'essentiel des résultats expérimentaux concernant l'effet de la concentration du NaH_2PO_2 (source de phosphore) sur les propriétés des dépôts électrolytiques Ni-P et Co-P, qui ont été menées par les outils présentés dans le deuxième chapitre.

III.1 Etude électrochimique par voltamétrie cyclique

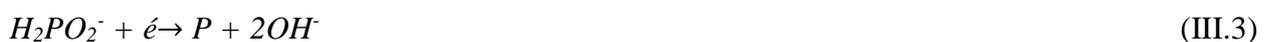
La figure III.1 montre les courbes de voltamogrammes cycliques obtenues à partir de bains de Ni^{2+} et de Co^{2+} en absence et en présence de NaH_2PO_2 . Avant l'ajout d'une source de phosphore (source P) sur le bain de dépôt, les courbes du nickel et du cobalt (Figure III.1 a et b ligne pleine) avaient la même forme, où un seul pic de réduction était enregistré à -1,1 et -1,4 V par rapport à Ag/AgCl pour Ni^{2+} et Co^{2+} respectivement, suivi d'une augmentation de la densité de courant en conséquence de la réaction de dégagement d'hydrogène. Lorsque la direction du balayage a été inversée, les parties anodiques présentent un seul pic d'oxydation centré à -0,16 et 0,17 V par rapport à Ag/AgCl pour Ni et Co respectivement, indiquant ainsi la dissolution des dépôts de Ni et Co formés lors du balayage cathodique.

L'ajout de 0,1 M de NaH_2PO_2 aux bains de Ni et de Co a entraîné un changement notable des voltamogrammes cycliques enregistrés (ligne de tiret de la figure III.1). Les premiers changements ont donc été observés sur la branche cathodique où la formation de dépôts commence plus tôt qu'en l'absence de la source P sur les bains et la densité de courant du pic de réduction a diminué dans le cas du Ni et augmenté pour le Co, indiquant ainsi que la cinétique de dépôt du Ni et du Co a été affectée par l'ajout de la source P. Alors que, dans les parties anodiques, deux pics avaient été enregistrés indiquant que les couches électrodéposées sont constituées de deux types de dépôts, probablement Ni et Ni-P dans le cas du bain de Ni^{2+} et Co et Co-P pour le bain de Co^{2+} .

L'électrodéposition de métaux individuels (Ni et Co) peut être décrite simplement par les équations suivantes [1] :



Comme mentionné dans l'introduction, le phosphore ne peut se déposer à partir de solutions aqueuses qu'en présence de métaux du groupe du fer. L'électrodéposition du phosphore peut être décrite par les équations suivantes [1] :



La description du dépôt induit des alliages Ni-P et Co-P ne peut être faite que par la combinaison des réactions (III.1) et (III.3) ou (III.2) et (III.3) respectivement.

