



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

	Université El-Hadj Lakhdar - BATNA 1 Faculté des Sciences de la Matière Département de Physique	
---	--	---

Thèse

En vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat

Spécialité : Physique des matériaux

Présenté par :

ZIDANI Ibtissem

Thème

Etude de l'effet des agents d'addition sur la morphologie et la structure des alliages magnétiques électrodéposés de $Ni_{100-x} - Fe_x$
--

Soutenue le: 10 /12/ 2024

Devant le jury :

Président:	Houda Ghamri	Prof	Université de Batna 1
Rapporteur:	Derradji BAHLOUL	Prof	Université de Batna 1
Examineur:	Haroun RIGHI	MCA	Université de Batna 1
Examineur:	Laala GHELANI	MCA	Université de Khenchela
Examineur:	Fouzia BOUHARKAT	Prof	Université de Batna 1

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

DEDICACES

Je dédie modestement ce travail à:

Ma mère, mon cher père

Mon mari Dr. LEKMINE Farid

Mes enfants, Iyad Abdel-Wadoud. Ayoub

Abdelmoumen. Anes abdelghafour

**Tous mes professeurs et tous ceux qui ont
participé de près ou de loin pour mener cette
recherche scientifique, ainsi que tous mes amis**

Ibtissem.

REMERCIEMENTS

Je Remercie Dieu tout puissant qui nous a éclairés vers le bon chemin.

*Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Derradji BAHLOUL**, professeur à l'Université de Batna1 , et à Mon mari. **Dr. LEKMINE Farid**, professeur à l'Université de Khenchela, pour l'honneur qu'ils m'ont accordé en acceptant de suggérer et de diriger ce Travail, je les remercie pour leur soutien scientifique et l'encadrement nécessaire à l'accomplissement de ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à Madame **Houda Ghamri** ,Professeur à l'université de Batna 1, pour sa disponibilité, ses orientations et l'honneur qu'il me fait pour avoir accepté de présider le jury de ce travail.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à madame **Fouzia BOUHARKAT**, professeur à l'université de Batna 1, Monsieur **Haroun RIGHI** , professeur à l'université de Batna 1, et à Monsieur **Laala ghelani**, professeur à l'université de Khenchela qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury et examiner mon travail.*

Enfin je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce travail.

Liste des figures

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Fig. I.1.	Différente technique de dépôt	4
Fig. I.2.	Stades initiaux intervenant lors de l'électro-cristallisation	6
Fig. I.3.	Illustration des différentes étapes du transfert de charge	7
Fig.I.4.	Interface métal-solution	10
Fig.I.5.	Structure de la double couche électrique à l'interface électrode-solution	12
Fig. I.6.	Sens du courant suivant la valeur de la différence de potentiel appliquée à l'électrode indicatrice	14
Fig. I.7.	Schéma de la nucléation des couches minces. (a) : l'arrivé des atomes sur un substrat. (b) : la morphologie du substrat	15
Fig.I.8.	Transitoires normalisés I^2/Im^2 pour une nucléation progressive (b, ligne pointillée) et une nucléation instantanée (a, ligne continuée)	18
Fig.I.9.	Schéma des différents processus intervenant dans la croissance des films	19
Fig. I.10.	Les trois modes de croissance: a) Mode Volmer-Weber (3D) b) Mode Frank Van der Merwe (2D) ; et c) Mode Stranski-Krastanov (2D+3D)	20
Fig. I.11.	Représentation schématique de la structure des deux principaux types de revêtements nanostructurés. (a) multicouche de période nanométrique A/B, (b) nanocomposite formé de petits grains cristallisés dispersés dans une matrice amorphe	22
Fig. I.12.	Condensateur céramique multicouche	22
Fig. I.13.	Les divers éléments d'un disque dur	24
Fig. I.14.	Chaines de particules magnétiques, en sombre, au sein d'une bactérie dite magnéto-tactique (le trait représente 1 μm)	25
Fig. II.1.	Montage expérimental	30
Fig. II.2.	Principe d'électrodeposition	30
Fig. II. 3.	L'effet de l'ajout de saccharine sur les contraintes internes de l'alliage Ni-Fe	37
Fig. II.4.	Effet de la densité de courant sur la composition chimique des revêtements Ni-Fe électrodéposés à partir de bains avec différents rapports d'ions métalliques	38

Liste des figures

Fig. II.5.	L'effet de la vitesse d'agitation sur la composition chimique de l'alliage Ni-Fe électrodéposés à partir d'un bain de fluor borate	39
Fig. II. 6.	L'effet du pH sur l'efficacité du courant de l'alliage Ni-Fe électrodéposé à partir d'un bain de fluor borate	40
Fig. II. 7.	Courbes de contrainte-déformation des essais de traction pour les alliages Ni-Fe et Ni à une vitesse de déformation de 10-41/s	42
Fig. II.8.	Effet de la teneur en Fe sur la saturation magnétique et la coercivité de l'alliage Ni	44
Fig. II. 9.	L'effet du champ magnétique sur la coercivité	45
Fig.III. 1.	Montage expérimental	45
Fig.III. 2.	Principe d'électrodeposition	46
Fig.III. 3.	Microscope Electronique à Balayage (MEB)	47
Fig. III.4.	(a) Illustration d'un DRX, (b) Illustration de la loi de Bragg	49
Fig. III.5.	La définition de β est illustrée par le spectre de diffraction des Rayons X.	50
Fig.III. 6.	Dispositif de microduromètre	51
Fig. III.7.	Mesure de la microdureté par la méthode Vickers	51
Fig. III.8	Montage expérimental	58
Fig.III.9.	Micrographies MEB des surfaces des dépôts Ni- Fe déposées à différents concentrations de l'acide borique (a) 0 (g/l), (b) 6 (g/l), (c) 10 (g/l), et (d) 12 (g/l).	61
Fig. III.10.	Effet de la concentration d'acide borique sur la taille des grains et la microdureté	63
Fig. III.11.	Spectres de diffraction X de substrat de cuivre	64
Fig. III. 12.	Spectres XRD des revêtements Ni-Fe en fonction de différentes concentrations de Dodécyl Sualfte de Sodium (SDS)	66
Fig. III.13.	Spectres XRD des revêtements Ni-Fe en fonction de différentes concentrations de Dodécyl Sualfte de Sodium (SDS)	69
Fig. III. 14.	Micrographies MEB des surfaces des dépôts Ni- Fe déposées à différents concentrations de Dodécyl Sualfte de Sodium (SDS) (a) 0 (g/l), (b) 0,4 (g/l), (c) 0,6 (g/l), et (d) 0,9 (g/l).	70
Fig. III. 15.	Micrographies MEB des surfaces des dépôts Ni- Fe déposées à différents concentrations de Saccharine (a) 0 (g/l), (b) 0,06 (g/l), (c) 0,33 (g/l), et (d) 0,5 (g/l).	72

Liste des figures

Fig. III.16.	Micrographies MEB des surfaces des dépôts Ni– Fe déposées à différents concentrations de Saccharine (a) 0 (g/l), (b) 0,06 (g/l), (c) 0,33 (g/l), et (d) 0,5 (g/l).	74
Fig. III.17.	Spectres XRD des revêtements Ni-Fe en fonction de différentes concentrations de Saccharine	76
Fig. III. 18.	Effet de concentration de Saccharine sur la taille des grains	78

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Tableaux	Titre	Page
Tableau II.1	Quelques caractéristiques de Fer et Nickel	36
Tableau III. 1.	Composition chimique du bain de dégraissage.	53
Tableau III.2.	Matériels utilisés	56
Tableau III.3.	Composition optimale de l'électrolyte support	57
Tableau III.4.	Composition chimique élémentaire (% en poids) du revêtement Ni-Fe à différentes concentrations d'acide borique	62
Tableau III.5.	Effet de la concentration d'acide borique sur la taille des grains et la microdureté	62
Tableau III.6.	Plans (hkl) de Cu fichier ASTM (Standard Data)	64
Tableau III.7.	Plan hkl de Ni-Fe fichier ASTM (Standard Data)	67
Tableau III.8.	Plan hkl de Fe, Ni (JCPDS N 37-0474). (Standard Data)	67

