



**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE**

**ET POPULAIRE**

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE «Abbés LAGHROUR» KHENCHELA**

**FACULTE DES SCIENCE ET DE LA TECHNOLOGIE**

**Déapertement Science de la matière**

**N°de série :.....**

**Mémoire de fin d'études**

**Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)**

**Spécialité : Physique**

**Option : Physique des Matériaux**

**Intitulé**

**Elaboration et caractérisation des couches  
minces nickel-phosphore**

**Réalisé par :**

- KHOUNI Walida
- BOUKECHACHE Abla

**Membres de jury :**

**Hamam .Z M. Président**

**Dirigé par: M. Iekmine Farid**

**Aissani Linda MCB Examineur**

**Promotion :2017**

## *REMERCIEMENTS*

*Premièrement, merci pour le grand DIEU qui m'a donné le courage et la volonté pour que ce travail soit achevé.*

*Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire pédagogiques de l'Université khenchela et laboratoire de Métallurgie et laboratoire physique des couche minces et application de l'Université Mohamed keïder Biskra .*

*Nous somme très reconnaissantes à docteur LEKMINE FARID, pour ses encouragement et d'avoir accepté l'encadrement de ce mémoire. Son aide et ses conseils ont été précieux pour finaliser ce travail. Nous lui exprimons nos sincères remerciements pour sa patience et sa disponibilité qui m'ont permis de mener à bien ce travail, ainsi que pour m'avoir souvent fait partager sa vaste expérience.*

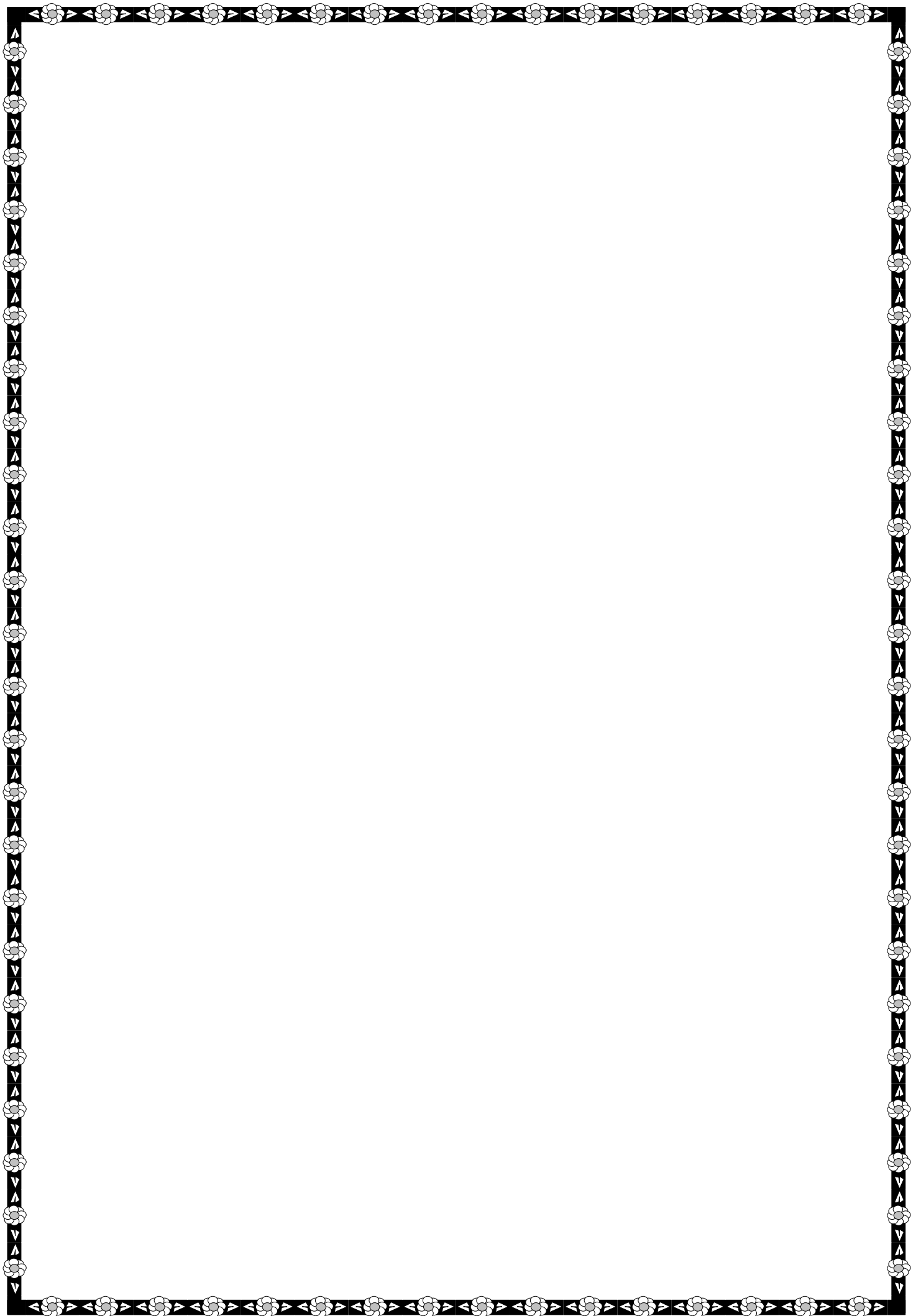
*Je tiens remercie à Mr.Hamam d'avoir accepté de président le jury de la soutenance.*

*Je témoigne également ma reconnaissance à Mm.aïssani lînda , d'avoir accepté , d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants de la faculté des sciences et de la technologie.*

*Je remercie en fin ma famille pour son soutien sans faille durant ces années, je remercie également à tous mes amis et collègues.*

*A tous Un grand merci*





## **Dédicaces**

**Je tiens à dédier ce modeste travail:**

**Mes chers parents ;**

**A tous ceux et toutes celles ;**

**qui m'ont accompagné et soutenu**

**durant cette année d'étude ;**

**A Mes frères et Sœurs ;**

**A toute ma famille et tous mes amis.**



## Tables des matières

Liste des tableaux .....	I
Liste des figures .....	II
Liste des abréviations .....	III
Liste des symboles .....	IV
Référence bibliographique .....	V, VI, VII

## Revue bibliographique

Introduction générale .....	01
-----------------------------	----

### Chapitre I: Généralité sur couches minces

<b>I.1. Introduction</b> .....	<b>03</b>
<b>I.2. couche mince</b> .....	<b>03</b>
I.2.1. Définition de couche mince .....	03
I.2.2. Formation d'une couche mince .....	03
I.2.3. Propriétés et applications des couches minces .....	04
<b>I.3. Traitements thermiques des couches minces</b> .....	<b>04</b>
I.3.1. Densification des couches minces .....	04
I.3.2. Le séchage des couches minces .....	05
I.3.3. Le recuit des couches minces.....	06
<b>I.4. Méthodes de dépôt des couches mince</b> .....	<b>06</b>
I.4.1. Les méthodes physiques .....	06
a. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	06
b. Dépôt par évaporation sous vide .....	06
c. Dépôt par pulvérisation cathodique .....	07
<b>I.4.2. Dépôts chimiques</b> .....	<b>08</b>

a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	08
b. Dépôt par spray pyrolyse .....	09
c. Dépôts chimique en phase vapeur assistée par plasma .....	10
d. La méthode sol gel .....	10
<b>I.5. LES REVETEMENTS .....</b>	<b>11</b>
5.1. Les revêtements métalliques .....	11
5.2. Les revêtements anodiques .....	11
5.3. Les revêtements cathodiques .....	12
<b>I.6. Rappels théoriques sur l'électrodéposition .....</b>	<b>12</b>
6.1. Définition .....	12
6.2. Principe de l'électrodéposition .....	13
6.3. Avantage de l'électrodéposition .....	14
6.4. Mécanisme d'électrodéposition .....	14
6.4.1. Le transfert de charge .....	15
6.4.2. Le transfert de masse .....	15
6.4.3. L'électrocristallisation .....	15
6.5. Loi de Faraday .....	16
6.6. Anode et cathode métalliques .....	17
<b>I.7. Facteurs d'un dépôt électrolytique .....</b>	<b>18</b>
7.1. pH de la solution .....	18
7.2. Densité de courant .....	18
7.3. Température .....	18
7.4. Concentration .....	19
7.5. Nature de l'électrolyte .....	19
7.6. Agitation de l'électrolyte .....	19

7.7. Métal de base .....	19
7.8. Conductibilité de l'électrolyte .....	19
<b>I.8. Electrodéposition de nickel .....</b>	<b>20</b>
8.1. Caractéristiques physico-chimiques du nickel .....	20
8.2. Propriétés physiques .....	20
8.3. Propriétés chimiques et électrochimiques .....	21
8.4. Procédé électrodéposition de nickel .....	21
8.5. Mécanisme d'électrodéposition du nickel .....	21
<b>I.9. NICKELAGE ELCTROCHIMIQUE .....</b>	<b>21</b>
9.1. Principes généraux.....	21
9.2. Les bains de nickelage .....	22
9.2.1. Bain au sulfamate de nickel .....	22
9.2.2. Bain au chlorure .....	23
9.2.3. Bain au sulfat .....	23
9.3. Nickelage chimique en milieu hypophosphite .....	24

## **Chapitre II : TECHNIQUE DE CARACTERISSATIONS**

<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>25</b>
<b>II.1. caractérisation structurales .....</b>	<b>25</b>
II .1.1. La diffraction de rayons X (DRX) .....	25
a . Principe .....	25

b. Détermination de la taille des grains .....	29
<b>II .2. Caractérisations morphologies .....</b>	<b>29</b>
II.2.1. Microscope optique .....	29
<b>II .3. Caractérisation mécanique .....</b>	<b>30</b>
II .3.1. La dureté .....	30
a. Essai Vickers .....	31
<b>Conclusion .....</b>	<b>33</b>

### **Chapitre III: Résultats et discussion**

<b>I. Introduction .....</b>	<b>34</b>
<b>III.1. Elaboration des dépôts .....</b>	<b>34</b>
III.1. 1 .Produits chimique .....	34
III.1.2.Matériels utilisés .....	35
<b>III.1.3Matériaux et conditions expérimentales .....</b>	<b>35</b>
III.1.3.1. Les substrats utilisés .....	35
III.1.3.2 Plaques de Nickel .....	35
<b>III.1 .4.Préparation et nettoyage des substrats .....</b>	<b>35</b>
III.1 .4.1.Polissage mécanique .....	36
III.1 .4.2.Dégraissage électrolyte .....	36
III.1 .4.3.Décapage chimique.....	38
III.1.4.4. Rinçage .....	38
<b>III.1 .5.Bain électrolytique .....</b>	<b>38</b>
<b>III.1.6.Dispositif expérimental.....</b>	<b>39</b>
<b>III.2.Résultat expérimental et discussion .....</b>	<b>41</b>
<b>III.2.1. Analyse par EDX.....</b>	<b>41</b>

III.2.2. Mesure de l'épaisseur .....	42
III.2.3. Test Adhérence .....	43
<b>III.2.4. Analyse des spectres DRX .....</b>	<b>43</b>
III.2.4.1. La taille des cristallites .....	46
<b>III.2.5. La Micro-dureté .....</b>	<b>49</b>
<b>III.2.6. La Microscopie optique .....</b>	<b>51</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>53</b>

## Liste des tableaux

<b>N°Tableau</b>	<b>Titer</b>	<b>Page</b>
<b>CHAPITRE I</b>		
<b>ETUDE THEORIQUE</b>		
<b>Tableau 1</b>	Les différentes propriétés de nickel	<b>20</b>
<b>Tableau 2</b>	Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes au sulfamate de nickel.	<b>23</b>
<b>Tableau 3</b>	Composition des électrolytes au sulfate de nickel	<b>24</b>
<b>CHAPITRE III</b>		
<b>RESULTATS ET INTERPERTATION</b>		
<b>Tableau 1</b>	La composition chimique des substrats utilisés (acier X52).	<b>35</b>
<b>Tableau 2</b>	Compositions chimique du bain de dégraissage électrolytique et conditions opératoires	<b>37</b>
<b>Tableau 3</b>	Compositions chimique du bain d'électrodéposition et conditions opératoire d'obtention un dépôt de composite de nickel/phosphore	<b>39</b>
<b>Tableau 4</b>	Epaisseur des différents dépôts en diverse densité de courant.	<b>43</b>
<b>Tableau 5</b>	Paramètres structuraux des films minces Ni-P.	<b>47</b>
<b>Tableau 6</b>	La dureté (HV) et résistance en différentes densité de courant.	<b>49</b>



<b>Figure 1</b>	Les produits chimiques.	<b>34</b>
<b>Figure 3</b>	Montage de dégraissage électrolytique.	<b>37</b>
<b>Figure 6</b>	Schéma de montage d'électrodéposition	<b>40</b>
<b>Figure 7</b>	Spectre EDX du dépôt composite Ni-P sur l'acier et la distribution des éléments dans le dépôt : (a) 1 A/dm <sup>2</sup> , (b) 3 A/dm <sup>2</sup> , (c) 5 A/dm <sup>2</sup> , (d) 7 A/dm <sup>2</sup> ,	<b>41</b>
<b>Figure 8</b>	Influence de la densité du courant appliqués sur les compositions des dépôts Ni-P.	<b>42</b>
<b>Figure 9</b>	Les spectres de diffraction DRX des dépôts élaborés à différentes densités de courant.	<b>45</b>
<b>Figure 10</b>	Variation de la taille des grains en fonction de la densité de courant.	<b>48</b>
<b>Figure 11</b>	Variation de la dureté (HV) et la résistance en fonction de la densité de courant .	<b>50</b>
<b>Figure 12</b>	Images microscopie optique des différents dépôts de Ni-P élaborés à diversdensités de courant, , (a) : 1A/dm <sup>2</sup> - (b) : 3A/dm <sup>2</sup> - (c) :5A/dm <sup>2</sup> - (d) :7A/dm <sup>2</sup> - (e) :9A/dm <sup>2</sup> .	<b>52</b>



## Liste des abréviations

Symbol	Définition
<b>PVD</b>	Dépôts physiques en phase vapeur
<b>CVD</b>	Dépôt chimique en phase vapeur
<b>PECVD</b>	Dépôts chimique en phase vapeur assistée par plasma
<b>DRX</b>	Diffraction de rayons X
<b>MO</b>	Microscope optique

# Introduction générale

---

## Introduction générale

L'étude de la matière sous forme de couches minces est le sujet d'un nombre croissant d'études depuis la seconde moitié du 20ème siècle, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation de ces couches. [1]

Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration du film. [2]

Parmi un grand nombre de techniques d'élaboration de matériaux micro-ou nanostructures, on peut citer la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition). Ces méthodes sont les plus utilisées et sont très au point, mais elles nécessitent la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Il existe d'autres méthodes d'élaboration moins onéreuses et plus accessibles, notamment l'électrodéposition.

Les méthodes généralement utilisées pour élaborer ce type de couches minces sont les techniques physiques. Ces dernières années, l'électrodéposition est de plus en plus utilisée pour ce type de matériaux car elle présente certains avantages. Elle est plus économique de point de vue matériaux et équipements. Elle est aussi simple à utiliser et permet de réaliser de grandes surfaces, c'est aussi une technique adaptable à l'industrie. [3]

L'électrodéposition du nickel est semblable à d'autres procédés d'électrodéposition qui emploient des anodes en métal solubles et une électrode de travail (cathode); ou on fait circuler courant continu entre deux électrodes immergées dans une solution conductrice, aqueuse de sels de nickel. L'écoulement de courant provoque la dissolution de l'anode et le recouvrement de la cathode par du nickel.