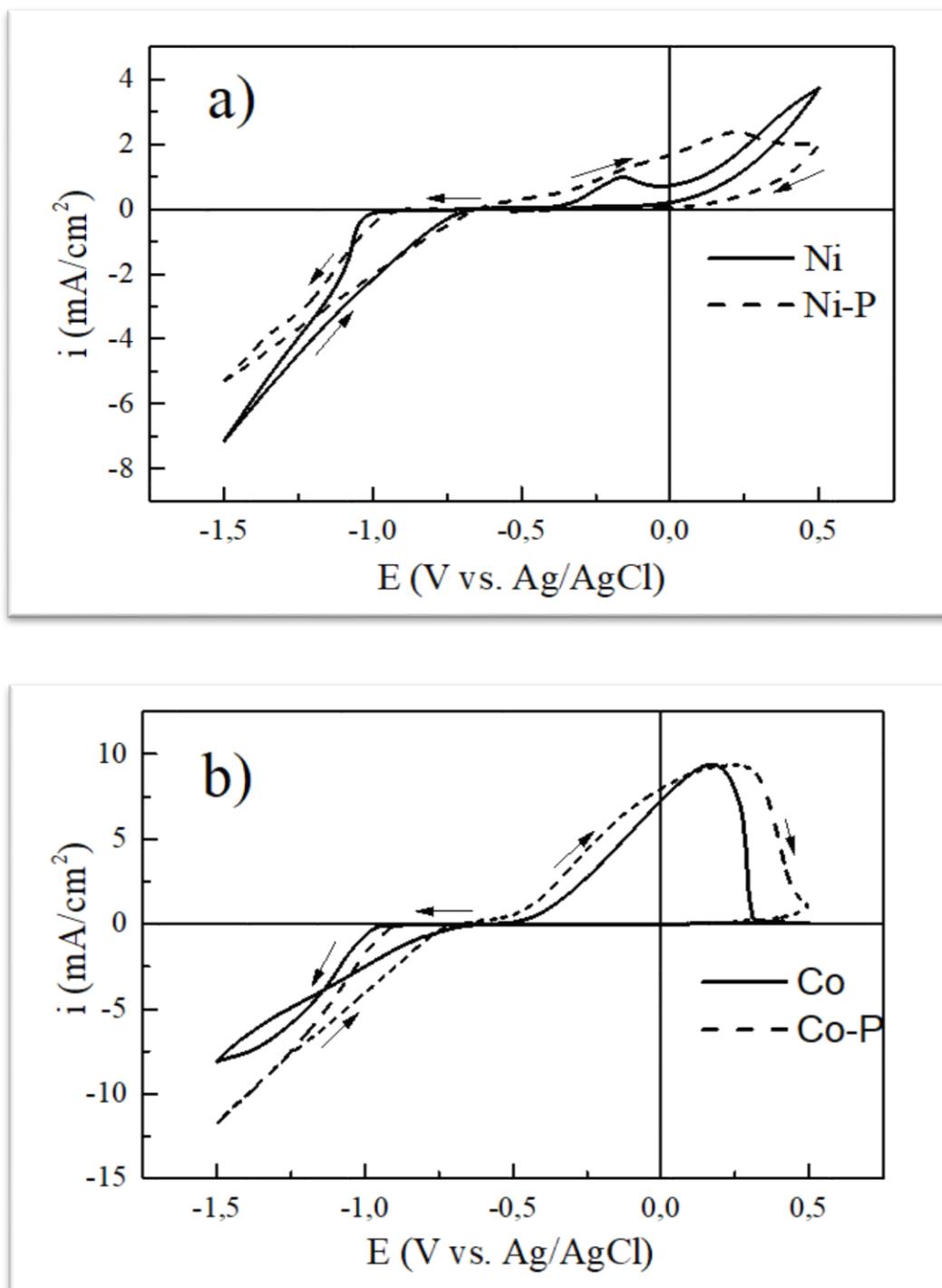


Figure III.1 : Voltampérométrie cyclique pour l'électrodéposition de : a) Ni et Ni-P, b) Co et Co-P, vitesse de balayage 20 mV/s.

II.2 Analyse élémentaire par fluorescence à rayons X

Les propriétés des alliages Ni-P et Co-P dépendent principalement de la quantité de P contenue dans le dépôt en fonction des paramètres de galvanoplastie utilisés (concentration des espèces électroactives, pH du bain de dépôt, potentiel appliqué ou densité de courant...). La composition des revêtements de Ni-P et de Co-P déterminée par XRF est donnée dans le tableau III.1. En fonction des paramètres de dépôt, on peut constater que la teneur en P dans les dépôts est presque constante pour chaque série d'échantillons (séries N et C) tout en augmentant la concentration de NaH_2PO_2 dans les bains de dépôt. Ces résultats expliquent la dépendance de la réduction de la source P par rapport aux conditions d'électrodéposition, en particulier la concentration en ions Ni^{2+} et Co^{2+} ainsi que le potentiel appliqué malgré l'augmentation de concentration de P en solution. Cela confirme clairement le type de dépôt induit des alliages Ni-P et Co-P [2].

Tableau III.1 : Analyse par fluorescence X des alliages de Ni-P et de Co-P déposés par électrolyse à -1,2 V par rapport à l'Ag/AgCl.

Echantillons		Alliages Ni-P				Alliages Co-P			
		N ₀	N ₁	N ₂	N ₃	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃
Elements (masses%)	P	/	9,2	9,4	9,5	/	3,2	3,4	3,8
	Ni	/	90,8	90,6	90,5	/	/	/	/
	Co	/	/	/	/	/	96,8	96,6	96,2

III.3 Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscope à force atomique (AFM)

Dans l'étude de l'électrodéposition des métaux et des alliages, il est important de déterminer la taille des grains, la topographie de la surface, la hauteur des clusters, la distribution de la taille des cristaux, etc. Ces informations quantitatives peuvent être obtenues par les techniques MEB et AFM [3].

a) Analyse par microscope à force atomique (AFM)

Les images AFM des couches minces d'alliages Ni-P et Co-P déposées à partir d'électrolytes ayant différentes concentrations de phosphore sont présentées dans la Figure III.2. En fait, les images C₀ et N₀ correspondent respectivement à des dépôts de Co et de Ni produits en absence de phosphore ; elles montrent clairement que la surface est constituée de grains fins de même taille résultant de la nucléation instantanée . Cette morphologie a changé en présence de la source P. En effet, dans le bain de Ni-P, tous les dépôts ont des surfaces lisses et fissurées. Ce résultat est confirmé par les mesures de rugosité. Il est clair que l'augmentation de la concentration de la source P dans les bains de Ni provoque la diminution du RMS (Root Mean Square). Cependant, les dépôts obtenus à partir du bain de Co-P (C₁ à C₃) ont une surface granuleuse avec un grossissement des grains de tailles différentes, indiquant ainsi une différence de taux de croissance sur les sites actifs des substrats. En revanche, l'ajout de la source P augmente les valeurs de la rugosité. La variation de cette dernière de telle manière peut être liée à l'effet de grossissement des grains causé par l'ajout de phosphore, mais aussi à la direction de croissance des dépôts.