Sommaire

	Introduction générale	01
	Références bibliographique de l'introduction générale	04
	Chapitre I Etudes théoriques sur les couches minces	
I	Introduction	05
I.1	Notion d'un film mince	05
I.2	Méthode d'élaboration d'un film mince	06
I.3	Techniques de l'électrodéposition	06
I.3.1	Le transfert de masse	08
I.3.2	Transfert de charge	08
I.3.3	Processus de formation des cristallites	09
I.4	Les facteurs contribuant au dépôt électrolytique	09
I.4.1	Température	09
I.4.2	Agitation de l'électrolyse	09
I.4.3	pH du bain	10
I.4.4	Le courant	10
I.4.5	Conductibilité de l'électrolyte	10
I.4.6	Nature de l'électrolyte	10
I.4.7	Quantité de matière	10
I.4.8	Métal de base	10
I.5	la surface électrochimique, couche métallique/solution	11
I.6	Réaction électrochimique	13
I.7	Mécanisme du passage du courant dans les électrodes et le phénomène de surtension	14
I.8	loi de Faraday	15
I.9	La nucléation et la croissance électrochimique	16
I.9.1	La nucléation	16
I.9.2	La croissance	16
I.9.2.1	Le mode de croissance <i>Volmer Weber</i> (VW) ou tridimensionnelle	18
I.9.2.2	Le mode de croissance <i>Frank-Van der Merve</i> (FVM) ou couche par couche	18
I.9.2.3	Le mode de croissance <i>Stranski-Krastanov</i> (SK)	18
I.10.	Quelques applications des couches minces métalliques	19
I.10.1	Revêtements métalliques	19
I.10.2	Le domaine électronique, électromagnétisme	20
I.10.3	Le domaine de l'optique	21

Sommaire

	Conclusion	22
	Référence Bibliographique	23
	Chapitre II Généralités sur les alliages Ni - Fe	
II	Introduction	24
II.1	Techniques d'électrodéposition	24
II.1.1	Électrodéposition par Courant alternatif	24
II.1.2	Électrodéposition par courant continu (CC)	25
II.1.3	Principes et mécanisme d'électrodéposition	26
II.1.3.1	Principes	26
II.1.3.2	Mécanisme d'électrodéposition de Ni-Fe	27
II. 1. 4	Paramètres lié à l'électrodéposition	28
II.1.4. 1	Le bain	29
II. 1.4.2	Les additifs	30
II.1.4.3	Densité de courant	33
II. 1.4.4	Agitation électrolytique	34
II. 1.4.5	L'effet de pH	35
II. 2	Les propriétés des revêtements Ni-Fe	36
II. 2. 1	Propriétés physiques et chimiques des alliages Fe-Ni	36
II.2. 2	Propriétés mécaniques	37
II. 2. 3	Propriétés magnétiques	38
	Référence Bibliographique	41
	Chapitre III Partie I Matériaux et Procédures Expérimentale	
III.	Introduction	45
III.1.	Electrodéposition par courent contenu	45
III. 2.	Mécanisme de formation du Ni-Fe	46
III. 3.	Analyse microstructurale	47
III. 3. 1	Le microscope électronique à balayage (MEB) couplé par EDX	47
III. 3. 2	Analyse par EDS (Energy Dispersion Spectrometry)	47
III.3.2.a	Principe d'EDX	48
III.3.3.	Diffraction des rayons X (DRX)	48
III.3.3.a	Principe d'analyse	49
III.3.4	Détermination des propriétés structurales	49
III.3.5	Technique de mesure de la dureté	50
III. 3. 6	Teste de l'adhérence du dépôt	52
	Référence Bibliographique	53
	Chapitre III Partie II Résultat et Discussion	
III.4	Introduction	54

Sommaire

III. 5	Préparation du substrat utilisé	54
III. 5. 1	Polissage mécanique	54
III. 5. 2	dégraissage électrolytique	55
III. 5. 3	décapage chimique	55
III. 5. 4	Rinçage	55
III. 5. 5	L'anode	55
III. 5. 6	matériels utilisés	56
III. 5. 7	Préparation de l'électrolyte	56
III. 5. 8	Préparation du revêtement Ni- Fe en régime continu	57
III. 5. 8. 1	Principes et caractéristiques du montage	57
III. 5. 8. 2	Elaboration des dépôts	58
III. 5. 9	Adhérence	58
III. 5. 10	Effet des aditifs sur la morphologie	59
III. 5. 10. 1	Effet de l'acide borique	59
III. 5. 10. 1. a	La morphologie de Ni-Fe	59
III. 5. 10. 1. b	La composition chimique des revêtements Ni - Fe	61
III. 5. 10. 1. c	La microdureté des revêtements Ni - Fe	62
III. 5. 10. 1. d	Analyse par diffraction des rayons	63
III. 5. 10. 1. e	Effet de l'acide borique sur la structure des dépôts	64
III. 5. 11	Effet de Lauryl Sulfate de Sodium ou Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS)	67
III. 5. 11. 1	Analyses par diffraction des rayons X (DRX)	68
III. 5. 11. 2	Morphologie des revêtements Fe-Ni	70
III. 5. 12	Effet de saccharine	72
III. 5. 12. 1	La morphologie de revêtements Ni - Fe	72
III. 5. 12. 2	Analyses par diffraction des rayons X (DRX)	74
	Conclusion	77
	Référence Bibliographique	78
	Conclusion Générale	80

Introduction

Introduction

Introduction générale

Les couches nanostructures ou films minces présentent des propriétés structurales et magnétiques bien distinctes [1]. Ils sont nécessaires en fonction de leurs caractéristiques physiques et de la simplicité des méthodes utilisées pour leur réalisation expliquent l'intérêt des films minces.

Plusieurs recherches ont été menées sur les alliages NiFe produits par électrodéposition, grâce à leurs propriétés physiques et magnétiques. Les alliages de composition proche du Ni₃₆-Fe₆₄ ont une dilatation thermique nulle à température ambiante. Cette propriété, découverte par Charles Edward en 1897, connus sous le nom d'INVAR [2,3], Constituent une combinaison essentielle pour de diverses fabrications industrielles. La plupart des études sur cet alliage se concentrent sur les propriétés morphologiques, structurales et surtout magnétiques ; Ils ont été principalement utilisés dans plusieurs domaines d'application industriels comme les dispositifs magnétiques dans les composants électroniques, les luminaires de télescopes spatiaux et les pièces de machines-outils [4]. Cependant, de nombreuses recherches ont été menées sur la cinétique de cristallisation électrolytique de ces alliages. Il est important de rappeler que les nanomatériaux Ni-Fe, de très faible épaisseur, produits par voie électrolytique sont tout à fait élaborés depuis que Thomas Verne a déposé le modèle qui adopte leur développement par cette technique. Il est également nécessaire de noter que ces films sont utilisés dans la réalisation de têtes de lecture dans les premiers magnétoscopes dans les années 1970 [5]. Il reste d'actualité à ce jour et son importance technologique et scientifique est évidente dans le grand nombre de chercheurs

L'utilisation industrielle de ces matériaux nécessite un processus de production attrayant économiquement. De ce fait, il est important d'élaborer ces microstructures en utilisant la voie électrochimique (électrodéposition). En effet, l'électrodéposition est une méthode de choix, elle s'avère plus adéquate et moins onéreuse par rapport aux autres méthodes classiques d'élaboration comme l'ablation laser, (MBE)... [6]. Elle possède aussi plusieurs avantages (la simplicité du montage expérimentale, a réussi à produire des films uniformes et homogènes sur des différents substrats à des températures ambiantes avec une bonne optimisation des paramètres physiques et chimiques).