Dans notre travail, nous avons élaboré des revêtements de Nickel .phosphore sur des substrats d'acier de type X52. Nous avons déposé par la méthode d'électrodéposition. Les dépôts de Nickel chimique ont été réalisés dans une solution

# Introduction générale

---

contenant l'hypophosphite de sodium comme réducteur, substance très répandue industriellement et qui permet l'incorporation du phosphore dans le dépôt en améliorant certaines propriétés.

La caractérisation des dépôts obtenus a été étudiée par : diffraction des rayons X, la morphologie par microscope optique, la dureté.

Ce mémoire est réparti en trois chapitres qui traitent essentiellement de l'élaboration électrodéposition de couche mince Nickel phosphore.

- Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les couche minces, et présente quelques procédés de dépôt , et leurs propriétés, leurs domaines d'utilisation et donne un aperçu général sur la technique d'électrodéposition utilisée.
- Dans le deuxième chapitre, on décrit en détail les techniques expérimentales et les méthodes qui ont été utilisées pour l'accomplissement de ce travail.
- Le dernier chapitre donne les résultats de préparation et de caractérisation obtenus ainsi que des discussions portant sur ces résultats obtenus lors de cette étude.

L'ensemble de travaille est finalisé par conclusion générale.

## I.1. Introduction

L'élaboration des couches minces est une étape décisive, car les propriétés physiques du matériau résultant en dépendent, il est donc important de choisir la méthode d'élaboration la plus appropriée à l'application destinée et de contrôler au maximum les conditions d'élaboration. Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces de Ni P, dans ce chapitre on a décortiqué la méthode électrodéposition, qui la méthode adoptée dans notre étude.

## I.2.couche mince

### I.2.1. Définition de couche mince :

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques s'exprima habituellement en nanomètres. Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physicochimiques acquise par le matériau selon cette direction [4].

### I.2.2. Formation d'une couche mince :

En général, les trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince [5].

**Etape n°1:** de Création de l'espace à déposer, il y a trois modes de mettre un matériau en phase vapeur: l'évaporation, la pulvérisation et les gaz de vapeurs chimiques.

**Etape n°2:**Transfert de l'espace à déposer, le transport de l'espèce en phase vapeur de la source vers le substrat peut se dérouler sous collisions entre atomes et molécules.

**Etape n°3:**Croissance de la couche sur le substrat, cette étape prend en compte le dépôt de la couche avec les processus de nucléation et de croissance.

## **I.2.3. Propriétés et applications des couches minces :**

Les diverses propriétés qu'ont les couches minces ouvrent la voie à plusieurs champs d'applications et à plusieurs fonctions [6] :

-optique (filtres optiques, guides optiques, revêtements réflecteurs, couches antireflets, ...).

-électrique (conductivité, contacts, composants solides actifs et passifs, isolants...)

-magnétique (stockage d'information, dispositifs de sécurité, capteurs...).

-mécanique-(revêtements-tribologiques...).

- chimique (résistance à la corrosion, revêtements catalytiques, couches protectrices...).

## **I.3.Traitements thermiques des couches minces:**

Un traitement thermique est nécessaire pour obtenir les couches minces du matériau souhait car les propriétés physiques en dépendent, il s'effectue en deux étapes à savoir le séchage et le recuit [7].

### **I.3.1.Densification des couches minces :**

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue à 100°C, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense [8]. Les recuits peuvent être réalisés sur une large gamme de température et sur des durées variables. Ces deux opérations sont nécessaires à l'obtention de couches minces de bonnes qualités [9].

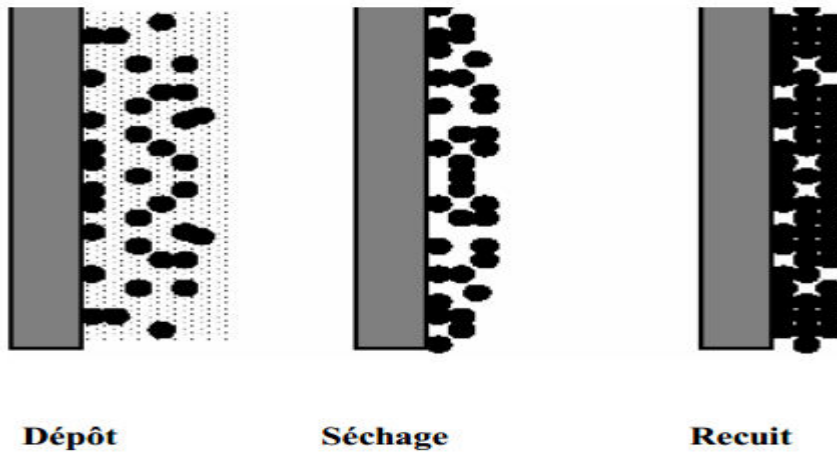


Figure. (I.1) : influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces [8].

### I.3.2. Le séchage des couches minces :

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires  $p$  induites à l'interface liquide- vapeur à l'intérieur des pores.

La tension à la surface de séchage est donnée par l'équation de Laplace : [10]

$$p = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (\text{I.1})$$

Où

$\theta$  est l'angle de contact du ménisque s'éloignant et du pore vide.

$p$  est la tension superficielle du sol.

$r$  le rayon des pores.

## I.3.3. Le recuit des couches minces :

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécanique dans le film mince [11].

## I.4. Méthodes de dépôt des couches mince

Il existe de nombreuses techniques de dépôt de fabrication de couches minces de dimension micro ou nanométrique d'un matériau recouvrant un autre support (métal, céramique, verre,...), appelé substrat .Ces couches minces ont pour but de modifier les propriétés mécaniques, électriques, optiques,...) tout en conservant ses propriétés massives [11].

### I.4.1. Les méthodes physiques :

#### a. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) :

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la Pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes [16] :

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de Clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

#### b. Dépôt par évaporation sous vide :

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium, la température d'évaporation de ce métal étant

inférieure à la température de fusion du creuset (en tungstène). La figure ( I.2 ) montre le principe de cette technique [12].

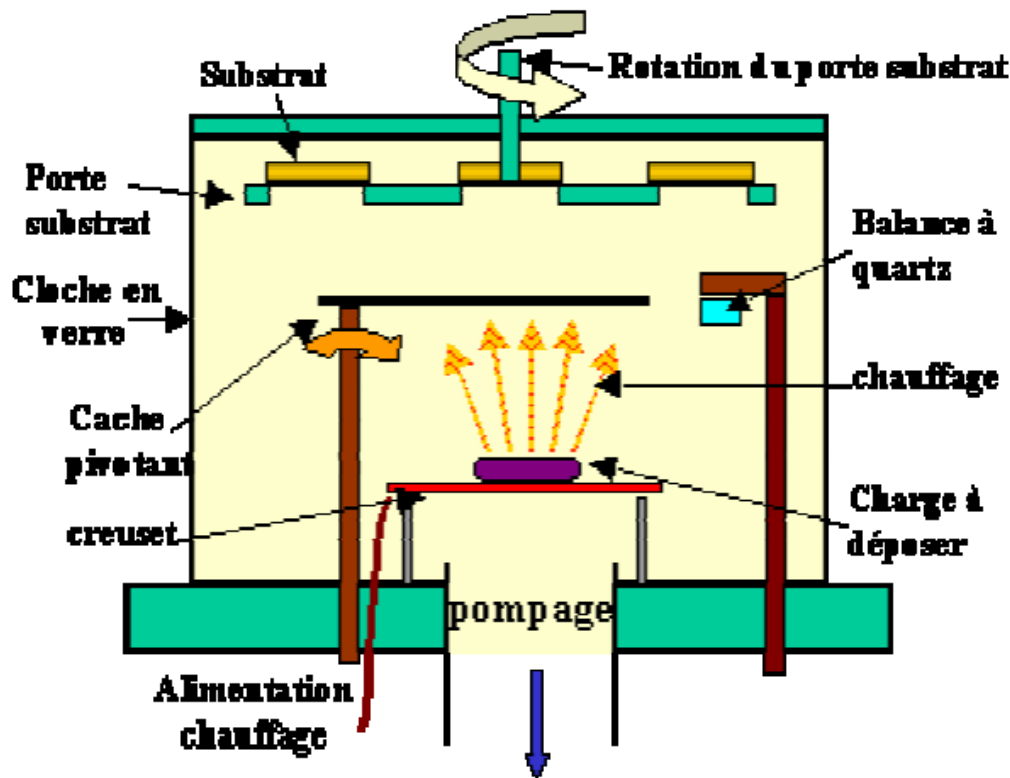


Figure. (I.2) : bâti de dépôt par évaporation thermique [13].

### c. Dépôt par pulvérisation cathodique :

Dans la déposition de ce type, on considère une cible constituée du matériau à déposer, que l'on bombarde par un flux d'ions inertes (Argon, Hélium,...) dans une chambre à vide [12]. Cette couche est le constituant présent sur la cathode (l'autre électrode) au début de la pulvérisation.

La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection des atomes superficiels d'un matériau à déposer par des atomes ionisés d'un gaz, en général inerte, et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince [14].

Il existe entre les parois de cet espace un champ électrique important qui accélère les ions qui se dirigent vers la cathode. Les ions bombardés sur la cible éjectent des atomes et créent des électrons secondaires, qui sont à leur tour accélérés par le champ électrique de l'espace sombre et ainsi entretiennent le plasma par des collisions [7].

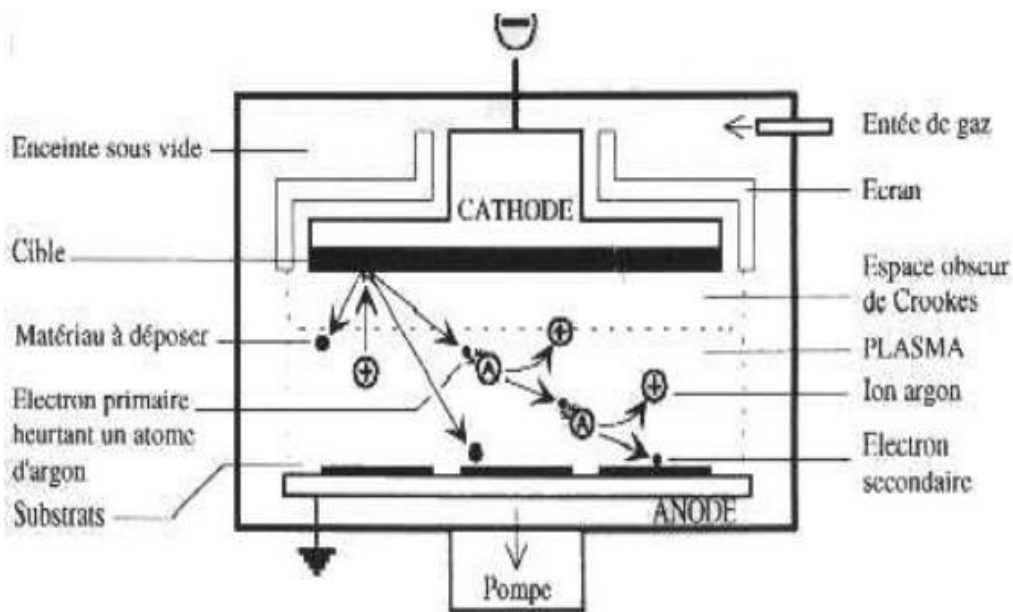


Figure. (I.3) : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [15].

## I.4.2. Dépôts chimiques

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à réduire les ions en solution du métal à déposer soit par réaction avec la surface du matériau à recouvrir, soit par réaction avec un autre corps présent dans la solution.

### a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le dépôt en phase vapeur chimique CVD (Chemical Vapor Deposition) consiste à évaporer le matériau à déposer sur un substrat [18]. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseurs très variables aussi bien sur

substrats isolants que conducteurs. Cette technique est caractérisée par son faible coût et elle permet d'obtenir des dépôts sur des formes complexes et sans nécessité d'un vide poussé [19].

Le procédé de dépôt peut se résumer en 5 phases :

- transport du (ou des) espèces réactives gazeuses vers le substrat.
- adsorption des réactifs sur la surface.
- réaction en phase adsorbée et croissance du film.
- désorption des produits secondaires volatils.
- transport et évacuation des produits gazeux.

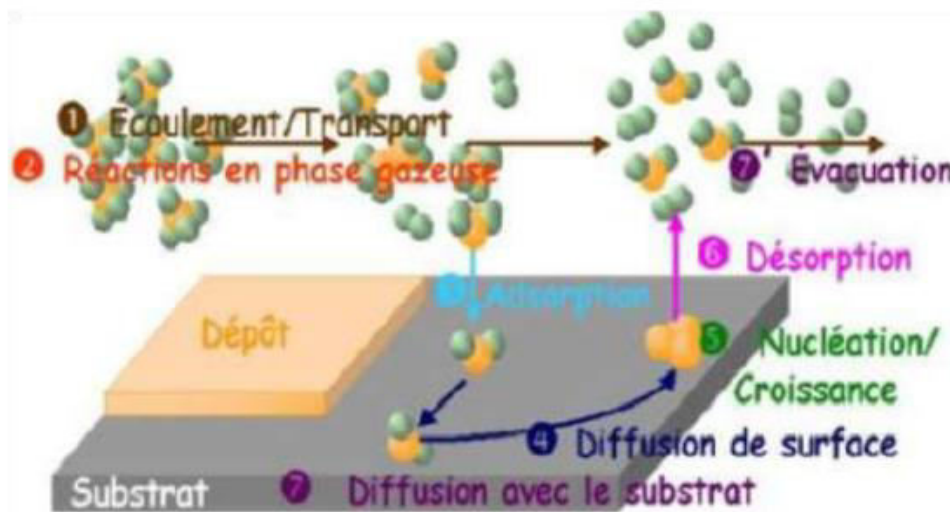


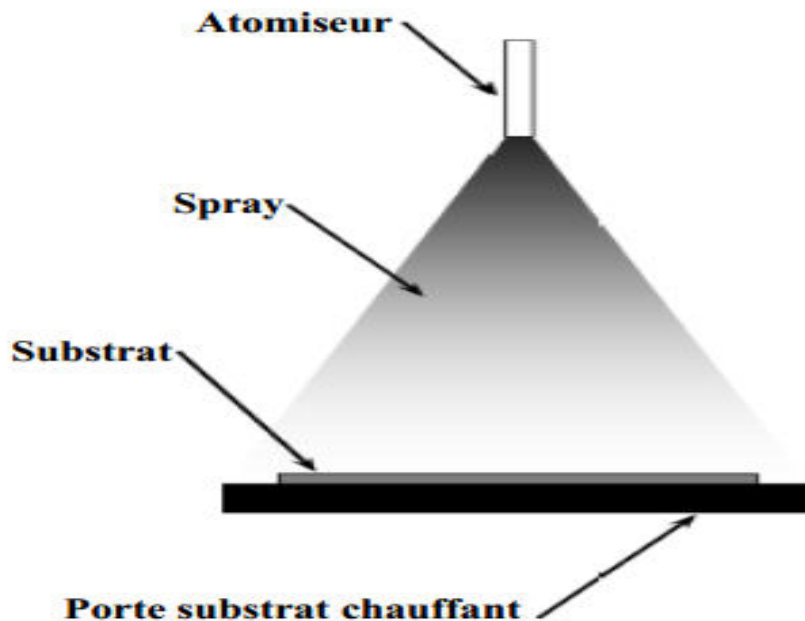
Figure. (I.4) : Les étapes d'une opération de CVD activée thermiquement [19].

### b. Dépôt par spray pyrolyse : (pulvérisation pyrolytique)

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, Le dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé [20].