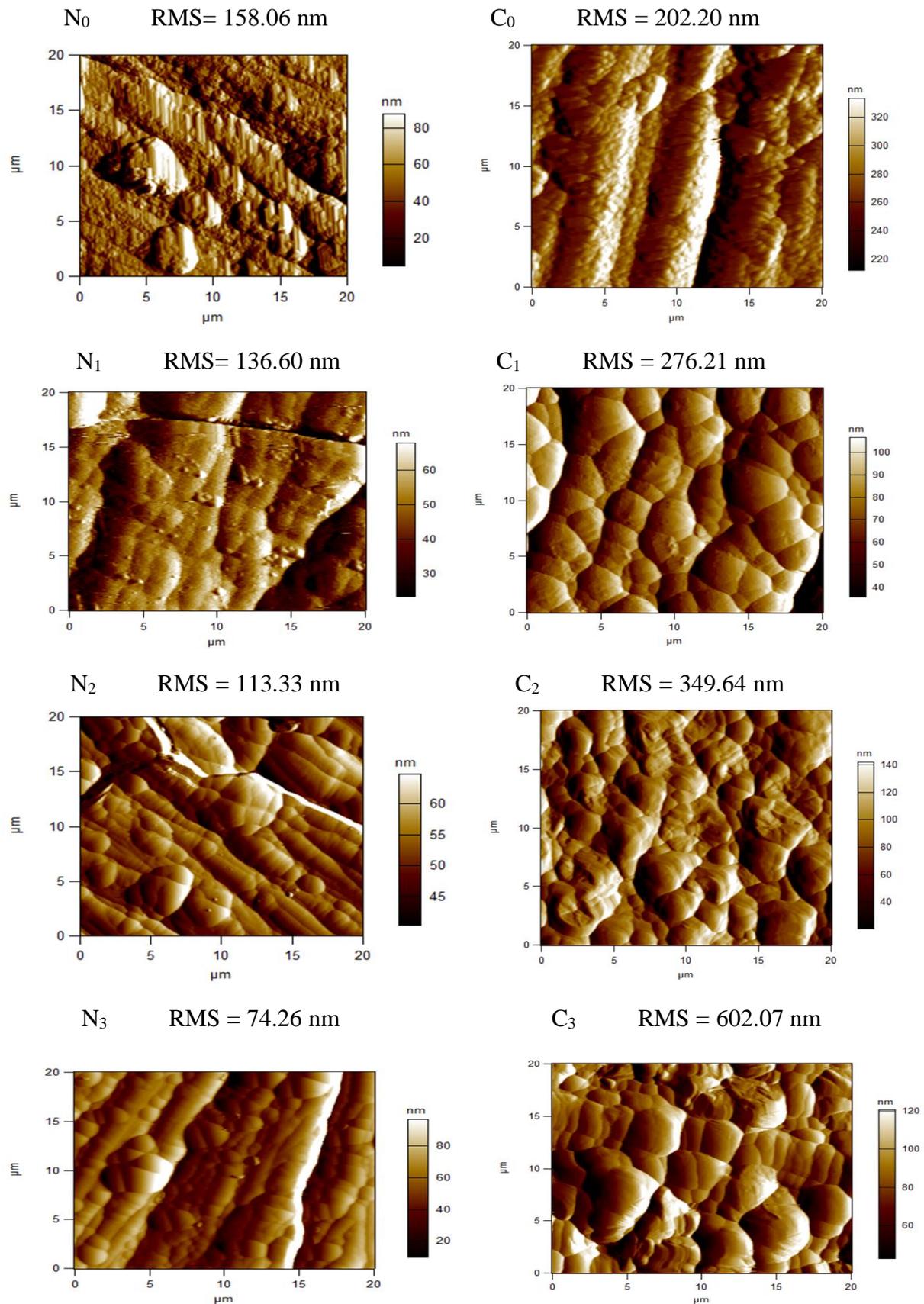


Figure III.2 : Images AFM 2D d'alliages de Ni-P et de Co-P électrodéposés à différentes concentrations de phosphore.

b) Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

La figure III.3 présente les images MEB des électrodépôts. Les films Ni-P ont une surface à structure raffinée avec des grains plus petits que les dépôts de Ni avec la présence d'une grille de fissures, ce qui résulte apparemment de fortes contraintes internes des dépôts. Pour les dépôts à base de Co, la dépendance de la morphologie de la surface à la présence de P est clairement observée. En fait, les dépôts de Co sans phosphore ont une surface lisse et uniforme constituée de grains fins couvrant toute la surface du substrat. Alors que les films de Co présentent une surface rugueuse composée de particules presque sphériques de différentes tailles clairement séparées et avec la présence de quelques trous qui sont dus à la réaction de dégagement d'hydrogène.

Les images MEB et AFM montrent clairement que les dépôts de Co-P suivent une direction de croissance verticale, tandis que les dépôts de Ni-P suivent une direction horizontale. Ce dernier point peut expliquer la fissuration de surface observée pour les dépôts de Ni-P en plus de la réaction d'évolution de l'hydrogène.