Cette méthode ne s'avère prometteuse que lorsque les caractéristiques spécifiques et les conditions de fonctionnement sont parfaitement maîtrisées. Un de ces paramètres le plus critique est la composition du bain électrolytique. Pendant la fabrication d'un film magnétique haute performance, plusieurs recherches ont été menées sur l'effet de l'addition des additifs qui sont des substances ajoutées aux bains électrolytiques lors de l'électrodéposition

en petites quantités à fin de modifier certaines propriétés des revêtements [7]. L'effet global des additifs s'exprime dans l'état de surface : l'amélioration de la granulométrie et la diminution des perturbations résiduelles.

Dans ce manuscrit, la méthode d'électrodéposition a été adoptée pour réaliser des revêtements Ni-Fe, dans un bain sulfaté, sur un substrat de cuivre en mettant l'action sur l'effet de l'addition de l'acide borique, Saccharine et Lauryl sulfate de sodium (**SLS**) sur la microstructure et la morphologie des alliages. Les propriétés physiques de ces revêtements exigent des techniques spécifiques pour les interpréter. En effet, la technique (MEB) est considérée comme une méthode importante pour la caractérisation morphologique des revêtements élaborés. Et pour connaître la structure cristalline de ces revêtements, on a utilisé la technique de diffraction des rayons X .

Les additifs ajoutés au bain utilisé peuvent jouer plusieurs rôles sur le dépôt, tel que l'acide borique modifie les comportements de polarisation dans le système Ni-Fe. Son effet, selon la littérature, Cet additif est fréquemment utilisé comme isolant dans les solutions qui contiennent le Nickel, il réduit aussi la surtension du dépôt de nickel [8].

La saccharine est comme additif a été utilisée pour réduire les contraintes internes des dépôts et à affiner la structure de grain, ainsi pour obtenir une couche lisse et brillante avec une épaisseur uniforme [9,4].

Le lauryl sulfate de sodium (**SLS**) est le mouillant le plus employé, est un émulsifiant, un agent tensio-actif ou agent de surface. Il joue un rôle significatif comme agent stabilisant sur la forme et la taille des particules [10]. Ceci permet d'évacuer les bulles de gaz, réduisant les risques de corrosion résultant de l'incorporation d'hydrogène, permettant d'améliorer les propriétés du dépôt.

Ce travail de thèse intitulé (**Etude de l'effet des agents d'addition sur la morphologie et la structure des alliages magnétiques électrodéposés de Ni_{100-x}-Fe_x**). Cette thèse est composée de trois chapitres, organisés comme suit :

Le premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique, nous présentons des notions générales et quelques caractéristiques sur les couches minces Ni-Fe et ces applications dans le cas général.

Le deuxième chapitre est constitué de la partie théorique, qui fournit une présentation générale du procédé d'électrodéposition en milieu aqueux. Une partie bibliographique est consacrée aussi à l'effet des additifs en général et celui des additifs utilisés dans ce travail en particulier.

Introduction générale

Le dernier chapitre est divisé en deux parties : dans la première partie, la procédure expérimentale de développement des revêtements Ni-Fe est brièvement décrite ainsi que les techniques appliquées pour leurs propriétés structurales et morphologiques.

Dans la deuxième partie, les résultats des caractérisations réalisées sur les différents revêtements Ni-Fe à différentes concentrations d'additifs sont résumés, expliqués et comparés à ceux de la littérature. La thèse se termine par une conclusion générale et des perspectives d'avenir.

Références Bibliographiques

- [1] L. Nzoghe Mendome , thèse de doctorat, Reims ,2007.
- [2] G. Beranger, F. Duffaut, J. Morlet, J. F. Tiers, édition .Paris, 2008.
- [3] I. Tabakovic, V. Inturi, J. Thurn, M. Kief , *Electrochimica Acta*, 55, Issue 22, 2010.
- [4] S.-H. Kima, H.-J. Sohna, Y.-C. Jooa, Y.-W. Kima, T.-H. Yimb, H.-Y. Leeb, T. Kanga, *Surface & Coatings Technology*, 199 (2005) 43– 48.
- [5] M. Daamouche, thèse de magister en physique, Batna ; 2008.
- [6] Y. Messaoudi, thèse de doctorat, Sétif ; 2014.
- [7] L. Mentar, thèse de doctorat, Sétif 1 ; 2013.
- [8] K.-M. Yin, B.-T. Lin, 78, Issues 1–3.
- [9] Jin-ku Yu, Ming-zhi Wang, Qun LI, Jun Yang, Lian Liu, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 19, Issue 4.
- [10] Raziye Akbarzadeh and Hossein Dehghani, *Bull. Mater. Sci.*, 40, No.7, 2017.

Chapitre I

Chapitre I

Etude Bibliographique sur les Couches Minces

I. Introduction

Dans ce chapitre à caractère bibliographique, nous présentons des généralités sur les couches minces métalliques en première partie et, dans la deuxième, nous verrons les méthodes d'élaboration. Plusieurs méthodes sont utilisées pour leurs réalisations ; celles-ci sont principalement : Soit l'utilisation d'une méthode de revêtement physique par vaporisation, où le dépôt est déposé par condensation des atomes en phase vapeur, soit un revêtement chimique par vaporisation, où les réactions chimiques entraînent la production d'un film sur un substrat. Grâce à un procédé physique appelé évaporation ou pulvérisation, les éléments qui composent la couche mince sont injectés sous forme solide et placés dans la phase vapeur dans l'enceinte de dépôt. Les méthodes d'élaboration les plus courantes utilisées pour la création des revêtements sont montrées ci-dessous, elles permettent d'avoir des matériaux performants dans les caractéristiques physiques. Dans notre chapitre, nous mentionnerons aussi les définitions d'un revêtement élaboré, plus précisément, les relations nécessaires qui régissent l'échange de charge et de masse, ainsi que le procédé de germination et le développement de germes.

I.1 Notion d'un film mince

Un film mince est une substance dont l'épaisseur a été considérablement réduite au point qu'il se rapproche parfois de l'échelle nanométrique. Qui provoque une perturbation significative dans les propriétés physiques et surtout les processus de l'échange.

La différence principale entre une substance en état massif et en état d'un film mince est dans le premier cas, la fonction des frontières est généralement ignorée, alors que dans le deuxième cas, Il est possible que les différents comportements à la surface soient dominants. Ces comportements, qui apparaissent fortement aux processus de transport, sont principalement causés par l'épaisseur de la couche mince étant similaire à la voie libre moyenne en raison de différents types de diffusion, y compris le phonon, la surface externe et les joints de cristallites. La deuxième caractéristique fondamentale d'un film mince est que leur élaboration est toujours faite sur un autre métal, Nous pouvons donc conclure que le métal affecte fortement les caractéristiques structurelles d'un film dans laquelle il est déposé.

I.2 Méthode d'élaboration d'un film mince :

Il existe différentes méthodes pour produire des films minces. Ils sont classés en deux groupes selon que le procédé est de nature chimique ou physique. Les méthodes physiques comprennent, l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) et le PVD (revêtement physique par vaporisation)... Les techniques chimiques comprennent les techniques réalisées dans la solution et les techniques par une couche de gaz. Ces dernières utilisent des solutions comme précurseurs, comme les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel. Par contre, les techniques par une couche de gaz comprennent le revêtement à vapeur chimique (CVD). Les techniques plus utilisées sont les techniques chimiques, car ces techniques sont moins chères par rapport aux autres techniques d'élaboration et les films obtenus sont de bonnes qualités. Dans la figure I.1, nous montrons les différentes techniques de dépôt.