Le principe de cette technique est basé sur la formation des gouttelettes d'une solution contenant les différents constituants du composé transportés par un flux pour être déposés sur un substrat chauffé par un système de chauffage à des températures appropriées (l'activation de la réaction chimique entre les composés)[21].

L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide [22].



**Figure. (I.5) : diagramme schématisé d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [23].**

### **c. Dépôts chimique en phase vapeur assistée par plasma(PECVD) :**

Cette technique permet de déposer des couches minces homogènes de matériaux divers (polymères, céramiques, hybrides) avec une épaisseur contrôlée sur différents types de supports plus ou moins complexes.

L'énergie d'un plasma créé par une décharge électrique entre deux électrodes en présence d'espèces gazeuses [24].

### **d. La méthode sol gel :**

Le procédé sol-gel est une méthode idéale pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces.

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement [25].

La méthode sol- gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres) [26].

### **I.5.LES REVETEMENTS**

#### **I.5.1. Les revêtements métalliques :**

Les revêtements métalliques, constitués par une couche d'un métal résistant à la corrosion dans le milieu considéré, apportent souvent une fonction mécanique supplémentaire, de type antiabrasion ou antifrottement. Ils sont dit cathodique ou anodique de fait de leur mécanisme de protection qui dépend de la position du métal de protection dans l'échelle des potentiels de dissolution. Les revêtements métalliques peuvent être élaborés à l'aide de procédés appartenant aux grandes familles suivantes:

La projection thermique, les procédés physiques ou chimiques de dépôt à partir d'une phase gazeuse, la déposition chimique, l'immersion dans du métal liquide et l'électrodéposition [27].

#### **I.5.2. Les revêtements anodiques (ou les sacrificielles) :**

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) que nous avons déjà évoqué. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant catholiquement le métal de base [28].

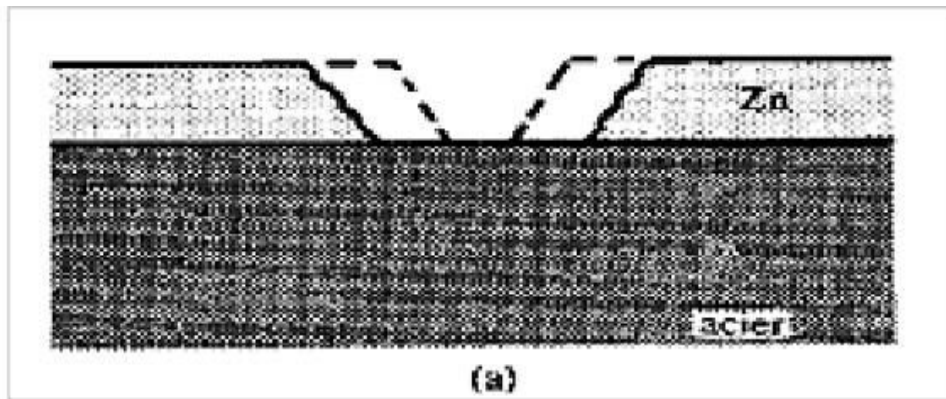


Figure. (I.6): Revêtement anodique [30].

### I.5.3. Les revêtements cathodiques (ou les nobles) :

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravé par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique" [29].

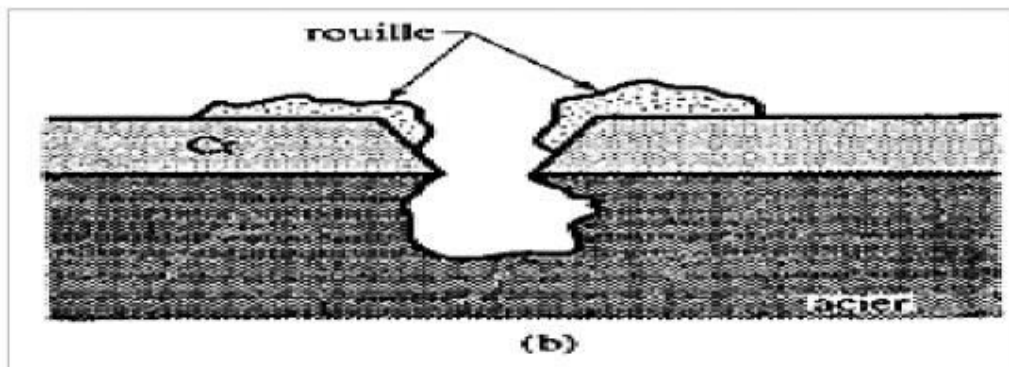


Fig. (I.7) : Revêtement cathodique [30].

## I.6. Rappels théoriques sur l'électrodéposition

### I.6.1. Définition:

L'électrodéposition est une méthode de dépôt de couches minces en phase liquide qui se fonde sur des réactions électrochimiques provoquées par une source de courant externe. Elle consiste en l'électrodéposition d'ions métalliques en solution. C'est un processus très utilisé dans l'industrie pour beaucoup de types d'applications [31].

L'électrodéposition dépend de nombreux paramètres :

- la nature du substrat et son état de surface.
- le bain d'électrodéposition (solvant, espèces et concentrations, pH, complexant, électrolyte support).
- le potentiel ou la densité de courant imposé ou l'impulsion imposée.

## I.6.2. Principe de l'électrodéposition

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe, figure (I.1), présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs...

Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre [32].

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 métallique. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire vers le substrat.

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées [33].

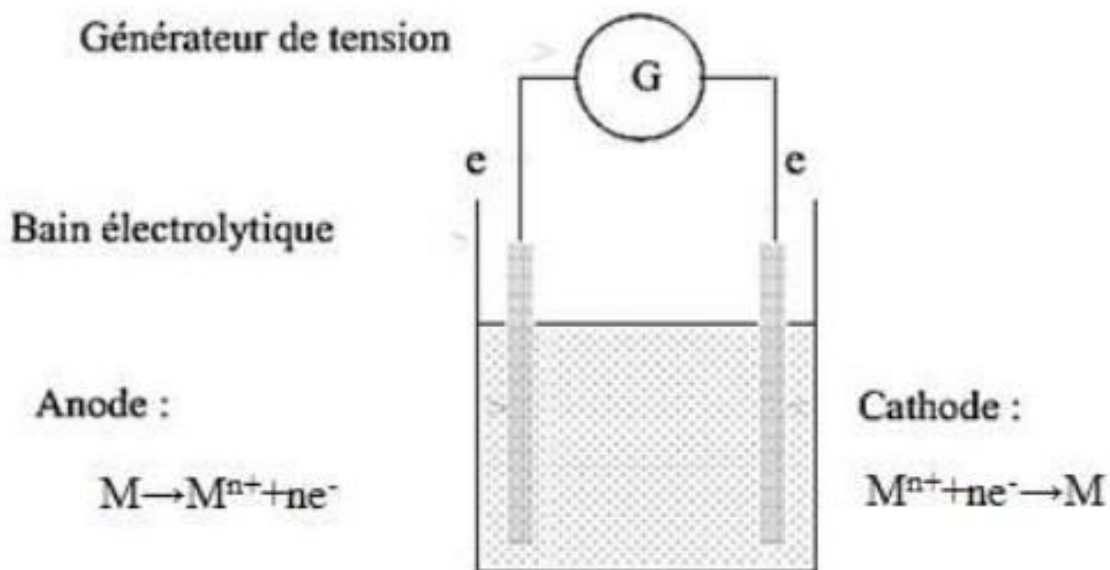


Figure (I.8) : réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaîne électrochimique [26].

### I.6.3. Avantage de l'électrodéposition

La technique de dépôt électrolytique offre plusieurs avantages en comparaison à d'autres techniques de dépôt [34,35] :

- La texture du matériel électrodéposé dépend de la composition de l'électrolyte.
- La composition, la morphologie et la bonne adhérence entre le film déposé et le substrat, la température, la tension de l'électrode, et de sa capacité intrinsèque de contrôler le taux de croissance du film en régulant les quantités électriques telles que la densité de courant, la charge, ou le potentiel de dépôt [31].
- Le rendement élevé, l'amortissement de l'équipement électrochimique, et la bonne reproductibilité des résultats [36].

## I.6.4. Mécanisme d'électrodéposition

Un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électro cristallisation peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes [37] :

### I.6.4.1. Le transfert de charge :

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Dans le cas d'un dépôt métallique réalisé par voie électrochimique, le métal se dépose sur la cathode selon la réaction d'équation suivante :



Ou  $Mn$ , est l'ion métallique et  $n$  sa valence.

$M^{n+}$  : ce sont les ions métallique à déposer.

$e^{-}$  : les électrons provenant de l'électrode conductrice.

Les transferts de charges s'effectuent le plus fréquemment en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires [38].

### I.6.4.2. Le transfert de masse :

La réaction électrochimique de transfert de charge, une ou plusieurs étapes de transport de matière peuvent se produire et réguler le déplacement des espèces vers l'interface électrochimique. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes [37] :

- La migration : des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre les électrodes.
- La diffusion : Les modifications de concentration de la solution électrolytique, au niveau de l'électrode, en raison du passage du courant électrique, entraîne une variation du potentiel chimique.
- La convection de la solution (agitations mécanique, thermique...).

**I.6.4.3. L'électrocristallisation :**

Le processus de dépôt cathodique d'un métal peut être, dans une certaine mesure, assimilé à un processus de cristallisation et a donc été appelé « électrocristallisation ». Il se fait en deux temps bien distincts: Formation de germes et croissance de ces derniers pour former des cristaux plus ou moins bien constitués [39]. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se sera constitué de petits cristaux [40].

**I.6. 5. Loi de Faraday**

Michael Faraday a montré dans ses travaux classiques que la quantité de métal déposée à la cathode et la quantité dissoute à l'anode sont proportionnelles à la quantité d'électricité mis en jeu, et le temps de l'électrodéposition [41].

Faraday relie également la quantité du métal déposés ou dissous à son poids atomique et aux nombre d'électrons impliqués dans la réaction électrochimique.

Soit un dépôt électrochimique effectué à un courant  $I$  imposé permettant la réduction du métal. L'analyse de la réponse  $E=f(t)$  enregistrée au cours d'une déposition permet de calculer la quantité de charges  $q$  qui traverse la cellule et d'en déduire la masse et l'épaisseur du dépôt [42].

$$q = It \quad (I.2)$$

Lorsqu'on dépose un élément de masse molaire  $M$  par électrolyse à partir de ses ions de valence  $n$ , la masse  $m$  déposée pendant le temps  $t$  peut être calculée par la loi de Faraday, si toutefois le rendement en courant est de 100% :

$$m = Mit / nF = Mist / nF \quad (I.3)$$

Où

$m$  : masse déposée (g) ;

$M$  : masse molaire de l'espèce réduite au cours de la réaction ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$I$  : intensité de courant de l'électrolyse imposé pour déposer le métal  $M$  (A);

**t** : durée du dépôt (sec) ;

**i** : densité de courant ( $A/cm^2$ ) ;

**S** : superficie de l'électrode ( $cm^2$ ) ;

**n** : nombre de moles d'électrons échangés dans la réaction de réduction (égal à la valence pour un ion simple) ;

**F** : constante de Faraday.

La vitesse  $V$  d'électrodéposition peut être déduite de l'expression précédente ; ainsi si on appelle l'épaisseur du film métallique déposé pendant un temps  $t$ , la vitesse en m/s est donnée par :

$$V = \varepsilon / t \quad (\text{I.4})$$

La masse  $m$  est calculée, connaissant la masse volumique  $\rho$  du métal déposé :

$$m = \rho S \varepsilon \quad (\text{I.5})$$

De (I.3) et (I.5) on obtient :

$$V = Mi / nF\rho \quad (\text{I.6})$$

### I.6.6. Anode et cathode métalliques

Lorsqu'un métal  $M$  est en contact avec une solution de ses ions  $Mn+$ , deux phénomènes peuvent se produire [43] :

a) -Des atomes du métal s'oxydent en perdant chacun  $n$  électrons :



Les ions  $Mn+$  partent alors en solution, tandis que les électrons restent dans le métal et un courant électrique peut en être extrait. Le métal constitue dans ce cas une électrode. Par définition, une électrode qui est le siège d'une oxydation est appelée **anode**.

b)-Des électrons provenant du métal réduisent des ions  $Mn^{+}$  en solution et se déposent sur le solide sous forme d'atomes M :



Le métal est dans ce cas le siège d'une réduction et l'électrode est appelée **cathode**.

### I.7. Facteurs d'un dépôt électrolytique

#### I.7.1. pH de la solution

La des ions hydrogène joue un rôle important lors d'électrodéposition des métaux, surtout ceux qui se déposent aux potentiels très électronégatifs. Dans ces conditions, le dégagement d'hydrogène est important, par conséquent, le rendement de courant diminue. Le dégagement d'hydrogène influe, non seulement, sur le rendement de courant mais, aussi, sur la structure et les propriétés physico-chimiques des dépôts.

Elle influe, énormément, sur le processus cathodique. La polarisation augmente avec la diminution des pH. Aux valeurs bases de pH la structure est plus fine .

Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition de substances tampons [44].

#### I.7.2. Densité de courant

Lors de l'électrodéposition, la densité de courant influe sur la structure des dépôts. Aux basses valeurs, les variations de concentration près de l'électrode n'ont aucune incidence sur le processus d'électrodéposition, la croissance de germes cristallins à lieu plus facilement. Aux grandes valeurs, les variations près de la cathode deviennent.

En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions [45].

#### I.7.3. Température

La température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croissent aussi, cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la

température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les

Centres actifs de croissance des cristaux. Ainsi, elle favorise une croissance de petits cristaux [46].

### I.7.4. Concentration

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure micro cristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [47].

### I.7.5. Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal. L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus avec les sels simples [48].

### I.7.6. Agitation de l'électrolyte

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [48].

## I.7.7. Métal de base

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir (effets épi tactiques). Les propriétés de la couche dépendent pour beaucoup de celle de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie [47].

## I.7.8. Conductibilité de l'électrolyte

L'addition d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire qui ne prennent pas part au processus électrolytique mais permettant de diminuer la résistance de l'électrolyte, est souvent intéressante. La tension appliquée à la cellule peut être plus petite dans ce cas et, de ce fait, l'énergie consommée est plus faible [48].

## I.8. Electrodeposition de nickel

### I.8.1. Caractéristiques physico-chimiques du nickel

Le nickelage constitue le procédé de revêtement électrolytique le plus répandu tant par les quantités utilisées que par le grand nombre d'applications liées à sa relative facilité de dépôt à des épaisseurs très variables, à ses propriétés mécaniques et à la variété des substrats ainsi couverts [30].

### I.8.2. Propriétés physiques

Le nickel est un métal blanc à reflet jaunâtre, assez ductile et tenace. Il s'allie par voie thermique avec de nombreux métaux : fer, cuivre, chrome, cobalt, manganèse etc., mais, par la voie électrolytique, le nombre de métaux et d'alliages et leurs applications sont considérablement plus restreints : cobalt, fer, phosphore, tungstène, étain [49].

Symbol	Ni
Masse volumique	8,9 g/cm <sup>3</sup> (dépôts électrolytiques : variant de 8,85 à 8,93)
Temperature de fusion	1 455°C
Coefficient de dilatation	13,6 10 <sup>-6</sup> (°C) <sup>-1</sup> à 20 °C
Conductivité thermique	74 à 95 W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>
Résistivité électrique	6,85 μΩ · cm (de 6,8 à 11,5 pour les dépôts électrolytiques)
Résistance à la rupture R <sub>m</sub>	> 350 MPa
Limited'élasticité R <sub>e</sub>	150 MPa
Cristallisation	cubique faces centrées (a <sub>0</sub> = 0,3524 nm)
Température de Curie	359 °C
Champ coercitif	280 à 400 A/m (Fer : 50 à 80 A/m)
Aimantation à saturation	0,61 T (Fer : 2,16 T)
Isotopes stables	58Ni : 68,3 % 60Ni : 26,1 % 62Ni : 3,6 % 64Ni : 0,9 %

Tableau(I.1): Les différentes propriétés de nickel [49].