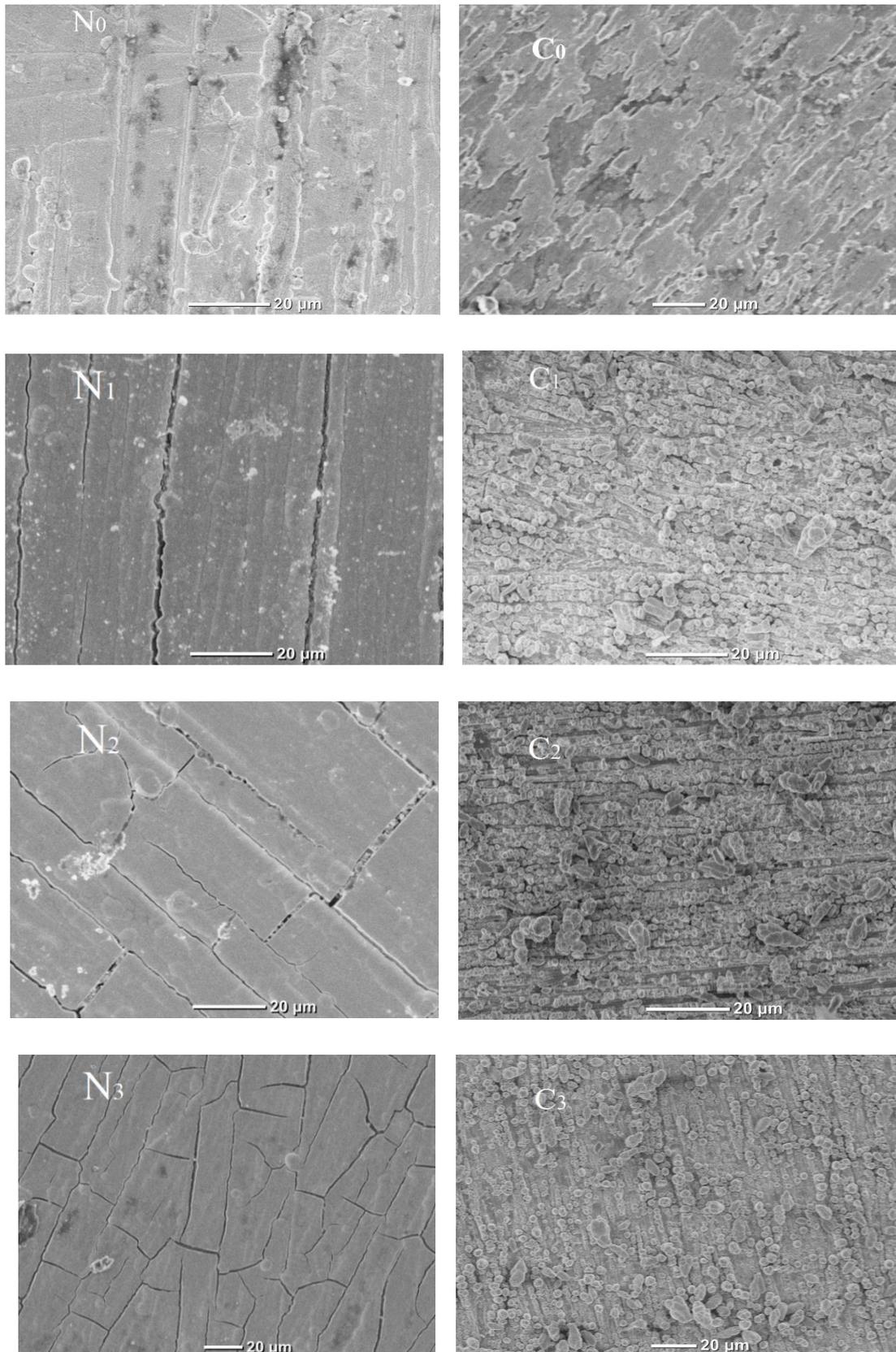


Figure III.3 : Images MEB d'alliages Ni-P et Co-P électrodéposés à différentes concentrations de phosphore.

III.4 Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.4 montre les spectres DRX des films d'alliages Ni-P et Co-P déposés sur le substrat en acier XC48. Les spectres montrent une bonne cristallinité des dépôts présentant une structure cubique à faces centrées en raison de la faible teneur en P [4]. Dans le bain de Ni-P, le spectre XRD (Fig. 4a) ne montre que des pics caractéristiques d'une structure cubique à faces centrées (cfc) de Ni avec des réflexions (111) et (200), certains pics provenant du substrat. Ces pics du substrat sont marqués par un astérisque (*). Il est clairement visible qu'avec l'augmentation du phosphore dans l'électrolyte, le pic (200) disparaît et l'intensité du pic (111) est plus prononcée. Cette dernière est l'orientation préférentielle le long de la direction perpendiculaire à la surface du substrat et au plan le plus dense de la structure du cfc. Il est bien connu que l'orientation préférentielle des métaux électrodéposés dépend généralement de la structure cristallographique du substrat et des paramètres de l'électrolyte. Les conditions des paramètres de l'électrolyte comprennent la densité de courant, la composition du bain, la température, le type d'anions, la présence d'impuretés et le pH [5].

La figure 4b montre les spectres DRX des couches minces d'alliages Co-P. Toutes les raies de diffraction de la figure 4b sont identifiées comme hc Co (100) et/ou cfc (111), hc Co (101) et cfc (002). Lorsque le cobalt est déposé avec du phosphore, on observe des changements notables de son état structural avec la présence d'un pic (100) fort et la disparition des pics (002) et (101).

Comme mentionné ci-dessus, la codéposition du phosphore avec le Ni ou le Co s'accompagne d'une modification de la vitesse du processus d'électrodéposition, ce qui a considérablement affecté les propriétés des dépôts. Ces effets peuvent être expliqués par les valeurs des paramètres microstructuraux tels que la largeur à mi-hauteur, a , c et en particulier les tailles des cristallites. En effet, à partir des spectres XRD, la taille moyenne des cristallites (D) des couches minces des alliages NI-P et Co-P peut être calculée en utilisant l'équation de Scherrer [6]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III.4})$$

Où : D est la taille du cristallite, λ est la longueur d'onde du rayon X utilisé pour la diffraction ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), β est la largeur à mi-hauteur du pic, et θ est l'angle de Bragg.