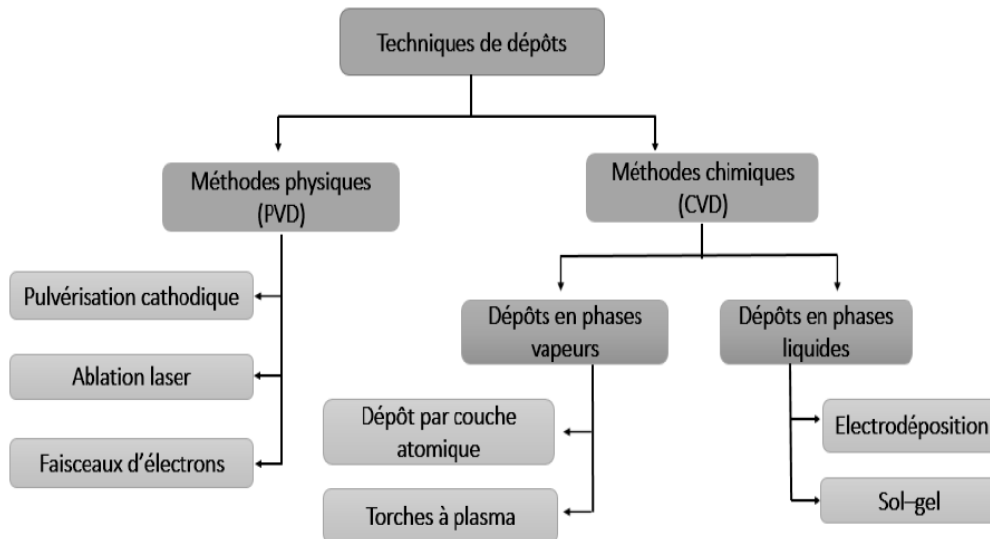


Fig. I. 1 Différente technique de dépôt [2].

Dans notre travail, nous avons choisi l'électrodéposition pour élaborer des revêtements métalliques et elle sera donc détaillée dans la suite de cette thèse.

I.3 Techniques de l'électrodéposition

Au cours de la réaction d'électrodéposition hydrophile, les cations sont transportés de l'électrolyte à la surface de la cathode, formant un revêtement métallique. Cette méthode est généralement dépendante de diverses étapes intermédiaires, représentées dans la figurent ci-dessous.

- ✓ L'ion métallique hydraté est transféré de la solution vers la cathode.

Chapitre I Etude Bibliographique sur les couches minces

- ✓ L'échange de charge se produit lorsque des atomes (ou adions) se forment à la surface de la cathode.
- ✓ Les atomes se dispersent à la surface de l'électrode et créent des cristallites à l'interface de la cathode.
- ✓ Rassemblement plusieurs germes pour diminuer l'énergie à l'interface et composer des cristallites solides.

La figure I.2 montre les différents mécanismes inclus dans l'électrodéposition dans le cas d'une surface parfaite. Dans la plupart des cas, les ions trouvés dans le bain sont hydratés. Ils sont envoyés à l'interface de la solution. Lorsqu'ils approchent la cathode, ils se dessèchent ou se désintègrent, déchargés en combinant des électrons de cathode avec leurs électrons après avoir été déshydratés ou décomplexés, formant des cristallites métalliques à la surface de la cathode. Après cela, les atomes se répandent à la surface afin de trouver des endroits fiables (chemins, coins, apparitions de dislocations...). [5]

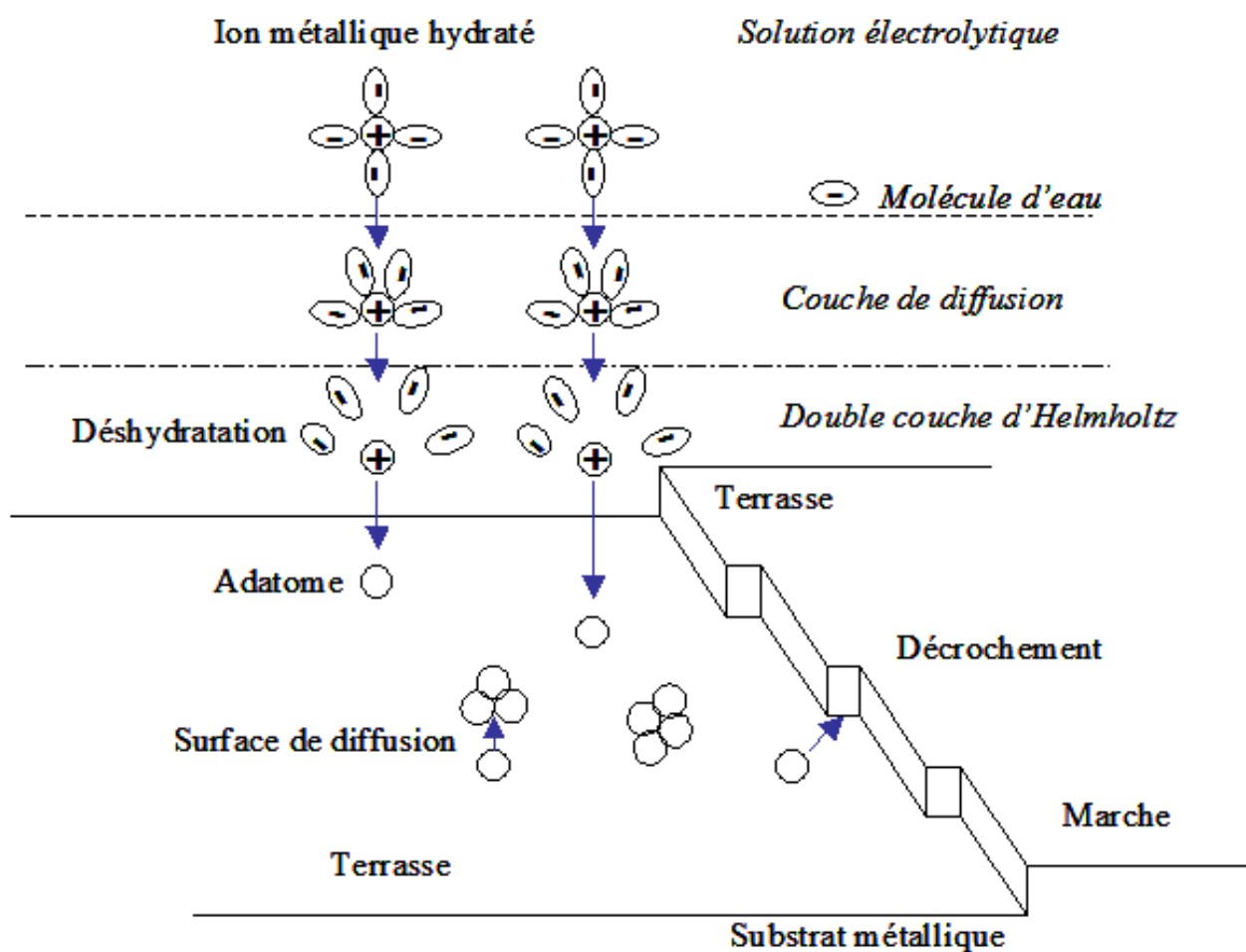


Fig. I.2. Les stades initiaux qui entrent en jeu lors de l'électrocrystallisation [6].

I.3.1 Le transfert de masse

L'échange de masse se produit lorsque les ions de la solution se déplacent au cours la création d'un revêtement métallique. La mobilité ionique qui permet la circulation du courant est composée de trois processus simultanés :

- a. **La migration:** Le déplacement des espèces provoqué par le champ électrique, ou le déplacement des particules, est causé par une différence de potentiel électrique qui se trouve dans la solution.
- b. **La diffusion :** L'hétérogénéité dans la composition du système conduit à ce processus, car les ions se mobiles a cause d'une différence de concentration existée. Cette différence est le résultat de la consommation d'espèces électriquement actives ou d'espèces d'ions minéraux par cathode.
- c. **La convection :** Le mouvement du milieu provoque le déplacement des espèces, qui peut être causé par un gradient thermique ou mécanique (agitation mécanique, thermique, pompage...)