### I.8.3. Propriétés chimiques et électrochimiques

Le nickel sous forme d'ions, se trouve essentiellement au degré d'oxydation + 2. Il peut se présenter au degré + 3 et très exceptionnellement au degré + 4. Au degré d'oxydation 2, le nickel donne de manière générale des composés verts, de degrés d'hydratation différents (essentiellement avec 6 ou 7 molécules d'eau).

Les propriétés électrochimiques des revêtements de nickel ont principalement été étudiées dans le cas du bain de Watts essentiellement en milieu chlorure de sodium [49].

## I.8.4. Procédé électrodéposition de nickel

Électrodéposition du nickel est l'un des procédés de placage de métal les plus courants, plus de la moitié de la production globale mondiale du nickel est utilisé sous la forme de revêtements. La raison de son utilisation répandue réside dans la combinaison des ces propriétés utiles conjointement avec un coût relativement faible du métal.

## I.8.5. Mécanisme d'électrodéposition du nickel

L'électrodéposition de nickel est similaire à d'autres procédés d'électroformage qui emploient des anodes métalliques solubles; autrement dit, le courant continu est amené à circuler entre deux électrodes immergées dans une solution conductrice, aqueuse de sels de nickel. Le flux de courant continu provoque l'une des électrodes (l'anode) pour dissoudre et l'autre électrode (la cathode) pour se couvrir par le nickel. Le nickel en solution est présent sous la forme de bivalent, ions chargés positivement ( $\text{Ni}^{+2}$ ). Quand le courant passe, les ions positifs réagissent avec deux électrons ( $2e^-$ ) et sont converties en nickel métallique (Ni) à la surface de la cathode.

Les ions de nickel déchargés à la cathode sont ainsi reconstitués par ceux formés à l'anode [19].

## I.9. NICKELAGE ELCTROCHIMIQUE :

### I.9.1. Principes généraux

Les dépôts de nickel s'effectuent par électrolyse de solutions des sels de nickel (sulfate, chlorure, sulfamate, fluoborate) à pH acide (compris entre 2 et 5), à des températures de l'ordre de 50 à 75<sup>0</sup> C, et à des densités de courant variant de 2 à 30 A/dm<sup>2</sup>. Les anodes sont en nickel : leur dissolution assure un apport constant en cations. Le nickel est présente dans l'électrolyte sous forme ionique et se teneur détermine les densités de courant maximales admissibles. Le chlorure de nickel fournit des ions chlore qui assurent une bonne dissolution de l'anode et augmente la conductivité de l'électrolyte [49].

Les sels simples fournissent une haute activité en cations  $\text{Ni}^{++}$  puisque entièrement dissociés. Anode et cathode sont alors le siège de réactions symétriques assurant ainsi la constante de l'électrolyte :



et :  $Ni^{++} + 2e^{-} \rightarrow Ni$  (dépôt de nickel à la cathode) [49].

**I.9.2. Les bains de nickelage :**

Il existe quatre principaux bains de nickelage : bain de Watts, bain au Nickel Sulfamate, bain au Chlorure .

**I.9.2.1. Bain au sulfamate de nickel :**

Le bain au sulfamate de nickel est constitué principalement de sulfamate de nickel, d'acide Le sulfamate est le constituant principal, le bain étant constitué d'un sel de l'acide sulfamique. La formule brute du sulfamate de nickel est  $Ni(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O$  et de borique et de chlorure de nickel [50].

En utilisant ce type de bain, on peut travailler avec des densités de courant cathodique allant jusqu'à 50 A/dm<sup>2</sup> en utilisant une agitation adaptée. Le contrôle du pH s'effectue à l'aide d'acide sulfamique ( $NH_2SO_3H$ ) et de carbonate de nickel ( $NiCO_3$ ) [49].

Constituants et paramètres du bain	Sans chlorure	Au chlorure
Sulfamate de nickel $Ni(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ [g/l]	450	270 à 330
Chlorure de nickel $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	.....	15
Acide borique $H_3BO_3$ [g/l]	30	30 à 45
pH	3à5	3.5à4.2
Température (°C)	40 à 60	25 à 70
Densité de courant [A/dm <sup>2</sup> ]	15 à 32	2 à 15
Agitation	Indispensable	

**Tableau. (I.2): Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes au sulfamate de nickel [48].**

**I.9.1.2. Bain au chlorure:**

L'amélioration de la conductivité, du pouvoir de répartition et des rendements apportés par les ions chlorures sont caractéristiques de ce type d'électrolyte [48].

\*La conductibilité de ces bains étant plus élevée

\*La répartition du dépôt est meilleure

\*La tension entre les électrodes est plus faible.

\*Les ions chlorure dépassivent le nickel lors d'interruptions de courant une bonne.

\*Les dépôts obtenus ont des contraintes internes élevées et sont fragiles [30].

### I.9.1.3. Bain au sulfate:

L'apport en ions nickel :  $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dont la solubilité dans l'eau est élevée (570 g/L à 50°C). Concentration dans les bains est comprise entre 150 et 400 g/L.

L'augmentation de la concentration en sel métallique permet d'accroître la densité de courant limite de travailler à des vitesses de déposition plus élevées.

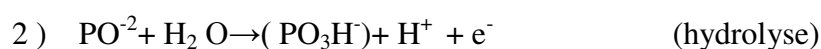
En présence de sulfates, les anodes en nickel tendent à se passiver en formant un oxyde de nickel noirâtre qui a tendance à gêner la dissolution du nickel [30].

Constituants	Gamme de teneurs	Teneur moyenne [g/l]
Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150 à 400	260
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 à 80	40
Ou équivalent en NaCl	10 à 40	
Acide borique $\text{H}_3\text{BO}_3$	15 à 60	40
pH	3 à 5	4

**Tableau. (I.3) : Composition des électrolytes au sulfate de nickel [48].**

### I.9.3. Nickelage chimique en milieu hypophosphite:

Les étapes qui conduisent à la formation du dépôt de nickel à base d'hypophosphite sont les suivantes [51] :



La réaction (1) exprime que l'hypophosphite de soude se réduit en méta phosphite en perdant son hydrogène. Ce phénomène nécessite la présence d'un catalyseur dont le rôle est joué par le nickel.

La réaction (2) correspond à la transformation du métaphosphite en phosphite avec libération d'un ion hydrogène.

La réaction (3) est la réaction de réduction proprement dite de l'ion  $\text{Ni}^{+2}$  par l'hydrogène atomique.

## Référence bibliographique

- [1] Lilia Baghriche. Thèse Doctorat. Université Frères Mentouri (2015)
- [2] ATTALLAH MOURAD. Thèse de doctorat. Université Mentouri Constantine (2010).
- [3] HADDAD YASSINE. Thèse Magister, université Ferhat abbas Sétif
- [4] Père Rocai Cabarrocas , Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [5] litiem halima .Thèse de master. Université kasdi merbah Ouargla (2012)
  
- [6] H. Jiang, H.J.Wlatlaw, M.Ostling, F.M.D'heule, C.S. Pettrson, J.Appl.phys 65, p567, (1989).
- [7] BENYAHIA El-Hachmi / Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nano cristaux de ZnO .Thèse magister Université Mentouri Constantine .
- [8] MOHAMED CHERIF BENACHOUR. Thèse magister ,Mentouri Constantine.
- [9] KACEL TAWOUS. Thèse de magister Université Ferhat Abbas–SETIF (2007)
- [10] M. Sébastien Rabaste, Thèse de Doctorat .Université Claude Bernard – Lyon I (2003).
- [11] Boudrifa Ouassila.Mecanisme de formation de couche mince de Fer –Nickel obtenu par PDV .these Magister. Université Frehat Abbas Setif. (2010)
- [12] Elaboration des couches minces et techniques expérimentales par le Professeur Abdelhakim MAHDJOUR Année universitaire 2010/2011
- [13] DARANFAD OUARDA. Thèse Magister, université Mentouri Constantine
- [14] J.H.Gülpen et al., Growth of silicides in Ni-Si and Ni-SiC bulk diffusion couples, Zeitschrift fur metallkunde, 86, (1995), pp. 531-539.
- [15] T.Terasako, S.Shirakata andT. Kariya, Thin Solid Film 420-421 (2002)13-18
- [16] Abdellah MOUSTAGHFIR .Thèse de doctorat. Université BLAISE PASCAL (2004).
- [17] F.Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de Magister en physique, univ-Mentouri- Constantine,(2010).
- [18] L.I.Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev and A. Shopov, Thin Solid

- Films 186 (1990) pp 107-112.
- [19] S.Hariech, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », mémoire de magister en physique, univ-Mentouri- Constantine, (2009).
- [20] Hassiba Moualkia .thèse de doctorat .Université Mentouri Constantine(2010)
- [21] K. S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu , E, Enache-Pommer , J. E. Boercker , C. Barry Carter , U.R. Kortshagen , D.J. Norris , and E.S. Aydil, “Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices” Nano Lett, vol. 7, pp. 1793-1798, (2007).
- [22] DARANFAD OUARDA. "Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique " , Thèse de magister , Université Mentouri Constantine .
- [23] Ammar mosbah /Elaboration et caractérisation de couche mince d’oxyde de zinc, thèse doctorat, université mentouri \_ Constantine spécialité : matériau. (2009).
- [24] Konuma M., Film Deposition by Plasma Techniques, Springer-Verlag Ed, (1992).
- [25] K. Mouhli, K.Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia (2010).
- [26] M. S. RABASTE, «Microcavités optiques élaborées par voie sol- gel», thèse de doctorat, université de CLAUDE BERNARD - LYON 1(2003).
- [27] R. François, Corrosion et dégradation des matériaux métalliques Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés, IFP Publications, Editions Technip, 2009.
- [28] B. Baroux, La corrosion des métaux, Passivité et corrosion localisée, Dunod, Paris, 2014.
- [29] E. Bardal, Corrosion and Protection, Engineering Materials and Processes, Springer, 2003.
- [30] Amer Mekkaoui. Élaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel Déposés Par Voie Electrochimique ,2013.
- [31] G. Yogeewaran, C.R. Chenthamarakshan, A. Seshadri, N.R. de Tacconi, K. Rajeshwar, Thin Solid Films 515 (2006)2464–2470.
- [32] P.Jean CUNAT,Aciers inoxydables .Proprietes.Resistance à la corrosion

- ,Techniques de l'Ingénieur, M 4541.
- [33] Derbal Sabrina. Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn. These Magister (2014)
- [34] L.C. Wang, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, M. Taoc, Thin Solid Films 515 (2007)3090–3095.
- [35] M.R. Majidi, K. Asadpour-Zeynali, B. Hafezi, Electrochimica Acta54 (2009)1119–1126.
- [36] W.H. Ho, H.C. Liu, H.C. Chen, S.K. Yen, Surface & Coatings Technology 201 (2007)7100–7106.
- [37] Hamri Nadia. Electrodeposition de films passifs sur différents supports. Thèse Magister (2011).
- [38] Leila RABAH, pour obtenir le grade de Docteur De L'universite De Reims, (2007).
- [39] J. Yuan, P. Zhang, Z. Liang and L. Sun, Key Eng. Mater, V. 527, 2008.
- [40] J. Mallet, thèse de doctorat, Université de Reims, 2004
- [41] S. Boussaggama, «Caractérisations des dépôts Ni-TiO<sub>2</sub> élaboré par la voie électrochimique», mémoire de master, Université de Biskra, 2015.
- [42] Elhachmi Guettef Temam . laboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et de ses Composites Ni/Mo Elaborés par voie Electrolytiques. Mémoire de doctorat Université Biskra (2015)
- [43] Bouzidi Badraddine. These de Magister, Université Ferhat Abbas Setif.
- [44] Y.D. Gamburg, G. Zangari, Theory and practice of metal electrodeposition, Springer Science+Business Media, LLC, 2011.
- [45] REZGUI Imane, thèse de magister, université de Batna,08 Décembre 2010.
- [46] L. Antropov, Electrochimie Théorique, Moscou, 1965.
- [47] S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Felix Alcan, Paris, 1936.
- [48] DEBCHI Fatma et MECHRI Djamila. Thèse Master. Université Biskra (2012).
- [49] Y. Bade, Revêtement Métalliques par la voie Electrolytique « Nickelage », technique de l'ingénieur, 4-1989, M 1610.
- [50] Aurélie GODON. Thèse Doctorat. Université de La Rochelle (2010).
- [51] Melleb Amina. Thèse Master , Université Echahid Hamma Lkhadar d'El Oued (2015).



### Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter une description générale des différentes techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisations (structurales, morphologiques, mécaniques) des échantillons élaborés. Nous rappelons ici brièvement les principes fondamentaux des ces techniques de caractérisation ainsi que leur intérêt.

### II .1.caractérisation structurales :

#### II .1. 1. La diffraction de rayons X (DRX) :

La diffractométrie de rayons X est une méthode universellement utilisée pour la Caractérisation structurale des matériaux. Elle permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographiques des couches minces de **Ni-P** [1,2].

##### a. Principe :

Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon (cristal ou solide ordonné), sous un angle  $\theta$ , l'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente laquelle est caractérisée par le fait que le champ électromagnétique des rayons X incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal. Chaque atome devient alors une source de rayons de même longueur d'onde que les rayons X incidents, et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premières plans de l'échantillon .

Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractométrie enregistré. 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 donnée par suivant [3,4] :

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

(II .1)

- ✚ n : nombre entier positif correspondant à l'ordre de diffraction (sauf égal à 1)
- ✚  $\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement
- ✚ d : distance réticulaire
- ✚  $\theta$  : angle de diffraction (l'angle de Bragg)

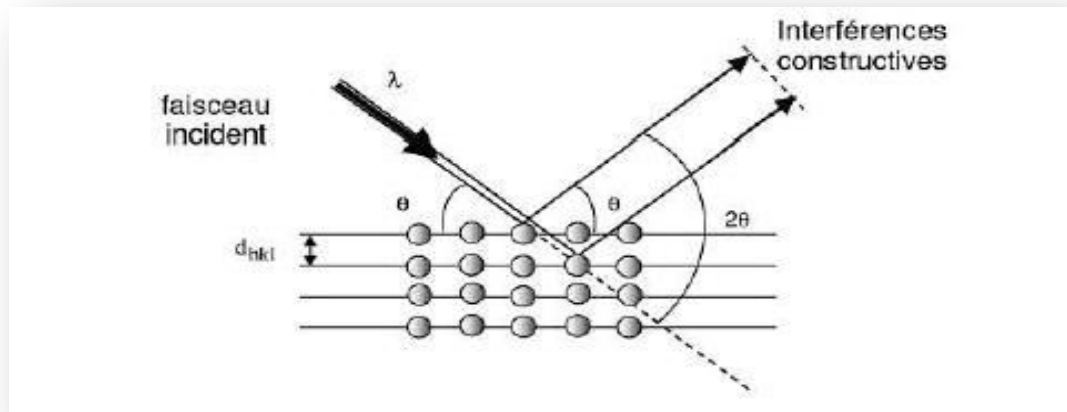


Figure .II.1. Schéma de diffraction de Bragg.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macros et micro contraintes et la présence d'une texture [5].