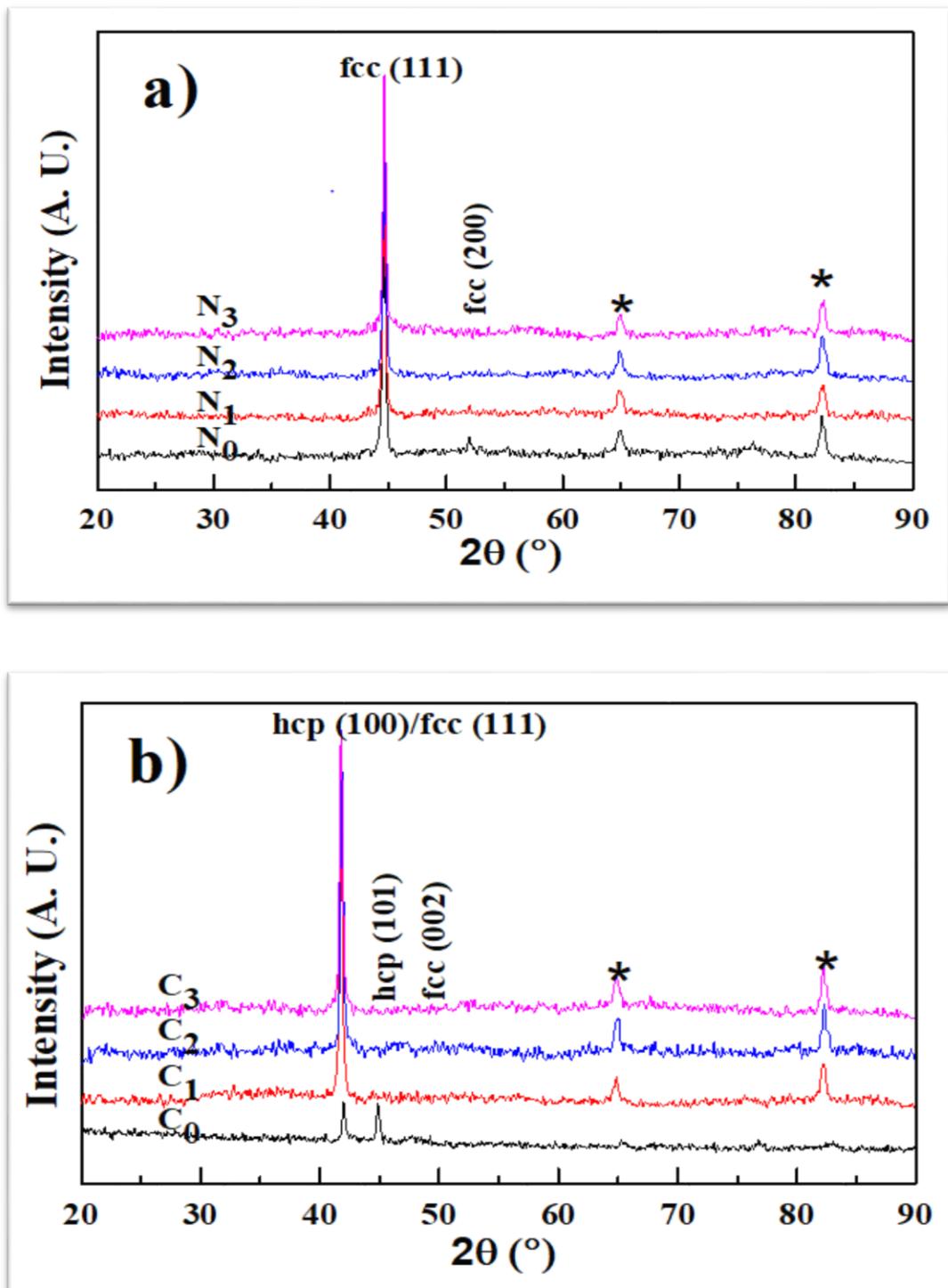


Figure III.4 : Diagramme de rayons X du nickel-phosphore nanocristallin a) et du cobalt-phosphore b) électrodéposés à différentes concentrations de phosphore.

La taille moyenne des grains des dépôts a été calculée à partir des pics de diffraction fcc (111) et hcp (100) pour les dépôts de N et C, respectivement.

La distance interréticulaire peut être estimée en utilisant la formule de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{III.5})$$

Où : d est la distance entre les plans cristallins. Les valeurs calculées de la taille des cristallites, de la constante de réseau a et c , sont résumées dans le tableau III.2.