I.3.2 Transfert de charge

L'échange de charge est une combinaison de deux ou plusieurs substances, l'une connue sous le nom de donneur d'électrons et l'autre sous le nom d'accepteur d'électrons est un processus compliqué. Le concept privilégié qui explique ce processus est de Bockris. [7]. Il a démontré que les ions se mobilisent vers un défaut du réseau cristallin par diffusion superficielle pour les incorporer. Les ions ne se déchargent pas, sauf après l'arrivée aux réseaux cristallins. Ensuite, ils sont intégrés à ces réseaux. Selon un autre concept, La désolvatation et le déchargement des ions se produisent avant la propagation en surface. Les différentes étapes de l'échange de charge selon Bockris [8] sont résumées dans la figure (I.3).

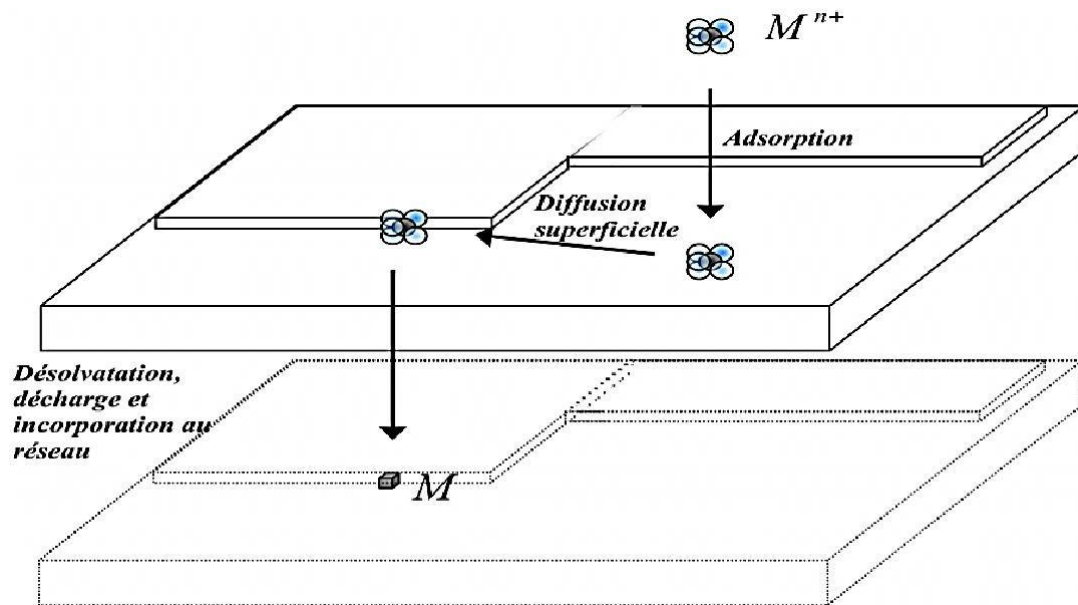


Fig. I.3. Les processus de l'échange de charge [8]

I.3.3 Processus de formation des cristallites

Au cours de cette étape, les atomes peuvent soit renforcer la structure cristalline en cours de construction (ad-M cristal), favorisant ainsi la croissance des cristaux existants en ajoutant des atomes en ordre avec la répartition initiale, en se positionnant dans des positions spécifiques. Le dépôt sera constitué de petits cristaux si le développement des cristallites précède la création de ces cristallites. [8].

I.4. Les facteurs contribuant au dépôt électrolytique

I.4.1. Température

La température est un facteur essentiel dans l'électrodéposition, elle précipite le développement des cristallites, facilite le déplacement des atomes dans les sites actifs et favorise le développement de premières cristallites [9].

I.4.2. Agitation de l'électrolyse

La concentration d'électrolyte au niveau de la cathode diminue pendant l'électrolyse. Pour obtenir un dépôt continu et régulier, il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations. De plus, cela protège la couche de diffusion de l'épuisement et facilite la diffusion des ions. [10].

I.4.3. pH du bain

Il joue également un rôle important. Un pH élevé provoque un revêtement inerte dans les bains de nickelage. Pour éviter ces inconvénients, une substance tampon est ajoutée aux solutions d'électrolytes pour maintenir leur pH constant. Cela évite les changements de qualité du dépôt causés par les variations d'acidité. [11,12].

I.4.4. Le courant

Au début, lorsque la densité de courant augmente, la création des cristallites s'accélère sans affecter le taux de développement des cristallites. En fait, la vitesse de diffusion des ions peut être augmentée en accélérant l'électrolyse. [13]. Cependant, le développement des cristallites devient irrégulière si la densité de courant est trop élevée. Au-delà d'un seuil, un dépôt pulvérulent se forme qui ne tarde pas à se désagréger.

I.4.5. Conductibilité de l'électrolyte

Il est souvent fascinant d'ajouter des éléments électrolytiques non différents, ou en d'autres termes. Ceux-là qui ne sont pas impliqués dans les phénomènes qui se produisent dans la solution, mais permettent de réduire la la résistance électrolytique. Dans ce cas, le courant exercé dans la solution est faible et, par conséquent, l'énergie consommée est plus faible. [14].

I.4.6. Nature de l'électrolyte

Les dépôts générés par L'ajout de sels compliqués à la solution provoquent une bonne adhérence au métal. [15]. Les caractérisations ont démontré que les dépôts produits dans un bain contenu de sels compliqués sont de meilleur état que ceux produits dans un bain contenu de sels simples.

I.4.7. Quantité de matière

Dans la plupart des cas, l'augmentation de la quantité de matière permet une répartition plus efficace des atomes et dans le cas contraire, la répartition est aléatoire. En effet, une augmentation de la quantité de la matière augmente les ions, accélère la formation de dépôt .Cependant, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent pas grossir et le dépôt devient pulvérulent. [14].

I.4.8. Métal de base

La structure du dépôt est souvent similaire à celle de la surface métallique à recouvrir. Les caractéristiques de la couche sont fortement influencées par la qualité du substrat utilisé, qui subit un polissage avant l'utilisation. [14].

I.5 la surface électrochimique, couche métallique/solution

Chapitre I Etude Bibliographique sur les couches minces

Le schéma de la figure I.4 [16] peut être utilisé pour représenter la région interphase métal-solution. Un revêtement électrochimique exige une solution aqueuse appelée électrolyte et deux électrodes, l'une appelée anode et l'autre appelée cathode. La région interphase métal-solution est illustrée par l'ensemble des processus impliqués dans l'électrodéposition.

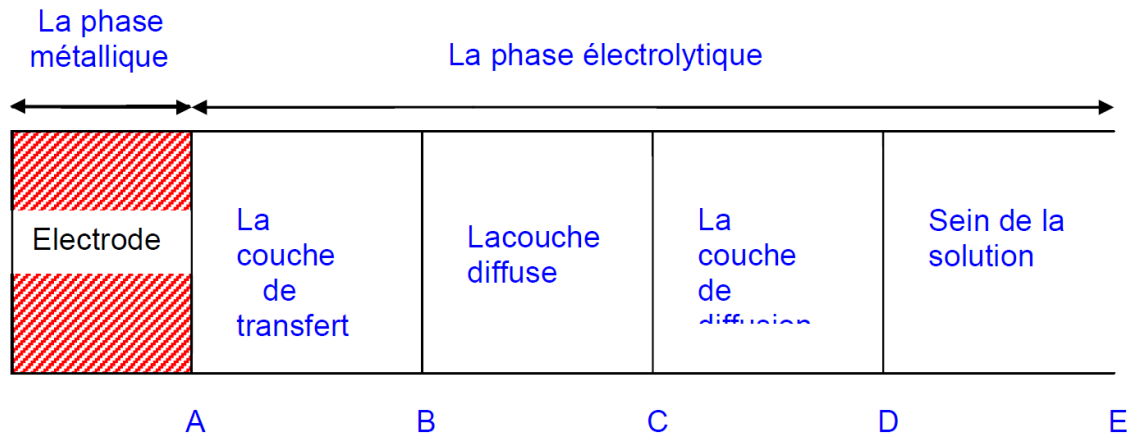


Fig. I.4. Interface métal-solution [16].