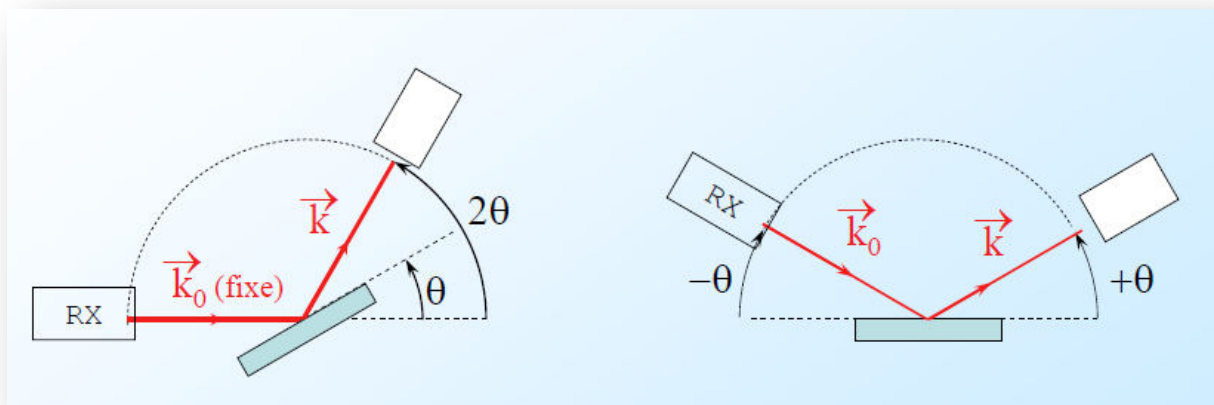
Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances inter-réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille [7].

Les positions et les intensités des pics de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. L'analyse des spectres de diffraction des rayons X permet d'obtenir les informations suivantes [4] :

- Les phases cristallines (positions des pics) ;
- La finesse du pic renseigne sur la qualité cristalline ;
- Le nombre de pics donne des indications sur le caractère mono ou polycristallin
- La largeur à mi-hauteur des pics permet de mesurer la taille des cristallites.

Il existe deux types de montage avec différentes configurations géométriques. La méthode de  $\theta$ - $2\theta$  et  $\theta$ - $\theta$ , et c'est sous cette configuration que nos échantillons ont été étudiés. L'image prise du dispositif expérimental est montrée dans la **Figure II.2**.

Ce montage comprend un tube à rayons X monochromatiques, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et deux goniomètres sur lesquels se déplace le détecteur et le tube. Les rayons X incidents émis sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle  $2\theta$ .



### Montage $\theta$ - $2\theta$

- Source RX fixe
- détecteur mobile ( $2\theta$ )
- échantillon mobile ( $\theta$ )

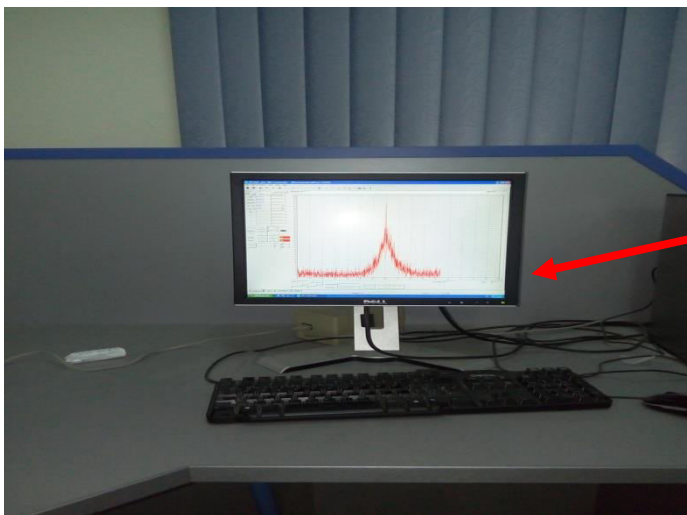
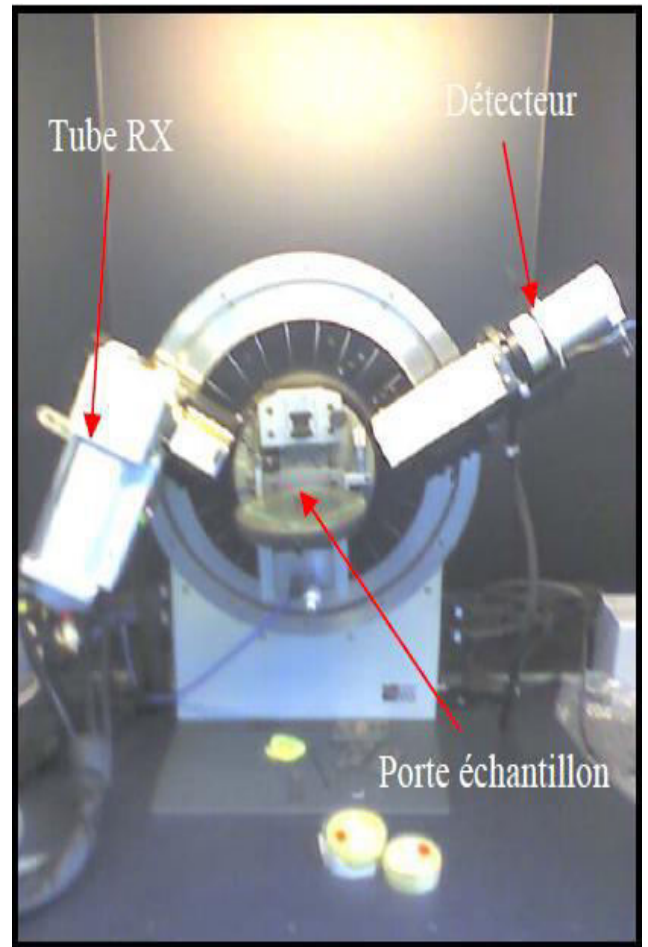
### Montage $\theta$ - $\theta$

- Source RX mobile ( $\theta$ )
- détecteur mobile ( $\theta$ )
- échantillon fixe

**Figure II.2. Dispositif de Différents types de montage Bragg-Brentano [34].**

Dans ce travail, nous avons utilisé le diffractomètre de marque BRUKER ADVANCE D8 (laboratoire de physique des couches minces et applications, université de MOUHAMED KHAIDER -BISKRA). Cet appareil est munit d'un Goniomètre vertical en mode

$\theta$ - $\theta$  configuration (théta-théta)) Ce mode permet de travailler en gardant l'échantillon immobile et faire varier symétriquement la position du tube à rayons X et du détecteur d'un angle  $\theta$ . Nous avons utilisé une différence de potentiel de 45 KV, un courant de 40 mA, et une anticathode en cuivre avec une longueur d'onde moyenne  $\lambda$  ( $K\alpha$ ) = 1.5406 Å. Le balayage a été fait entre 10 et 90°, lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes.



**Microordinateur traité**  
~~Les Résultats~~

*Figure II.3 : Diffractomètre de type BRUKER ADVANCE D8.*

**b. Détermination de la taille des grains :**

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille **D** des cristallites est calculée en utilisant la formule de Sherrer donnée par la relation [8,9] :

$$D = \frac{(0,9.\lambda)}{\beta.\cos \theta} \quad (II .2)$$

Où : **D** est la taille des grains (**[D] = nm**),  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,  $\Delta (2\theta) = \beta$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et  $\theta_{hkl}$  est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en (Å) et les angles en radian.

**II .2. Caractérisations morphologies****II.2.1. Microscope optique :**

Le microscope optique utilise la lumière. Il est doté de deux lentilles : L'objectif, pour agrandir l'objet que l'on souhaite observer (il existe plusieurs grossissements), l'oculaire pour que les rayons arrivent à l'œil de manière parallèle, ce qui permet à l'œil de se reposer.

Des instruments supplémentaires permettent de régler la quantité de lumière (le diaphragme) ou la mise au point (molettes liées à un système de crémaillère) pour affiner l'observation de l'échantillon placé sur la platine porte-échantillon.

La résolution des microscopes optiques ne peut être supérieure à 0,2 micromètre, cette résolution étant limitée par la diffraction de la lumière.

L'utilisation du microscope optique nous a permis d'observer la microstructure des couches minces [35].

Dans notre travail, nous avons utilisé l'appareil de type (Unitron) de l'université Mohamed Khider, Biskra (UMKB).



**Figure .II.4 : Microscope optique de type ( Unitron ).**

### **II .3. Caractérisation mécanique:**

#### **II .3.1. La dureté :**

La dureté caractérise la résistance à la déformation d'une manière complexe qui fait que les résultats obtenus constituent essentiellement des repères. Ceux-ci permettent d'effectuer des classements, de vérifier la conformité avec les exigences imposées et, en se référant à l'expérience du praticien, d'estimer ce que sont les propriétés mécaniques du métal.

De ce fait l'essai de dureté est un essai mécanique très utile et très pratiqué car il est rapide, relativement simple et peu coûteux, ponctuel et pratiquement non destructif. Il est réalisé selon différentes méthodes. La plus utilisée consiste à enfoncer un pénétrateur de forme définie dans le métal soumis à l'essai; on caractérise ainsi la résistance du métal à l'enfoncement, sous une charge imposée. La grandeur de l'empreinte laissée par le pénétrateur à la surface du métal constitue le paramètre pris en compte pour le calcul de la dureté [24, 25].

Les essais Vickers (pyramide à base carrée) et Brinell (bille) sont les plus couramment utilisés. Ils consistent à mesurer la taille de la trace laissée par l'indenter

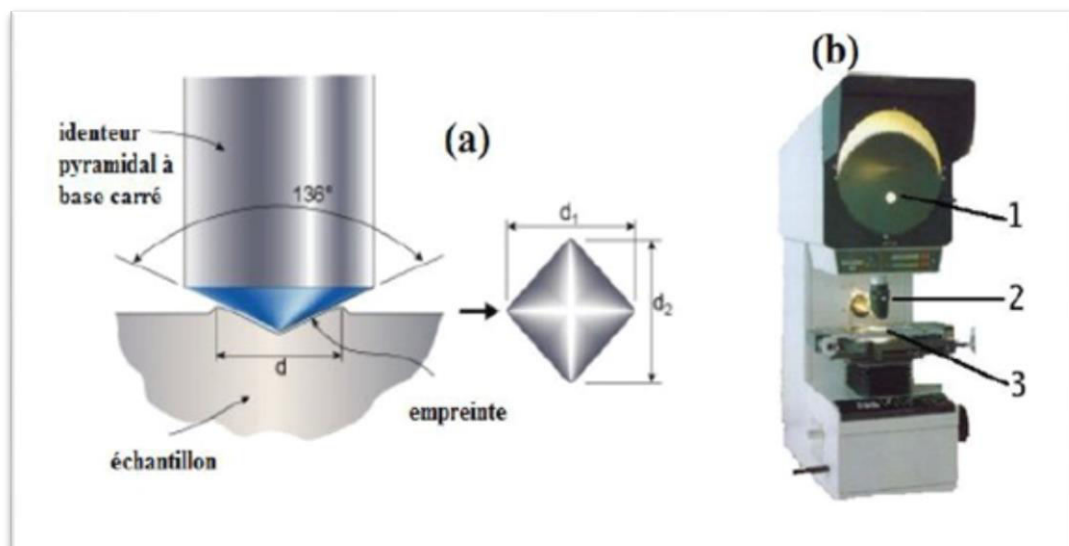
après chargement.

### a-Essai Vickers :

Méthodes et techniques expérimentales d'analyses L'indenteur de l'essai Vickers est une pyramide à base carrée (**Figure II.9.a**), dont les faces forment entre elles des angles de  $136^\circ$ . La dureté est le rapport de la force appliquée (en Kgf) sur la surface de contact (en **mm<sup>2</sup>**), c'est-à-dire la pression moyenne dans le contact.

L'épaisseur de l'échantillon doit être supérieure à **1,5** fois la diagonale des empreintes et la distance entre les centres de deux empreintes successives supérieure à **6** fois la diagonale pour éviter l'interaction entre celles-ci.

Il consiste à imprimer dans le métal testé un pénétrateur en diamant de forme géométrique pyramidal à base carrée, d'angle au sommet entre deux faces opposées de  $136^\circ$ , sous l'action d'une force connue (**Figure .II.9**) [26].



**Figure .II.5: (a) Indenteur type Vickers et empreinte type laissée par l'indenteur, (b) Dispositif d'essai de microdureté. 1) Ecran de visualisation de l'empreinte, 2) Indenteur, 3) Platine porte-échantillon [27,28].**

L'avantage d'un pénétrateur pyramidal (comme d'un pénétrateur conique) est quand on fait varier la charge, on obtient des empreintes géométriquement semblables entre elles, donc des valeurs identiques pour la dureté.

Généralement la gamme des forces utilisables (5 à 100 kgf) permet d'appliquer cette

méthode avec toutes les dimensions d'échantillons. En choisissant la force donnant une empreinte telle que la diagonale doit être inférieure aux deux tiers de l'épaisseur [29].

Dans l'essai Vickers (Smith et Sandland 1925), une pyramide à base carrée en diamant est utilisée comme pénétrateur. La dureté Vickers **HV** est définie par [30,31] :

$$\mathbf{HV} = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g \cdot d^2} \quad (\text{II.3})$$

$$\mathbf{HV} = 0,189 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (\text{II.4})$$

$$\mathbf{d} = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (\text{II.5})$$

**HV** = Dureté Vickers, **F** = Force appliquée [N], **d**: la moyenne des deux diagonales de l'empreinte en micromètre [ $\mu\text{m}$ ]. **g** = 9.80665.

Des précautions opératoires nécessaires de l'essai Vickers tel que :

Les empreintes étant petites, les irrégularités de la surface prennent une importance plus grande encore que dans les essais précédents, particulièrement pour les fortes duretés et les faibles charges aussi parfait.

La distance entre le centre d'une empreinte et le bord de la pièce ou les côtes d'une autre empreinte ne doit pas être inférieure à **2,5** fois la diagonale. L'épaisseur de la pièce doit être supérieure à **1,5** fois la diagonale de l'empreinte.

La pièce doit reposer sur le support de façon régulière et uniforme.

Dans notre travail, nous avons utilisé l'appareil de type « ZWICKE » de l'université de BISKRA en utilisant Vickers avec une charge de **25 g/f**. Une moyenne de trois mesures effectuées en différents endroits est rapportée, le temps pénétrateur de **10s**.



**Figure .II.6 : appareil utilisé pour la mesure de la micro-dureté de type ZWICKE.**

### **Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons donné aperçu sur les techniques de caractérisation utilisés durant notre travail.

Nous avons présenté cette techniques et utilisé pour connaitre les propriétés structurale et morphologique de nos couches minces.