Sachant que le rayon atomique du phosphore est de 1 Å plus petit que celui du nickel ou du cobalt qui est de 1,35 Å, l'atome de P peut être donc inséré dans le réseau cristallin des éléments du groupe du fer ce qui produit en général une augmentation des paramètres structuraux, comme il peut remplacer les atomes de ces éléments et par conséquent on enregistre une réduction des paramètres du réseau et des tailles des cristallites. A partir de cette observation, il est possible d'expliquer les variations des paramètres calculés comme suit :

Dans le cas de l'alliage Ni-P, lorsque le revêtement est électrodéposé en présence d'une faible concentration de source P dans l'électrolyte, l'alliage est formé par l'insertion des atomes P dans le réseau cristallin cfc du nickel, ce qui explique l'augmentation de la taille des cristallites ainsi que le paramètre de réseau de l'échantillon N₁. D'autre part, les échantillons N₂ et N₃ ont enregistré une diminution des paramètres de maille avec l'augmentation de la concentration de la source P dans les bains électrolytiques, ce qui signifie que les atomes P ont dans ce cas remplacé les atomes Ni dans son réseau cristallin avec la formation d'une solution solide de phosphore dans le nickel. Alors que pour l'alliage Co-P, que la concentration de P soit faible ou élevée, les atomes de phosphore occupent toujours les positions interstitielles du réseau cristallin hexagonal du cobalt, ce qui se traduit par l'augmentation du paramètre de réseau, et les valeurs de taille des cristallites calculées pour les échantillons C₁, C₂ et C₃.

III.5 Détermination de la résistance à la corrosion par les courbes de Tafel

L'influence de l'introduction de P sur le comportement à la corrosion des électrodépôts de Ni et de Co a été étudiée par la méthode électrochimique, à savoir la polarisation de Tafel. En effet, la figure III.5 montre les tracés de Tafel du $\log(i)$ en fonction de E ou de la courbe de polarisation potentiodynamique à l'échelle logarithmique pour les alliages de Ni-P et de Co-P ayant une concentration différente de la source P dans une solution de NaCl à 3,5 % en masses. Les caractéristiques de la corrosion telles que le potentiel de corrosion (E_{corr}) et le courant de corrosion (i_{corr}), obtenus à partir de l'intersection de la tangente de la courbe de Tafel anodique et de la ligne de potentiel de corrosion, sont données dans le tableau III.2. Il est clairement montré que la présence de phosphore sur les dépôts n'a aucun effet sur la forme des courbes, aucun comportement de passivation dans la région anodique et aucun plateau de diffusion dans la branche cathodique. Les processus cathodique et anodique sont respectivement l'évolution de l'hydrogène et la

dissolution du revêtement. Le tableau III.2 montre les caractéristiques de corrosion obtenues à partir des courbes de polarisation. Les valeurs de E_{corr} sont déplacées dans le sens positif par rapport à celles des dépôts de métaux de Ni et Co ($E_{\text{corr}} = -592,2$ et $-621,5$ mV vs. Ag/AgCl pour Ni et Co, respectivement). Le i_{corr} exprime la vitesse à laquelle les dépôts électrolytiques étudiés se dégradent. Une meilleure résistance à la corrosion est observée pour les matériaux ayant des valeurs de densité de courant de corrosion plus faibles [7]. Selon les résultats du tableau III.2, les valeurs de densité de courant plus faibles ont été obtenues lorsqu'une petite quantité de la source P a été introduite dans les bains électrolytiques, en comparaison avec d'autres alliages Ni-P et Co-P à plus forte teneur en phosphore, ce qui a été attribué à sa surface dense et à sa structure cfc. En effet, les dépôts riches en nickel avec une structure cfc avaient une résistance à la corrosion supérieure à celle des revêtements riches en cobalt avec une structure hcp pour les alliages Ni-Co [8].