Le modèle de Stern en 1924 est l'un des modèles suggérés pour expliquer les processus de l'électrodéposition, qui se compose de plusieurs théories proposés précédemment par Helmholtz et Gouy-Champman. Il implique la couche compacte de Helmholtz, également connue sous le nom de couche de Stern, ainsi que la couche diffuse de Gouy-Champman. [17].

Les phénomènes d'électrodes se produisent dans la zone **AC**, tandis que les processus de diffusion se produisent dans la zone **CD**.

AB : couche de transfert : Dans cette partie, des réactions chimiques se produisent, est également connue sous le nom de couche d'adsorption.

BC : C'est la partie de la solution où il existe une charge et une différence de potentiel en tous points à courant nul.

CD : C'est la partie de la solution dont le contenu est différent par rapport à **BC**, en présence de courant. De plus, la densité de charge est pratiquement nulle ou négligeable,

La matière se déplace dans la solution de trois manières différentes : migration, convection et diffusion. [18]. Une "double couche électrique" est une couche de solution située entre une surface chargée et une solution électrolytique, qui a des caractéristiques différentes de celles de la solution. Au cours d'un phénomène transitoire, un transport de charge se produit entre la surface chargée (électrode dans le cas d'une cellule électrochimique) et le sein de la solution en raison de la différence de potentiel entre les

Chapitre I Etude Bibliographique sur les couches minces

deux. Cela entraîne un excès de charge en surface de l'électrode et à son voisinage dans la solution.

Dans une zone d'épaisseur très faible ($< 0,01$ nm) à l'interface d'un métal, il y a un excès ou un déficit d'électrons, ce qui explique la charge présente dans le conducteur métallique.

La couche compacte de la solution, appelée couche de Helmholtz ou couche de Stern, mesure quelques dixièmes de nanomètres d'épaisseur et contient des molécules de solvant qui sont orientées vers le contact avec le métal, ainsi que certaines espèces (molécules ou ions) qui sont considérées comme adsorbées spécifiquement sur l'interface. Le Plan interne de Helmholtz (PIH) est le lieu où se trouvent les centres électriques des ions spécifiquement adsorbés.

Les ions qui n'ont pas été spécifiquement adsorbés sont solvates et ne peuvent s'approcher de la surface qu'à une distance inférieure au rayon de leur sphère de solvation. Le plan externe de Helmholtz (PEH) est le plan traversant le centre de ces ions non spécifiquement adsorbés les plus proches de la surface. En raison de leur mouvement brownien, les ions non spécifiquement adsorbés ne sont pas fixes dans le plan de Helmholtz. Cet excès d'ions est localisé dans une couche stationnaire près de l'électrode, appelée couche diffuse, dont l'épaisseur varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres en fonction de la concentration de l'électrolyte. Comme le montre la figure suivante, [19] :

D'où :

« **S** » : sont les molécules de solvant

« - » : les anions

« + » : les cations

La double couche électrochimique est formée par la combinaison de la couche compacte de Helmholtz et de la couche diffuse de Gouy-Champman.

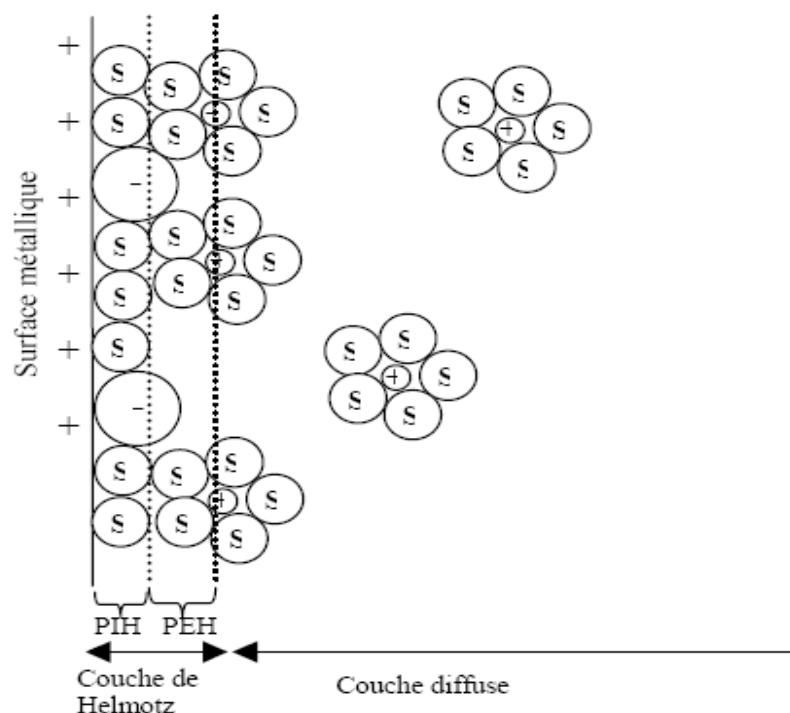


Fig. I.5. La structure de la double couche électrique à l'interface électrode-solution [20].

I.6. Réaction électrochimique

C'est une transformation de la matière à l'échelle atomique par déplacement d'électrons, également connue sous le nom de réaction d'oxydoréduction. C'est une réaction chimique qui se décompose en deux étapes : oxydation et réduction.

De manière intuitive, une oxydation est la combinaison d'un corps avec de l'oxygène. Selon Antoine Lavoisier, l'oxygène est nécessaire dans les réactions d'oxydation ou de réduction.

Une oxydation est considérée comme un gain d'oxygène, tandis qu'une réduction est considérée comme une perte d'oxygène. Cependant, ce n'est qu'au 20^{ème} siècle, après la découverte de l'électron par JJ Thomson en 1897 et l'introduction du modèle atomique de Bohr en 1913, que les réactions chimiques ont été réexaminées à l'aide de nouveaux modèles et que les similitudes observées ont permis de dégager progressivement le concept actuel d'oxydoréduction, qui s'exprime en terme de transfert d'électron. Ces réactions s'écrivent comme suivantes dans notre cas (Ni-Fe):



D'où



I.7. Mécanisme du passage du courant dans les électrodes et le phénomène de surtension

Lorsqu'une électrode solide composée d'un conducteur métallique inattaquable est introduite dans une solution contenant le couple oxydo-réducteur (Ox/Red), avec les réactions d'électrode, il y a séparation des charges résultant de la réaction par exemple ($\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$). Le passage des charges à travers la surface de séparation des deux phases conductrices caractérise le courant électrique de l'électrode. Ces charges, séparées par la réaction chimique, engendrent aussi un champ électrique, et par suite une tension électrique E , qui tend à provoquer la réunion des charges, cette tension est localisée dans l'épaisseur de double couche exactement dans la couche de transfert de charge, La tension chimique est alors la source de cette tension électrique, qui peut être déterminée expérimentalement en mesurant la différence de potentiel ΔE entre cette électrode et une électrode de référence (une électrode dont la tension est constante indépendamment du milieu dans lequel elle est plongée). [20]:

$$\Delta E = E_{\text{eq}} - E_{\text{réf}}$$

On peut dire que le passage du courant est une conséquence d'une réaction chimique. Quand ($I=0$) aucune réaction n'a lieu et on dit que l'électrode a une *tension à l'abandon* (tension de l'électrode lorsqu'aucun courant ne la traverse), et un état d'équilibre électrochimique s'établit.

La création d'une surtension d'électrode, connue sous le nom de " η ", est nécessaire pour produire une réaction électrochimique:

$$\eta = E - E_{\text{eq}} - IR_s \neq 0$$

D'où :

R_s : résistance de la solution

I : le courant d'électrolyse est considéré comme négatif par convention dans le cas d'une réduction.

La composition de la solution doit changer au contact de l'électrode si $E \neq E_{eq}$ est appliqué. Une surtension peut être positive ou négative, et le courant peut alors se déplacer dans un sens ou dans l'autre. [21].