### Référence Bibliographiques

- [1] M.Othmane, « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse ultrasonique », Mémoire de magister, université-Mohammed Khider – Biskra, (2010).
- [2] Michel BOUCHARD-ABOU CHACRA. Evaluation des capacités de la Microscopie Raman dans la caractérisation Minéralogique et Physico-chimique de Matériaux Archéologique : Métaux, Vitraux & Pigments. Thèse de doctorat Museum National D'histoire Naturelle, Laboratoire de Minéralogie.(2001).
- [3] P.Lavarture, C. Jean .Me Graw-Hill .Chimie des solutions, Québec (1985).
- [4] B.D.Cullity, Elements of X-RAY diffraction, Addison-Wesley, 1956.
- [5] T.Ivanova, A.Harizanova, T.Koutzarova, B.Vertruyen, "Preparation and characterization of ZnO-TiO<sub>2</sub> films obtained by Sol-gel method", Journal of Non-Crystalline solids, 357.2840-2845. (2011).
- [6] Saliha Ilicana, Yasemin Caglara, Mujdat Caglara, Fahrettin Yakuphanoglu, physica E35131-138. (2006).
- [7] K.T.Ramakrishna Reddy, T.B.S.Reddy .I. Forbes, R.W.Miles .Surf .and Coat .Techn.151-113.
- [8] L.A.Gooduman, RCA REVS, 35, 613, (1974).
- [9] C.M.lampert SOL. Energy Mater, 6-11, (1981).
- [10] T.M.Razykov, K.M.Kouchkarova, solar energy (2005).
- [11] DjE.GUITOUME ELABORATION ET ETUDE DES COUCHES MINCES PHOTO-CATALYTIQUES A BASE DE TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, thèse de magistère, UNIVERSITÉ MENTOURI-Constantine (2008).
- [12] R.K.Gupta, K.Ghosh, R.Patel, P. K.Kahol, Optoelectron, Adv.Mater-Rapid communes, 2(12), 792. (2008).
- [13] A. Coment and J.P.Deville, Physique et Ingénierie des surfaces, Edition EDP Sciences,(1998).
- [14] J.P.Pérée, la Microscopie-Techniques d'Etude en Biologie, Collection 128, Edition Nathan, Paris, (1994).
- [15] Tayeb BROURI. Elaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nano-fils de ZnO. Paris-Est. (2011).
- [16] M.R.Roland, Élaboration des matériaux à bande interdite photonique, Thèse de doctorat, université de Strasbourg I-Louis Pasteur, (2006).
- [17] Nicolas BATTAGLINI, Microscopie en champ proche, le Microscope à force atomique, université Paris-Diderot-7.lien. (2010).
- [18] How au Atomic force Microscope works.  
<http://WWW.tech-faq.com/how-does-an-atomic-force-microscope-work.htm>.

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [19] Levier d'AFM observe au microscope électronique à balayage .lien
- [20] Pointe d'AFM pyramidale en diamant.
- [21] Laurent Breuil, Formation de nano-domaines dans les monocouches mixtes d'alkyl silanes sur silicium, Thèse de doctorat, Université de Lille-Flandres-Artois P.50-67 , (2000).
- [22] Ghislaine colon, Imagerie de surface de polymères : microscopie à force atomique, (2000).
- [23] Mauro CIAPPA, Appl .of AFM for surface characterization, (2005).  
[WWW.iis.ee.e thZ.ch/research/Physchar/microscopy.en.html](http://WWW.iis.ee.e thZ.ch/research/Physchar/microscopy.en.html).
- [24] G .Murry. Aide-mémoire Métallurgie : Métaux-Alliages-Propriétés, 2<sup>ème</sup> Edition, Dunod, Paris, (2004).
- [25] M.Blétry, Méthodes de caractérisation mécanique des matériaux ,(2006-2007).
- [26] P.KEMPE, Nano indentation et micro-rayage en environnement contrôlé colloque, SF2M Section-Ouest : Surfaces et interfaces, indentation rayage et abrasion, Angers, (2005).
- [27] Jean-Luc. Bucaille, Simulation Numérique de l'indentation et de la rayure des verres Organiques, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (2001).
- [28] K.L. Dahm, W.G.Ferguson.R.Murakami, P.A.Dearnby, Carbon Coatings, Surface engineering, V.10, (1994).
- [29] Bolshakov A.et Pharr G.M. Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques, Journal of materials research, V.13, (1998).
- [30] Cheng Y.T.et Cheng C.M., Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation, Applied physics letters, V.73, (1998).
- [31] J.L.Hilary, introduction à la mécanique des polymères, INPL, (1995).
- [32] Elhachmi Guettaf Temam, Elaboration et caractérisation des revêtements de nickel et de ses composites Ni/Mo électrolytique en présence d'un inhibiteur de corrosion Thèse de doctorat en chimie Industrielle .Université Mohammed kheider –Biskra, (2015).
- [33] Brahim Tlili, caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés de la Thèse, Thèse doctorat Paris Tech, Institut des sciences et Technologies Paris Institute of Technology, (2010).
- [34] Anne-line AUZENDE. Quelques techniques de la Minéralogie, Université Paris 7-Denis Diderot.
- [35] RETIMA Rahima. Etude de l'effet de la densité de courant sur les dépôts de Nickel élaborés par voie électrolytique .Université Mohamed khider –Biskra. (Juin 2016).

## ***REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES***

---

**Introduction :**

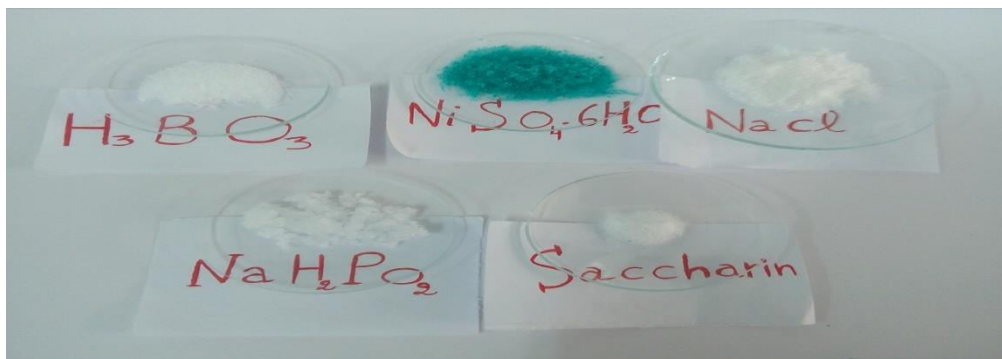
Dans ce chapitre on va décrire d'une part le dispositif expérimental d'électrodéposition, la procédure expérimentale (préparation des surfaces, composition des bains utilisés, conditions opératoires, etc.).

D'autre part, on va présenter les résultats expérimentaux relatifs à des dépôts nickel/phosphore élaborés en fonction de la densité du courant appliquée, ainsi que analyser les différentes techniques (rayons X, le microscope optique, la micro-dureté, etc.) pour but de caractériser et étudier les revêtements réalisés par électrodéposition.

**III.1. ELABORATION DES DEPOTS :****III.1.1 .Produits chimique :**

Toutes les solutions utilisées ont été préparées dans 150ml l'eau distillée avec les produits Commerciaux suivants :

- Sulfate de Nickel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $\Rightarrow$  m =7,88 g
- Hypophosphite ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ )  $\Rightarrow$  m =3,95 g
- Acide Borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )  $\Rightarrow$  m =3,71g
- Chlorure de Sodium ( $\text{NaCl}$ )  $\Rightarrow$  m =6,13 g
- Saccharine ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$ )  $\Rightarrow$  m =0,137 g



**Fig. (III.1) : les produits chimiques.**

### III.1.2. Matériels utilisés :

Générateur de courant continu.....Model frederiksen.  
 Ampèremètre .....ALDA.AVD-890G.  
 Agitateur mécanique chauffant.....S.N.D-Marque : VELP.  
 Balance analytique .....KERN (ABJ-NM/ABS-N).  
 Thermometer.  
 PH – mètre.

### III.1.3. Matériaux et conditions expérimentales :

#### III.1.3.1. Les substrats utilisés :

Les substrats utilisés sont des disques en acier X52, Le tableau suivant donnée la composition chimique du substrat utilisé (en pourcentage massique).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
0.1038	0.1261	0.971	<0.0021	0.0021	<0.0100	<0.005	<0.0050	0.0320
Co	Cu	Nb	Ti	V	W	Sn	Fe	
<0.0500	<0.0100	0.0419	0.0025	<0.005	<0.0500	<0.0050	<98.7	

**Tableau (III.1): La composition chimique des substrats utilisés (acier X52).**

#### III.1.3.2 Plaques de Nickel :

On à deux anodes, nous avons utilisé deux plaques de nickel rectangulaire.

### III.1 .4.Préparation et nettoyage des substrats:

La préparation d'échantillon est l'étape préalable à tout revêtement, Consiste en un polissage, dégraissage, suivi un rinçage avec l'eau distillé, puis d'un décapage, suivi à nouveau rinçage avec l'eau distillé. Cette opération utilisé pour obtenu à une bonne adhésion des revêtements (Ni-P) sur le substrat (acier).

### III.1 .4.1.Polissage mécanique :

Après le tronçonnage des petits échantillons en forme de disque presque de **10 mm** de diamètre et **5 mm** d'épaisseur, on a effectuée un polissage mécanique primaire à l'aide d'une polisseuse (metkon) avec un courant d'eau et une série de papiers abrasifs à base de carbure de Si (SiC) de grades **P120, P 240, P400 ,P600, P1000** successivement. Puis un polissage de finition avec le papier de grade **P1200/4000** qui permet l'élimination des fines traces du polissage primaire, cette opération permet l'obtention d'une surface lisse.



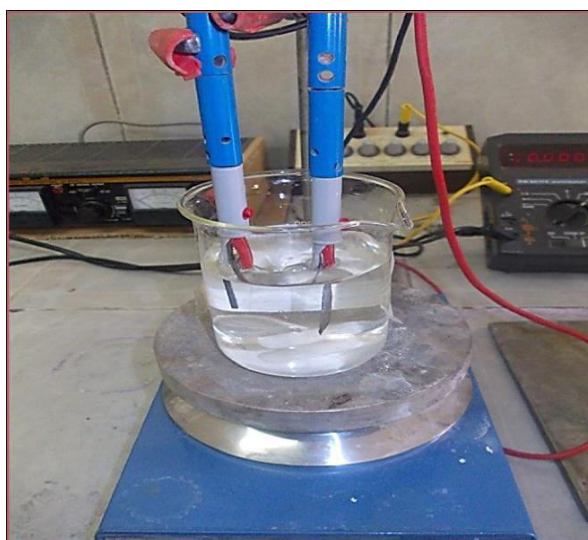
**Fig. (III.2) : Schéma de polisseuse utilisé dans le polissage mécanique.**

### III.1 .4.2.Dégraissage électrolyte:

Le substrat à nettoyer (le disque d'acier) est pris comme cathode dans un électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (**NaOH**) et du bicarbonate de sodium (**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**), Méta silicate de sodium (**Na<sub>3</sub>SiO<sub>3</sub>**), Phosphate trisodique (**Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ,6H<sub>2</sub>O**). Le courant passe aux éléments de montage (**Figure III.2**) pendant 3 minutes sous une densité de courant de 2 A/dm<sup>2</sup> et à une température d'environ 25 C°.

Compositions (g/l)	hydroxyde de sodium (NaOH)	30g/l
	bicarbonate de sodium (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	10g/l
	Méta silicate de sodium (Na <sub>3</sub> SiO <sub>3</sub> )	10g/l
	Phosphate trisodique (Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ,6H <sub>2</sub> O)	05g/l
Conditions	Densité du courant (A/dm <sup>2</sup> )	2 A/dm <sup>2</sup>
	Temps (min)	3min
	Température (°C)	Ambiante (25 C°)
	Agitation Magnétique	300

**Tableau (III.2) : Compositions chimique du bain de dégraissage électrolytique et conditions opératoires.**



**Fig. (III .3). Montage de dégraissage électrolytique.**

### III.1 .4.3.Décapage chimique :

Le décapage chimique a été réalisé par l'immersion des substrats dans une solution aqueuse contenant HNO<sub>3</sub> et HCl (acide chlorhydrique). Cette étape a pour but l'activation et l'élimination des couches d'oxydes de la surface du substrat, en décapants ces derniers pendant 02 minutes et à une température variant entre 35 et 45°C.

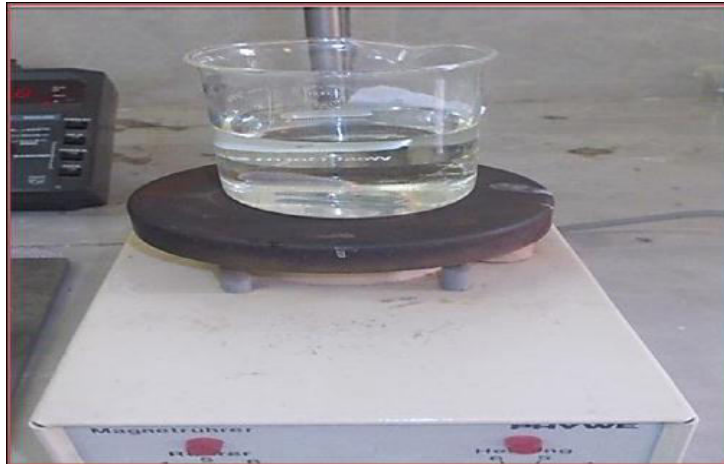


Fig. (III.4) : Schéma de montage de décapage chimique.

### III.1 .4.4.Rinçage :

Une fois dégraissés et décapés, les échantillons sont suivis d'un rinçage avec l'eau distillée pour éviter le reste des oxydes adhérents sur le substrat.

### III.1 .5.Bain électrolytique :

Les revêtements de **Nickel-Phosphore** sont électro-déposés à partir du bain aqueux contenant du Sulfate de Nickel ( $\text{Ni SO}_4\text{CH}_2\text{O}$ ) est utilisé comme source des ions  $\text{Ni}^{2+}$ , et hypo phosphite ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) comme source de P. De plus l'acide borique est ajouté à la solution en tant que tampon de pH qui maintient une caractéristique d'activité des ions d'hydrogène constant. On ajout ( $\text{NaCl}$ ) pour améliorer la conductivité électrique du bain .et le saccharine a été ajouté dans le bain de dépôt pour diminuer les contraintes (les pores).

Les dépôts ont été réalisés à partir des bains dans les conditions proprement fixés (tableau. III. 3).

Compositions	Sulfate de Nickel (NiSO <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> O)	0.2 M
	Hypo Phosphite (NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> )	0.3 M
	Acide Borique (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	0.4 M
	Chlorure de Sodium (NaCl)	0.7 M
	Saccharine	0.005 M
Conditions	Densité du courant	1-9 A/dm <sup>2</sup>
	PH	2.5
	Temps (min)	30 min
	Température (°C)	70-85 C°
	Agitation magnétique	300

**Tableau (III.3) : Compositions chimique du bain d'électrodéposition et conditions opératoire d'obtention un dépôt de composite de nickel/phosphore.**

### III.1.6. Dispositif expérimental:

Le dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces de Ni-P ont été préparées par électrodéposition est représenté sur la figure (III.5), (III.6).

Le montage d'électrodéposition composé des éléments suivant :

- ❖ Un disque d'acier (substrat) est pris comme cathode.
- ❖ deux plaques de nickel de géométrie rectangulaire est prises comme anodes.
- ❖ Générateur de courant continu (reliées à une source de courant).
- ❖ Ampèremètre.
- ❖ agitation magnétique avec leur barreau aimanté.
- ❖ Balance analytique électronique.
- ❖ Un PH-mètre et un thermomètre permettant l'évolution du PH et de la température de la solution à chaque instant.
- ❖ Une cellule d'électrolyse (bécher), contient de 150 ml de solution,

- ❖ Deux lames de Nickel considéré comme anodes branché au fil rouge.
- ❖ Une lame d'acier considéré comme cathode branché au fil bleu.

Pour cette technique, nous avons choisi cinq valeurs de courant indépendant savoir : 0,02A, 0,05A, 0,10A, 0,17A, 0,22A. les durées des dépôts sont fixées à 30 minutes pour les cinq manipulations.