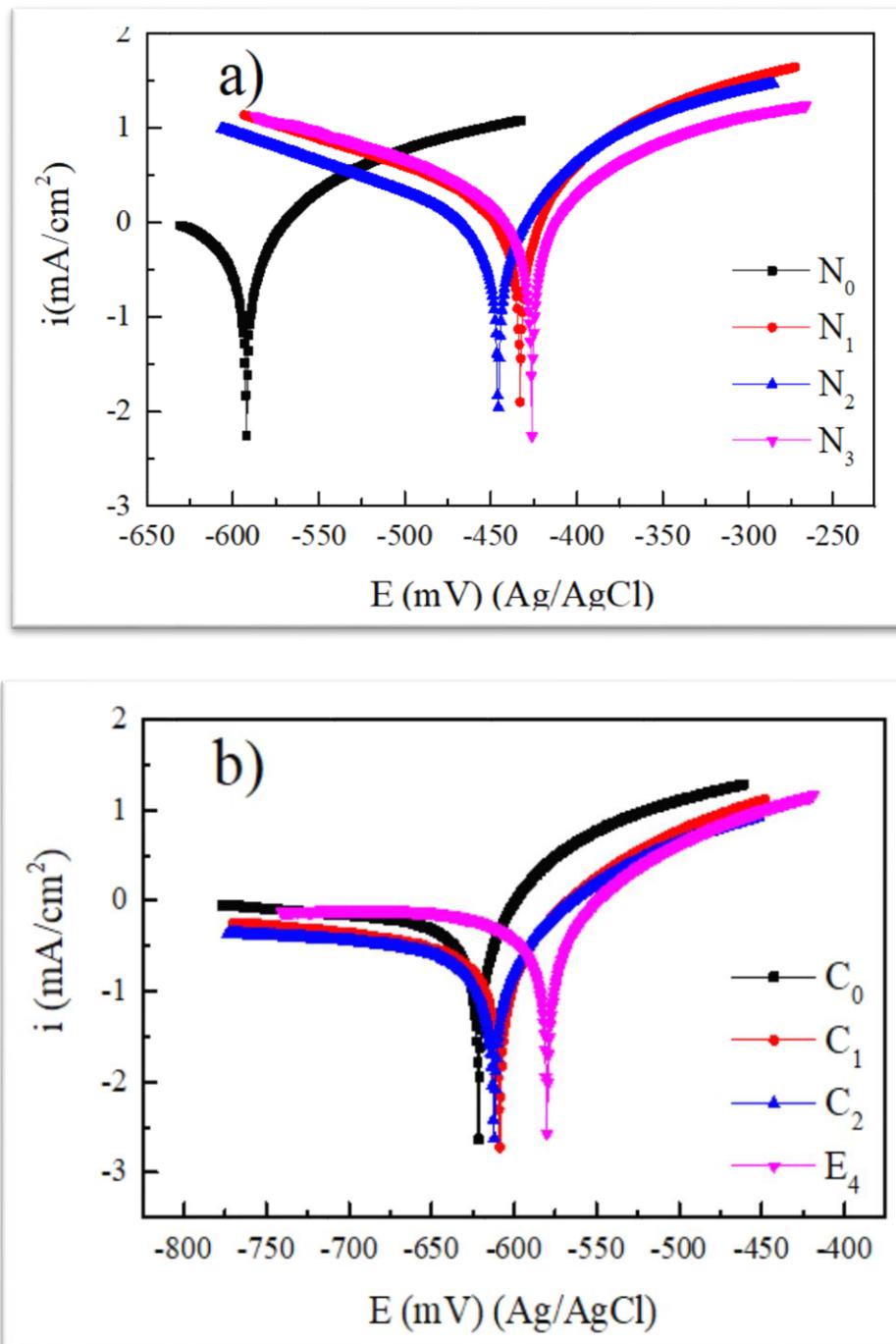


Figure III.5 : Courbes de polarisation des revêtements Ni-P et Co-P dans la solution NaCl à 3,5 % en poids après une immersion de 4 heures.

D'autre part, la meilleure résistance à la corrosion du revêtement amorphe de Ni-P et de Co-P était plus large que celle des alliages de Ni et de Co, ce qui indique l'amélioration de la résistance à la corrosion par la formation d'une solution solide de phosphore dissous dans du nickel ou du cobalt cristallin (tableau III.2).

Tableaux III.2 : Taille des cristallites, paramètres du réseau et paramètres de corrosion des revêtements de Ni-P et de Co-P.

échantillons	Propriétés structurales						Paramètres de corrosion		
	2θ (°)	β (°)	d_{hkl} (Å)	D (nm)	a (Å)	c (Å)	I_{corr} (mA/cm ²)	E_{corr} (mV)	R_p (Ωcm ²)
N₀	44,64	0,312	2,028	55,05	3,512	/	1,0987	-592,2	132,04
N₁	44,63	0,292	2,029	56,82	3,514	/	0,9573	-433,0	269,13
N₂	44,65	0,306	2,028	55,13	3,512	/	1,6382	-445,7	189,86
N₃	44,66	0,294	2,027	54,72	3,511	/	1,7963	-426,1	160,82
C₀	42,00	0,291	2,156	58,20	2,156	3,520	0,5198	-621,5	363,75
C₁	41,76	0,293	2,160	58,43	2,160	3,527	0,3037	-608,5	892,72
C₂	41,86	0,286	2,158	59,50	2,158	3,524	0,7304	-612,2	803,03
C₃	41,76	0,300	2,160	58,70	2,160	3,527	1,3527	-579,9	449,50

Références

- [1] S.S. Djokić, *J. Electrochem.Soc.* 146 (1999).
- [2] V. A. Kukareko, *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 116, no. 11, (2015).
- [3] C. Ma, S. Wang, F.C. Walsh, C. Ma, S. Wang, F.C. Walsh. 2967, (2016).
- [4] T. Watanaba, « *Nano-plating : microstructure control theory of plated film and data base of plated film microstructure* ». Elsevier, 2004.
- [5] U. Holzwarth, N. Gibson, *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011).
- [6] A.E. Fetohi, R.M. Abdel Hameed, K.M. El-Khatib, E.R. Souaya, *Int.j. Hydrogen Energy.* 37 (2012).
- [7] S. Hassani, K. Raeissi, M. Azzi, D. Li, M. A. Golozar, and J. A. Szpunar, *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 10, (2009) .
- [8] J. Aljourani, K. Raeissi, and M. A. Golozar, *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 8, (2009).

Conclusion

Conclusion

La résistance à l'usure et à la corrosion, ainsi qu'un faible coefficient de frottement sont les propriétés recherchées pour un revêtement visant une application tribologique, sur cette base les stratégies industrielles font ressortir l'intérêt aux revêtements Ni-P et Co-P pour protéger la pièce de sa dégradation mécanique.

Au cours de cette étude, des couches minces de Ni-P et Co-P ont été synthétisés par voie électrochimique en présence de phosphore avec différentes concentrations. L'ensemble des dépôts a été caractérisé d'un point de vue morphologique, élémentaire et structurale par les techniques usuelles en science des matériaux.