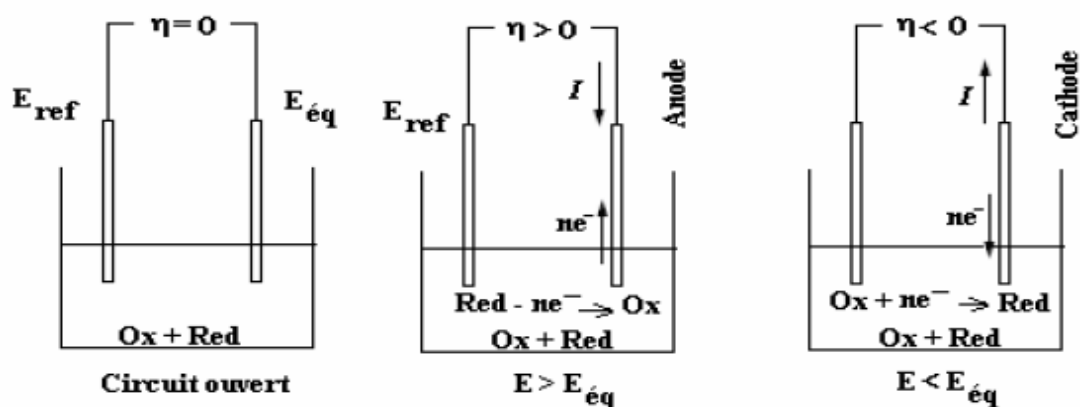


Fig.I.6. Sens du courant en fonction de la valeur de la différence de potentiel appliquée à l'électrode indicatrice [21].

I.8. loi de Faraday

La loi de Faraday relie la charge électrique totale Q [C], exprimée en Coulomb, qui passe à travers l'interface électrode/solution, au nombre de moles N [mol] produites ou consommées aux électrodes par la relation suivante :

$$Q = nFN$$

D'où :

$F=96,4853$ [C mol⁻¹] : la constante de Faraday.

n : le nombre d'électrons transférés par mole du produit.

Le courant faradique i en Ampère [A] est donné par la variation de la charge totale Q en fonction du temps t selon [22]:

$$i = \frac{dQ}{dt} = nF \frac{dN}{dt}$$

I.9. La nucléation et la croissance électrochimique

I.9.1 La nucléation

La nucléation est un processus qui suit les transformations de la matière et implique l'émergence de points de transformation dans un environnement spécifique qui permettent la création d'une nouvelle structure. Les atomes qui arrivent sur un substrat ne sont pas en équilibre thermodynamique avec celui-ci et se déplacent à travers sa surface. Dans cette condition, elles interagissent les unes avec les autres et forment des clusters[23]. Ces clusters, également appelés îlots ou nuclei, sont instables et ont tendance à se désorber.

Cependant, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dans les trois dimensions. On dit que lorsque les îlots atteignent une certaine taille, ils deviennent thermodynamiquement stables, ce qui signifie que le seuil critique de nucléation a été atteint. [24].

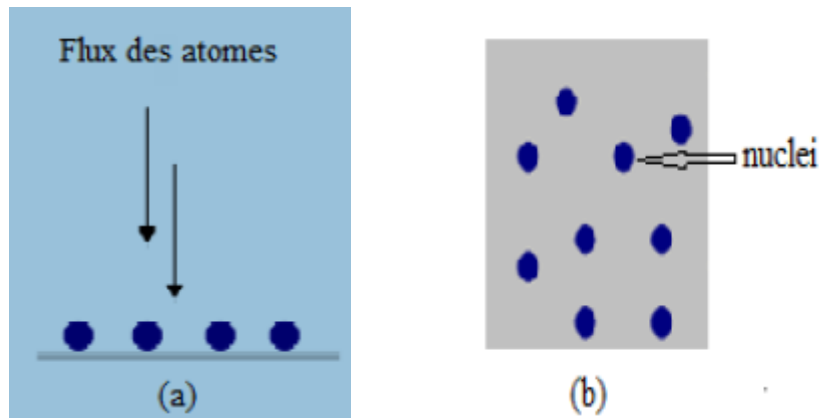


Fig.I.7. Le Schéma de la nucléation des couches minces. (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat. (b) : la morphologie du substrat [25].

I.9.2. La croissance

La formation d'une phase liquide à partir d'une phase solide est connue sous le nom de croissance cristalline. Les cristaux peuvent se développer par précipitation à partir d'une solution sursaturée. Dans laquelle la sursaturation est prédominante, et les conditions qui

Chapitre I Etude Bibliographique sur les couches minces

règnent à la surface du cristal sont différentes par rapport à celles de l'équilibre, c'est un phénomène hors équilibre.

Trois modes de croissance possibles à l'équilibre thermique caractérisent généralement la croissance d'un métal sur un métal. Dans des conditions de croissance où le flux d'atomes déposés est très faible et que le substrat est maintenant à haute température, cet équilibre est atteint. [19].

La figure I.8 représente les principaux mécanismes responsables de l'adsorption et de la croissance, qui peuvent être résumés de la manière suivante :

- Les atomes faiblement liés du plasma transfèrent de l'énergie cinétique au réseau du substrat.
- Les atomes se répandent à la surface en échangeant de l'énergie avec le réseau du substrat (interagissant avec le substrat), mais ils peuvent également être piégés sur des sites à faible énergie.
- Des îlots se développent et se rejoignent pour former une couche continue (coalescence) s'ils sont piégés sur des sites de basse énergie, et la couche mince commence alors à croître. [26].
- Historiquement, les modes de développement ont été classés en trois catégories :

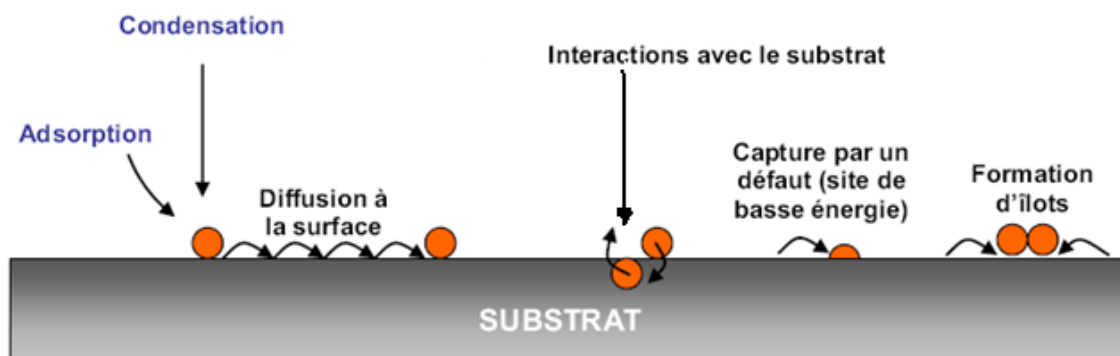


Fig.I.8. Les différents processus impliqués dans le développement des films [27].

I.9.2.1 Le mode de croissance *Volmer Weber* (VW) ou tridimensionnelle

Dans ce cas, les agrégats 3D se forment, car l'adsorbat ne mouille pas le substrat. Autrement dit ; Après la phase de nucléation, la croissance d'îlots peut conduire à une couche continue de M sur S par coalescence, Des nanostructures peuvent être créées à l'aide de ce mode de croissance. Figure (I. 9. a).