- (1) Générateur de courant continu
- (2) et (2') Anodes de Nickel
- (3) Cathode (substrat de l'acier)

- (4) Electrolyte
- (5) Thermomètre
- (6) PH mètre

**Fig.III.5 : Dispositif d'électrodéposition [32].**



**Fig. (III.6) : Schéma de montage d'électrodéposition.**

III.2.RESULTAT EXPERIMENTALES ET DISCUSSION :

III.2.1. Analyse par EDX:

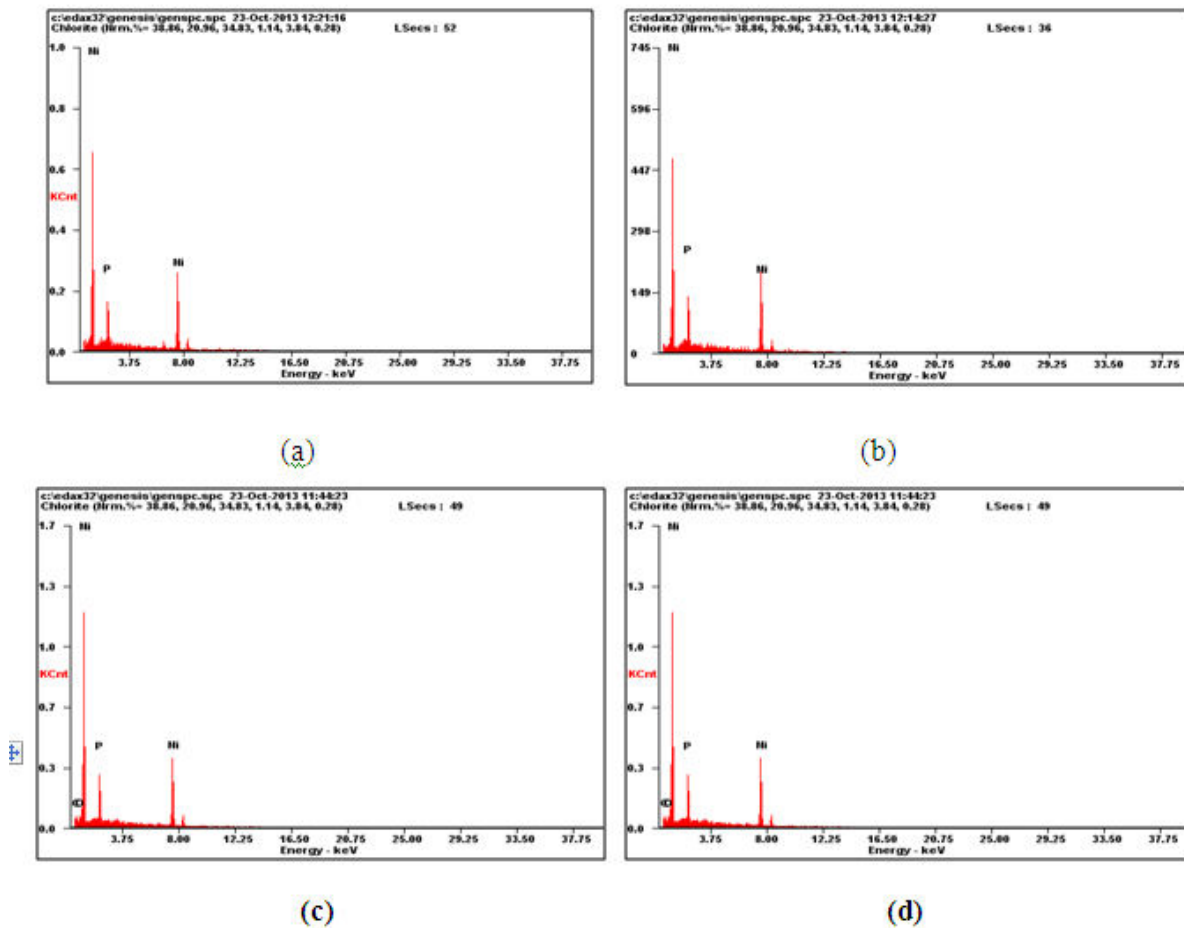
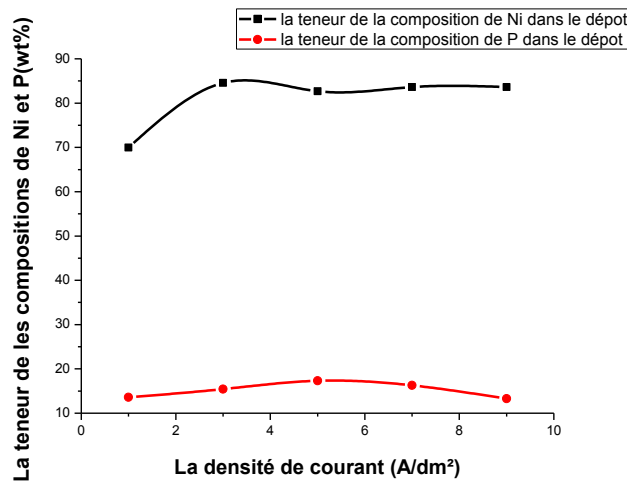


Fig.III.7: Spectre EDX du dépôt composite Ni-P sur l'acier et la distribution des éléments dans le dépôt : (a) 1 A/dm<sup>2</sup>, (b) 3 A/dm<sup>2</sup>, (c) 5 A/dm<sup>2</sup>, (d) 7 A/dm<sup>2</sup> .



**Fig.III.8 : Influence de la densité du courant appliqué sur les compositions des dépôts Ni-P.**

La Fig. (III.8), montre la variation de la teneur en P avec une densité de courant de placage dans le dépôt. , montre que l'augmentation de la teneur en P dans le dépôt a été atteinte par une augmentation de la densité de courant appliquée. Avec la densité de courant passant de 1 A / dm<sup>2</sup> à 3 A / dm<sup>2</sup> la teneur en P dans le dépôt augmente de 13,60% en poids à 17,63% en P, ce comportement est dû à l'augmentation du mouvement des ions P autour la cathode comme résultant de l'augmentation de la densité de courant. Après la valeur de 5 A/dm<sup>2</sup>, on constate une chute de la teneur en P dans les dépôts, cette diminution peut être attribuée par un entrainement partiel de P par les ions de nickel.

### III.2.2. Mesure de l'épaisseur :

La mesure de l'épaisseur des dépôts a été effectuée par la méthode pondérale selon l'équation suivante :

$$E = \frac{\Delta m}{S\rho} \quad (\text{III.1})$$

D'où :

**E** : épaisseur du dépôt en ( $\mu\text{m}$ ).

**$\rho$** : masse volumique de dépôt (pour le nickel = 8,9 g/cm<sup>3</sup>).

**S** : la surface du substrat en (cm<sup>2</sup>).

$\Delta m = m_f - m_i$  en (g).

$m_f$  : la masse de l'échantillon après revêtement en (g).

$m_i$  : la masse de l'échantillon avant revêtement en (g).

<b>J (A/dm<sup>2</sup>)</b>	<b>m<sub>i</sub> (g)</b>	<b>m<sub>f</sub> (g)</b>	<b>Δm (g)</b>	<b>E (μm)</b>
1	7.0084	7.0189	0.0105	0.001878
3	6.5531	6.5723	0.0192	0.003434
5	6.8906	6.9243	0.0337	0.006025
7	6.5473	6.5764	0.0291	0.005205
9	6.2016	6.2225	0.0209	0.003738

**Tableau (III.4) Epaisseur des différents dépôts en diverse densité de courant**

### III.2.3. Test Adhérence :

Pour tester l'adhérence des dépôts composites de Ni-P, les échantillons revêtus ont été chauffés à 600 ° C pendant 30 minutes, qui ont été ensuite trempé dans de l'eau à la température ambiante [1].

### III.2.4. Analyse des spectres DRX:

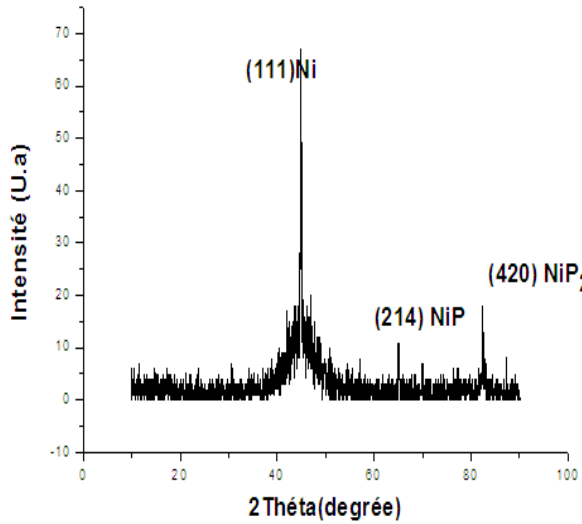
Dans ce travail on utilisant le logiciel de type (X' Pert High Score), ces dernières permet étudier les spectres de diffraction des rayons x et identifie les phases cristallines de échantillon à analyser.

Les raies de diffraction sont comparées aux spectres de différentes phases compilées dans les fiches ASTM.

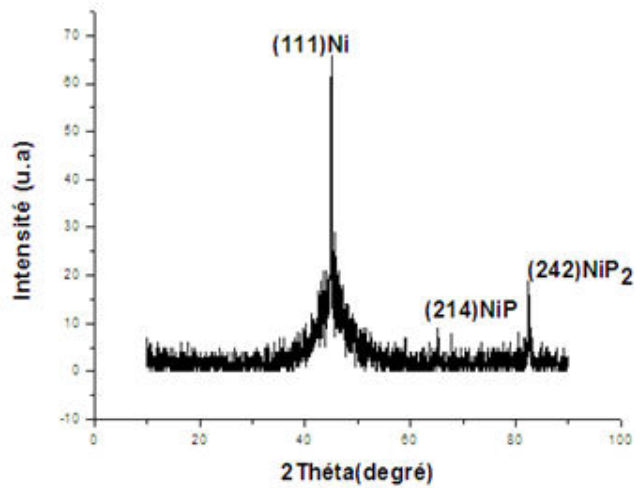
La deuxième logiciel c'est (l'origine 8), utilisé pour tracer les diffractogrammes (les spectres) et déférente courbes.

Les diffractogrammes obtenus sont tracés de façon à avoir l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction ( $2\theta$ ). La comparaison des positions des raies de diffraction et de leurs intensités relatives théoriques (**fiche STM**) avec celles obtenues expérimentalement permet d'identifier les phases et les structures cristallographiques. Elle

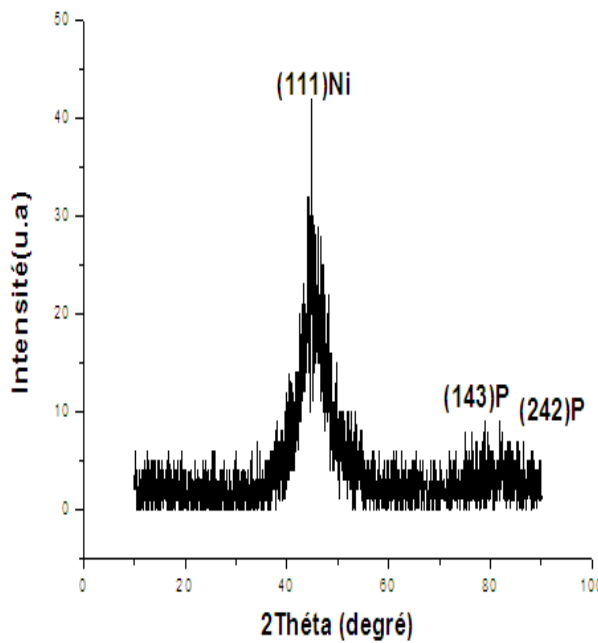
permet également d'obtenir une indication sur la texture et la taille de grain. Les diffractogrammes des revêtements Ni-P élaboré par diverse densités de courant sont présenté dans la **Fig. (III.9)**.



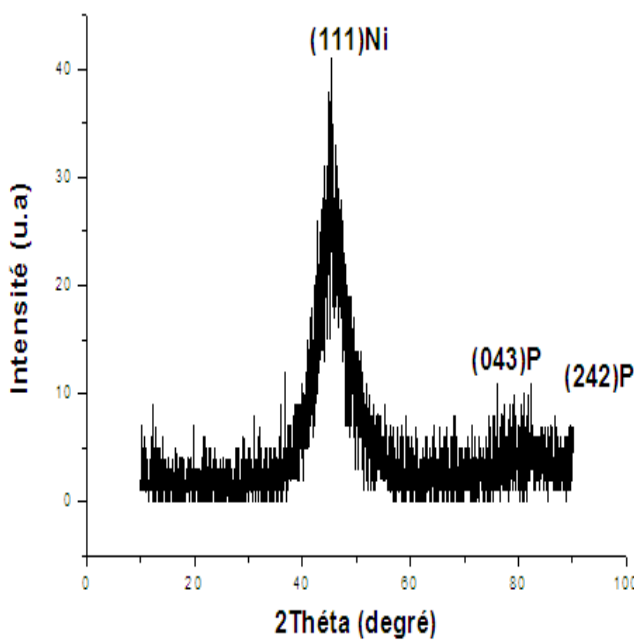
(a)



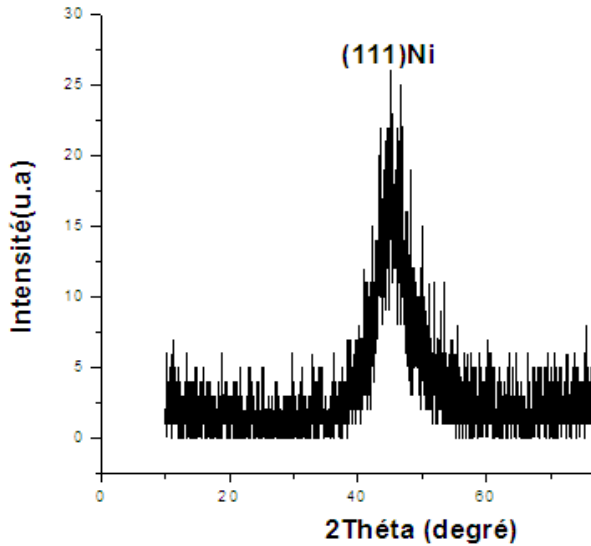
(b)



(c)



(d)



(e)

**Fig. (III.9).** Les spectres de diffraction DRX des dépôts élaborés à différentes densités de courant.

A partir de ce la **Fig. (III.9)**. Nous avuons remarquons L'orientation préférentielle est celle (111) à une structure cubique à face centré relatif à la phase Nickel (Ni) pour tout les diffractogrammes.

**Fig. (III.9).** (a) Montre que les pics à  $2\theta = 44.91^\circ$ ,  $65.08^\circ$  et  $82.449^\circ$  représentent trois phases cristallines : Ni, NiP, NiP<sub>2</sub> et correspondent aux plans ci-après: (111), (2 14) et (420) respectivement. Le pic caractéristique de Nickel est bien représentés avec des intensités importantes et des orientations préférables pour les plans (111) relatif à une structure cubique à face centré , et aussi on remarque apparence des particules du phosphore (P) dans la matrice du nickel et cela par la présence des pics caractéristiques du NiP et NiP<sub>2</sub> des intensités faibles aux plans (214) et (420) respectivement, la faible intensité de ces pics est du à la forte intensité du pic de nickel (111).

La **Fig. (III.9).** (b), on observe apparition une nouvelle phase cristalline P d'une petite intensité attribuée à l'orientation de plans (011).

La Fig. (III.9). (c), on remarque addition une autre phase de **P** à plus intensité, et les autres diffractogramme on observe diminué l'intensité de pic à la phase **P** jusqu'à disparition complètement le pic et la phase de **P**.

### III.2.4.1. La taille des cristallites :

La taille des cristallites a été déterminée à partir de la largeur du pic à l'aide de l'équation de Scherrer [2,3] :

$$D = \frac{(0,9.\lambda)}{\beta.\cos \theta} \quad \text{(III.2)}$$

Où : D est la taille des cristallites ([D] = nm).

$\lambda$ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

$\Delta (2\theta) = \beta$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction, FWHM (Full Width at Half Maximum).