L'étude par voltampérométrie cyclique a révélé que la présence de P dans les bains électrolytiques a été affecté sur la cinétique du dépôt Ni et Co. Cet effet a causé des changements remarquables des Voltampérogramme cyclique. En effet, l'électrodéposition du dépôt précédent est caractérisée par une diminution de la densité de courant du pic de réduction dans le cas du Ni, et une augmentation pour le Co, avec l'apparition du deux pics d'oxydation indiquant que les couches électrodéposées sont constituées de deux types de dépôts probablement Ni et Ni-P dans le cas du bain Ni^{2+} et Co et Co-P pour le bain Co^{2+} .

L'analyse élémentaire des dépôts Ni-P et Co-P a montré que la teneur en P presque constant tout l'augmentation de la concentration du NaH_2PO_2 dans les bains de dépôts.

Du point de vue morphologique, les images AFM et MEB des dépôts Ni-P et Co-P a montré que l'ajout de P a porté des changements aux surfaces. En effet, dans le bain Ni-P les dépôts ont des surfaces fissurées par contre les dépôts Co-P ont une surface granuleuse avec grossissement des grains de tailles différents.

Les résultats relatifs à l'étude structurale ont montré que les dépôts Ni-P élaborés en présence de faible teneur en P ont une structure cristalline. Cet effet est remarquable sur les paramètres de réseau et la taille des cristallites de l'échantillon N_1 .

La résistance à la corrosion des films de Ni-P et Co-P a été caractérisé à l'aide des courbes de polarisation. Cette méthode a révélé que l'ajout de faible quantité de P a amélioré remarquablement les propriétés anticorrosion des dépôts, ceci est traduit par diminution de la vitesse de corrosion (I_{corr}), un anoblissement du potentiel du corrosion (E_{corr}) et une augmentation de la résistance de polarisation des films électro-déposés (R_p).

Résumé

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'effet de la concentration de NaH_2PO_2 comme source de phosphore sur les propriétés des dépôts Ni-P et Co-P électrodéposés sur un substrat d'acier XC48 à partir de bain de sulfate sans additifs à température ambiante. L'étude cinétique des dépôts par la technique voltampérométrie cyclique a révélé que la présence de la source P dans les bains électrolytiques affecte la cinétique des dépôts de Ni et Co. L'analyse élémentaire effectuée par spectroscopie de fluorescence X (XRF) confirme le type de dépôt induit des alliages Ni-P et Co-P, où la teneur en P dépend fortement des conditions de production. L'analyse morphologique des échantillons a été déterminée par microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB) montre que l'ajout de phosphore a un effet de lissage sur les dépôts à base de Nickel un effet de grossissement sur les dépôts à base de cobalt. L'analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) montre que les dépôts en présence de faible teneur en P ont une structure cristalline. L'analyse des droites de Tafel montre que la résistance à la corrosion de ces alliages a été améliorée par l'incorporation d'atome P dans les dépôts.

Mots clés : Electrodeposition, Alliage Ni-P et Co-P, Corrosion.

Abstract

In this work, we are interested in the effect of the concentration of NaH_2PO_2 as a source of phosphorus on the properties of Ni-P and Co-P deposits electrodeposited on an XC48 steel substrate from a sulfate bath without additives at room temperature. The study of the kinetics of the deposits by the cyclic voltammetry technique revealed that the presence of the P source in the electrolytic baths affects the kinetics of the Ni and Co deposits. Elemental analysis performed by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) confirms the type of deposit induced in Ni-P and Co-P alloys, where the P content is highly dependent on production conditions. The morphological analysis of the samples was determined by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) shows that the addition of phosphorus has a smoothing effect on Nickel-based deposits and a magnifying effect on Cobalt-based deposits. Structural analysis by X-ray diffraction (XRD) shows that deposits with low P content have a crystalline structure. The analysis of Tafel lines shows that the corrosion resistance of these alloys has been improved by the incorporation of P atom in the deposits.

Key words : Electroplating, Ni-P and Co-P Alloy, Corrosion.

ملخص

في هذا العمل، نحن مهتمون بتأثير تركيز NaH_2PO_2 كمصدر للفوسفور على خواص رواسب Ni-P و Co-P المودعة كهربائياً على ركيزة فولاذية XC48 من حمام كبريتات بدون إضافات عند درجة الحرارة. أظهرت الدراسة الحركية للرواسب باستخدام تقنية قياس الفولتية الدوري أن وجود مصدر الفوسفور في الحمامات الإلكتروليتية يؤثر على حركية رواسب Ni و Co. ويؤكد التحليل الأولي الذي أجراه التحليل الطيفي للأشعة السينية (XRF) النوع. تدفع الترسبات سبائك Ni-P و Co-P، حيث يعتمد محتوى P بشدة على ظروف الإنتاج. تم تحديد التحليل المورفولوجية للعينات بواسطة الفحص المجهرية للقوة الذرية (AFM) ويظهر المسح المجهرية الإلكتروني (MEB) أن إضافة الفوسفور لها تأثير تنعيم على الرواسب القائمة على النيكل له تأثير تكبير على رواسب الكوبالت. يُظهر التحليل الإنشائي لانحراف الأشعة السينية (XRD) أن الترسبات في وجود محتوى منخفض من الفوسفور لها بنية بلورية. يوضح تحليل خطوط التافل أن مقاومة التآكل لهذه السبائك قد تحسنت من خلال دمج ذرة P في الرواسب.

الكلمات المفتاحية: الترسيب الكهربائي، سبيكة Ni-P و Co-P، التآكل.