$\theta_{hkl}$  : est la position du pic de diffraction considéré.

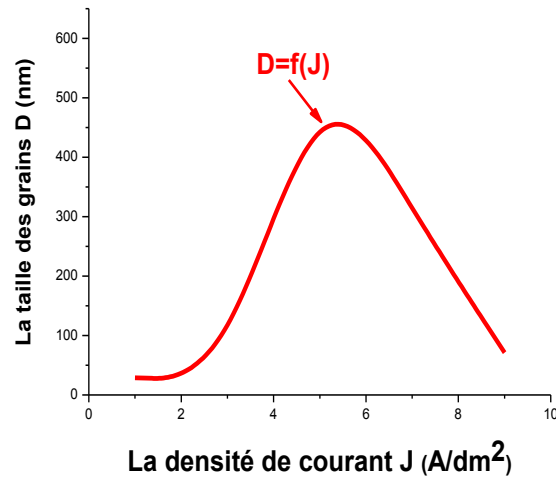
Les distances sont exprimées en (Å) et les angles en radian.

Pour obtenir les indices de Miller des plans de nos couches, et les paramètres des mailles et  $(2\theta, \beta)$  de chaque pic, nous avons utilisé le fiché ASTM de déférente phases.

Dépôt	La densité de courant (A/dm <sup>2</sup> )	( <i>hkl</i> )	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d<sub>hkl</sub></i>	2θ (°)	β(°) (FWHM)	Taille du cristal -lites D (nm)	D moyenn e (nm)
01	1	111	3,51	3,51	3,51	2,02	44,91	0,24	38,21	28,84
		214	6,05	4,88	6,89	1,43	65,08	0,29	33,04	
		420	6,37	5,62	6,07	1,17	82,49	0,72	15,27	
02	3									29,33
		111	3,51	3,51	3,51	2,02	44,90	0,24	38,50	
		214	6,05	4,88	6,89	1,43	65,21	0,35	27,33	
03	5	420	6,37	5,62	6,07	1,17	82,48	0,58	22,15	580,3
		111	3,51	3,51	3,51	2,02	44,89	0,013	712,30	
		143	8,95	8,95	4,39	1,21	78,87	0,15	75,11	
04	7	242	3,31	10,41	4,35	1,18	81,88	0,01	954,8	308,9
		111	3,45	3,45	3,45	1,99	45,41	0,01	784,8	
		043	3,31	10,26	4,28	1,24	76,21	0,09	114,6	
05	9	242	3,31	10,29	4,30	1,16	82,50	0,39	27,49	71,28
		111	3,50	3,50	3,50	2,01	45,15	0,13	71,28	

Tableau (III.5) : Paramètres structuraux des films minces Ni-P.

Dans Le tableau (III.5), on observé un taille d cristallites es proportionnel inversement avec la largeur les pics. Dans certains cas, élargissement des pics de diffraction est observé, ce qui pourrait être dû à une diminution de la taille de cristallite et ces dernières augmente lorsque la largeur de pic ( $\beta$ ) diminue.



**Figure (III.10):** Variation de la taille des cristallites en fonction de la densité de courant.

Les résultats relatifs aux valeurs la taille des grains des revêtements de nickel –Phosphore sont résumés par la **Figure (III.10)**.

Par cette courbe, nous avons remarquons une variation la densité de courant induisent des variations dans la taille des cristallites du revêtement.

En varie les valeurs de la densité du courant de **1 à 5 A/dm<sup>2</sup>**, on remarque la taille des cristallites des différentes couches composites électro-dépôts augmente jusqu'à la valeur maximale de **D=580,30 nm**. Cette évolution de la taille des cristallites s'explique par l'agglomération des cristallites des couches minces **Ni-P** sur l'acier avec l'augmentation de la densité de courant. Après La valeur de **J= 5A/dm<sup>2</sup>**, on constate une diminution de la taille des cristallites des différents dépôts jusqu'à **D=71,28 nm**, malgré l'augmentation de la densité du courant.

La courbe donnée ci-dessus (**Figure III.10**), on peut tirer la conclusion suivante :

- Le graphique nous a dessiné possible de choisir l'intensité de courant et le bain le plus approprié pour obtenir grand taille des. Cristallites. Nous avuons observons la valeur de la densité du courant **J=5A/dm<sup>2</sup>** est la valeur optimal pour obtenu à grande taille des cristallites.
- La taille des cristallites augmente donc l'épaisseur de revêtement augmente dans l'intervalle **J = 1 A/dm<sup>2</sup> à 5 A/dm<sup>2</sup>**.

## III.2.5. La Micro-dureté :

Les mesures de contrôle des propriétés mécaniques des couches de nickel électro-déposées en présence de phosphore, sont résumées dans le tableau suivant :

<b>Dépôt</b>	<b>La densité de courant (A/dm<sup>2</sup>)</b>	<b>La dureté (HV)</b>	<b>La résistance Pénétration (MPa)</b>
<b>01</b>	1	217	695
<b>02</b>	3	224	718
<b>03</b>	5	311	1001
<b>04</b>	7	258	829
<b>05</b>	9	193	117

**Tableau(III.6):La dureté (HV) et résistance en différentes densité de courant.**

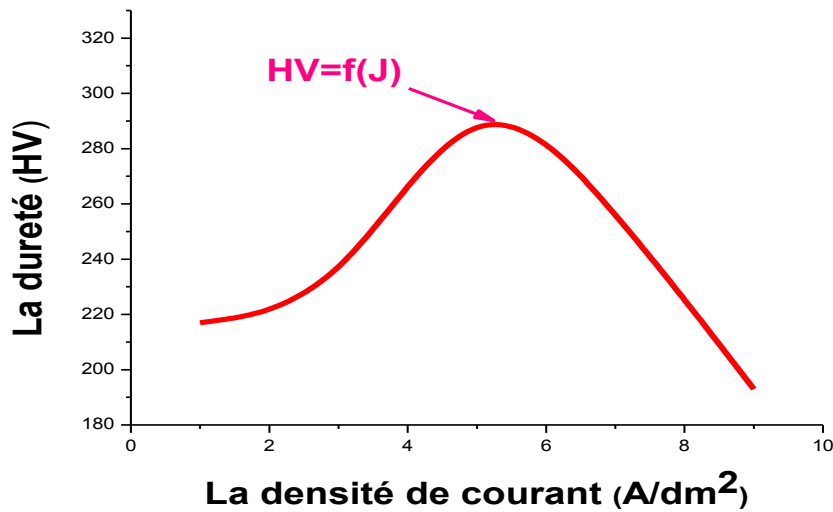


Figure (III.11): variation de la dureté (HV) en fonction de la densité de courant .

Les résultats relatifs aux valeurs des microduretés des revêtements de nickel –Phosphore sont résumés par la courbe donnée ci-dessus (Figure III.11). Cette courbe représente l'évolution de la dureté (HV) des dépôts Ni-P en fonction de la densité du courant appliquée.

La densité de courant passe de 1 A/dm<sup>2</sup> ; 3 A/dm<sup>2</sup> ; 5 A/dm<sup>2</sup> ; 7 A/dm<sup>2</sup> ; 9 A/dm<sup>2</sup> respectivement nous avons remarqué une augmentation de la dureté lorsque la densité de courant augmente, la valeur passe de (HV=217), pour une densité de courant de (1 A/dm<sup>2</sup>) jusqu'à (HV=311) pour une densité de courant de (5 A/dm<sup>2</sup>), cette évolution de la dureté (HV) s'explique par la croissance de la taille des cristallites résulte de l'agglomération des cristallites lors de l'augmentation de la densité du courant. Donc on conclure l'épaisseur des couches minces Ni-P croître, après la valeur de J=5 A/dm<sup>2</sup> on constate une chute la valeur de la dureté malgré l'augmentation de la densité du courant. Cette diminution s'explique par diminution de la taille des cristallites des dépôts Ni-P, ces derniers à cause de faible adhésion des ions de nickel et des ions de phosphore sur l'acier.

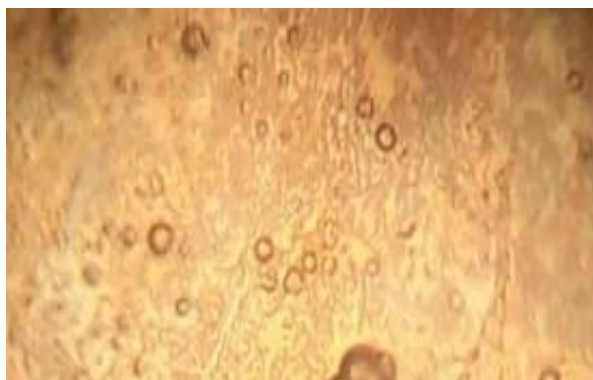
### III.2.6. La Microscopie optique :

L'observation des différents dépôts par la microscopie optique nous donne une idée sur la qualité et la texture des surfaces obtenues.

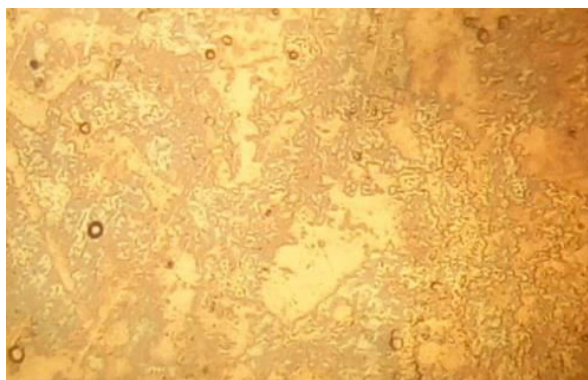
Les images MO réalisées sur les dépôts Ni-P obtenus avec les différentes densités de courants, montrent des changements morpho-structuraux des dépôts, l'ensemble des micrographes sont représentés dans la **Figure (III.12)**.

Les images de la microscopie évoquent l'effet de la densité de courant de déposition sur la morphologie des surfaces obtenues, par les images (a), (b) et (c) pour des dépôts de densité de courant  $1\text{A/dm}^2$  jusqu'à  $5\text{A/dm}^2$ , nous observons l'accroissement de la texture de la surface et la taille des dépôts Ni-P à cause de la croissance et de la distribution d'agglomérats de cristallites (grains) sur la surface d'acier. Par contre, dans les autres images, nous observons une diminution de la taille et de la texture de la surface malgré l'augmentation de la densité de courant, cela résulte de la diminution de la taille et de l'agglomération des cristallites avec une distribution irrégulière sur la surface du substrat.

À partir de l'image (c), nous observons une grande taille et une texture de la surface de dépôt, donc la densité de courant de cette image est la valeur optimale pour obtenir le meilleur revêtement Ni-P.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

**Figure (III.12):** images microscopie optique des différents dépôts de Ni-P élaborés à divers densités de courant, (a) :  $1\text{A}/\text{dm}^2$  - (b) :  $3\text{A}/\text{dm}^2$  - (c) :  $5\text{A}/\text{dm}^2$  - (d) :  $7\text{A}/\text{dm}^2$  - (e) :  $9\text{A}/\text{dm}^2$ .



## **REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES**

---

### ***Référence Bibliographiques***

- [1] Ben Temam H, Chala A and Rahmane S 2011 [\*Surf. Coat. Technol.\*](#) 205 S161  
[DOI:10.1016/j.surfcoat.2011.04.086](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.04.086)
- [2] L.A. Gooduman, RCA REVS, 35, 613, (1974).
- [3] C.M. lampert SOL. Energy Mater, 6-11, (1981).
- [4] RETIMA Rahima. Etude de l'effet de la densité de courant sur les dépôts de Nickel élaborés par voie électrolytique .Université Mohamed khider –Biskra. (Juin 2016).

## Conclusion générale

Ce travail effectué pour l'obtention du mémoire de Master, consiste à élaboration et caractérisation des couches minces Ni-P par la méthode électrodéposition.

L'objectif de notre travail était d'établir une corrélation entre la morphologie, la structure, la microstructure et les différentes densités de courant appliquée dans les dépôts.

Les diffractogrammes précédents montrent que : la structure des différents dépôts est bien cristalline. La cristallisation est parfaite et les pics sont bien résolus. On remarque que, l'orientation préférentielle du pic de Nickel (111) est obtenue pour diverse des densités de courants.

Les résultats obtenus montrent que l'élaboration des alliages de Ni-P dépend essentiellement de conditions expérimentales (la densité de courant) et du substrat utilisé, on observe que la taille des grains et la dureté lorsque le courant est augmenté jusqu'à  $5\text{A}/\text{dm}^2$ , et le dépôt obtenu est de bonne qualité.

Les valeurs de la micro-dureté et les valeurs de la taille des grains des dépôts Ni-P sont supérieures à celle de l'acier, cette grandeur augmente avec la densité de courant; elle marque son maximum respectivement de 311(Hv) et 508,3 (nm) à  $J = 5\text{A}/\text{dm}^2$ .

En varie les valeurs de la densité du courant de 1 à 5  $\text{A}/\text{dm}^2$ , on remarque l'épaisseur des différentes couches composites électro-déposées augmente. Après la valeur de  $J = 5\text{A}/\text{dm}^2$ , on constate une diminution de l'épaisseur des différents dépôts. Cette observation en relation avec la morphologie des dépôts Ni-P examinée par le microscope optique

La morphologie des dépôts Nickel-Phosphore, examinée par microscope optique possède une structure métallique homogène et compacte.

## Résumé

Ce travail se penche particulièrement sur l'élaboration et la caractérisation des revêtements composites Nickel –Phosphore (Ni-P), Ces revêtements ont été réalisés par électrodéposition à partir du bain électrolytique, à diverse  $J = 1, 3, 5, 7, 9 \text{ A/dm}^2$ , à une température de 70-85°C pour une durée de 30 min ,sur des substrats d'acier type (X52), préalablement traités, dans le but d'améliorer ces propriétés.

Plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées pour étudier ces revêtements : des méthodes structurales et fonctionnelles, à savoir la diffraction par rayons X, le teste d'une qualité d'adhérence, la mesure de micro-duretés HV et la morphologie des couche par la microscopie optique. Grâce à ces études, plusieurs résultats, ont été obtenues. Entre autre, on a pu obtenir la morphologie des revêtements ainsi que leurs structures cristallographiques qu'une structure cfc, (111). On a aussi constatation les revêtements est une très bonne adhérence pour  $J=5\text{A/dm}^2$ .

Mots-clés : électrodéposition, Nickel-Phosphore, revêtements.

## ملخص:

هذا العمل يركز بشكل خاص على تطوير و دراسة التغليفات المعدنية نيكل- فوسفور , هذه التغليفات تم الحصول عليها باستعمال طريقة كهر وكيميائية (الرسوب الكيميائي) انطلاقا من حمام كهر وكيميائي (ينحل بالكهرباء) عند كثافات تيار مختلفة 1 , 3 , 5 , 7 , 9 (A/dm<sup>2</sup>) , عند درجة حرارة من 70-85 ° و مدة زمنية تقدر ب 30 د , على قطعة من الفولاذ من نوع (X52) المعالجة مسبقا بهدف تحسين خصائصه , استعملنا في هذه الدراسة عدة طرق لاختبار التغليفات المنجزة و منها بنيوية و وظيفية كالأشعة السينية , اختبار نوعية التلاصق , قياس مستوى الصلابة باستخدام الصلادة الدقيقة فيكرز و مورفولوجية السطح بواسطة المجهر الضوئي , بفضل هذه الدراسات تعرفنا على بنية التغليفات و تركيبها البلورية و كذلك إثبات أن نوعية التلاصق الجيدة جدا للتغليفات نتحصل عليها عند كثافة تيار تساوي ( 5 md/A<sup>2</sup> ).