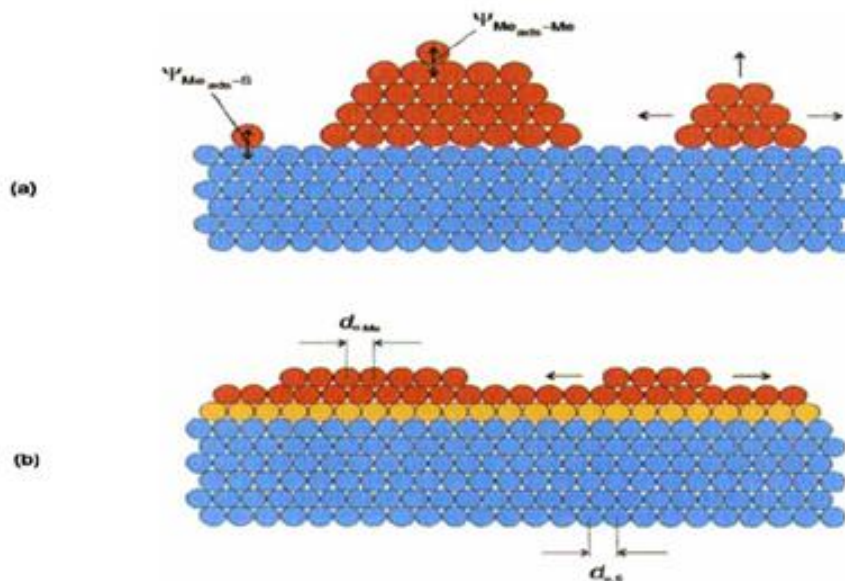
I.9.2.2. Le mode de croissance *Frank-Van der Merve* (FVM) ou couche par couche

Dans ce mode, le substrat est mouillé par l'adsorbat. Avant que la couche suivante ne commence à se former, chaque couche est entièrement terminée. Si l'adsorbat et le substrat ont la même nature chimique, cette croissance 2D se produit généralement. Figure (I. 9. b).

I.9.2.3. Le mode de croissance *Stranski-Krastanov* (SK)

Ce mode est le mode intermédiaire entre la croissance FVM et VW. Au début de la croissance, l'adsorbat mouille le substrat, mais comme l'énergie élastique augmente avec l'épaisseur des couches, une transition de la croissance couche par couche à la croissance d'îlots s'opère à une épaisseur critique. Figure (I. 9.c).

Les trois modes de croissance peuvent être schématisés selon la figure suivante [21]:



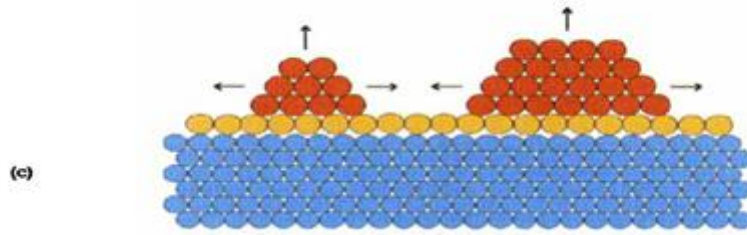


Fig.I.9. Le schéma de trois modes de croissance : a) Mode Volmer-Weber (3D) b) Mode Frank Van der Merwe (2D) ; et c) Mode Stranski-Krastanov (2D+3D).

I.10. Quelques applications des couches minces métalliques

L'utilisation principale des couches minces Ni-Fe est liée à ses propriétés magnétiques. Qui peuvent être améliorées par une diminution de la coercivité et de l'aimantation saturée. Elles sont utilisées généralement dans l'industrie électronique pour les mémoires, d'enregistrement et de stockage dans les ordinateurs, le transformateur à équilibre nul pour les dispositifs à courant résiduel avec une sensibilité de réponse moyenne, les transducteurs de mesure, les transformateurs d'impulsions, les selfs de protection des thyristors, les noyaux des transducteurs, les pièces de relais , tôles de stator pour moteurs pas à pas de montres à quartz, blindage pour applications à basse température (par exemple hélium liquide ou azote), selfs de stockage, conducteurs de flux et pièces polaires dans des vannes magnétiques, imprimante, électrovannes, têtes magnétiques

I.10.1. Revêtements métalliques

Les revêtements durs sont généralement très utilisés pour l'amélioration de la corrosion ; ils sont particulièrement intéressants, car ils font partie d'une catégorie de revêtements protecteurs qui est déjà très largement utilisée dans l'industrie pour l'amélioration de la durée de vie des outils de coupes.

- Les deux architectes les plus importants pour les revêtements nanostructurés sont :

les multicouches et Les nanocomposites.comme montre la figure suivante :

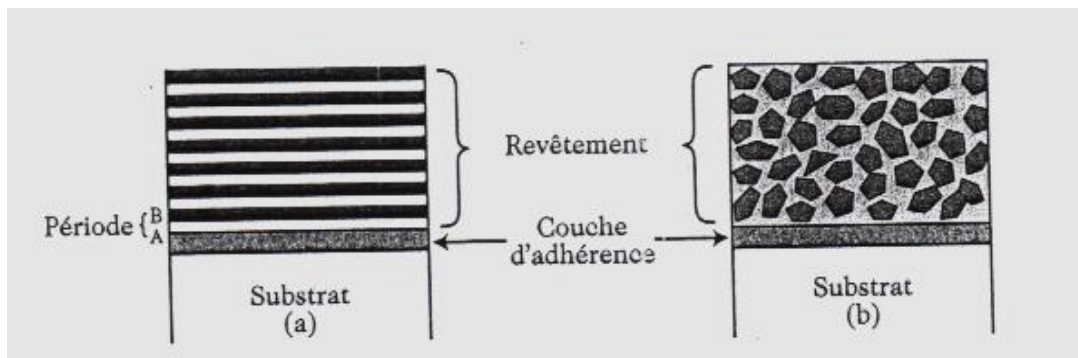


Fig. I.10. Représentation schématique de la structure des deux principaux types de revêtements nanostructurés. (a) multicouche de période nanométrique A/B, (b) nanocomposite composé de minuscules cristaux dispersés dans une matrice amorphe [26].

I.10.2. Le domaine électronique, électromagnétisme :

- *Condensateurs céramiques multicouches* : Les condensateurs sont des ensembles de deux conducteurs dont les surfaces en regard, généralement proches, sont séparées par un isolant. On parle de condensateurs céramiques lorsque le diélectrique est fabriqué en céramique.

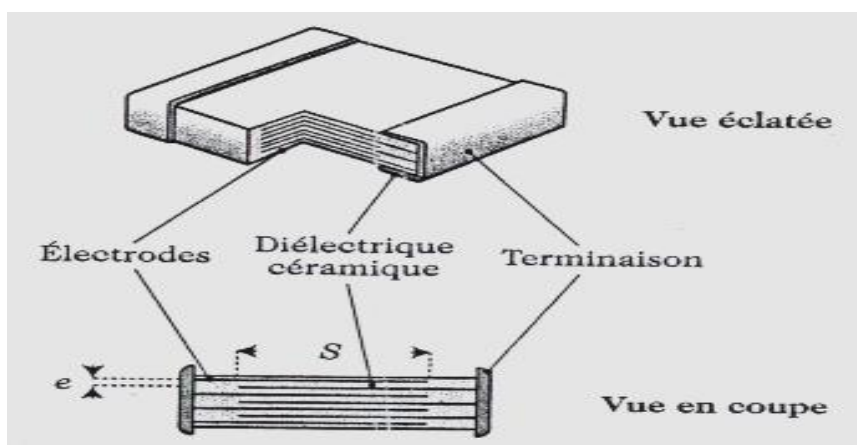


Fig. I.11. Image d'un condensateur céramique multicouche [26].

Chapitre I Etude Bibliographique sur les couches minces

- *Les piles et les accumulateurs* : Les générateurs électrochimiques comprennent les piles et les accumulateurs électriques. Les accumulateurs sont électriquement rechargeables, ce qui les distingue des piles. Les véhicules hybrides commencent à adopter des types d'accumulateurs plus avancés. Lors des freinages. [22].
 - *Enregistrement par mémoire magnétique* : Le disque dur est un élément essentiel de tout ordinateur car il stocke les données nécessaires. C'est un système complexe composé de divers matériaux magnétiques nanostructurés.
 - *Tête d'écriture* : l'électro-aimant est utilisé dans les disques durs actuels, où l'empilement d'alliages Fe-Ni forme la partie du circuit magnétique la plus proche du disque.
 - *Tête de lecture* : Le cœur d'un capteur est composé d'une combinaison de deux couches ferromagnétiques douces, comme Fe-Ni, éparées par une couche non magnétique, comme Cu ou Ag.

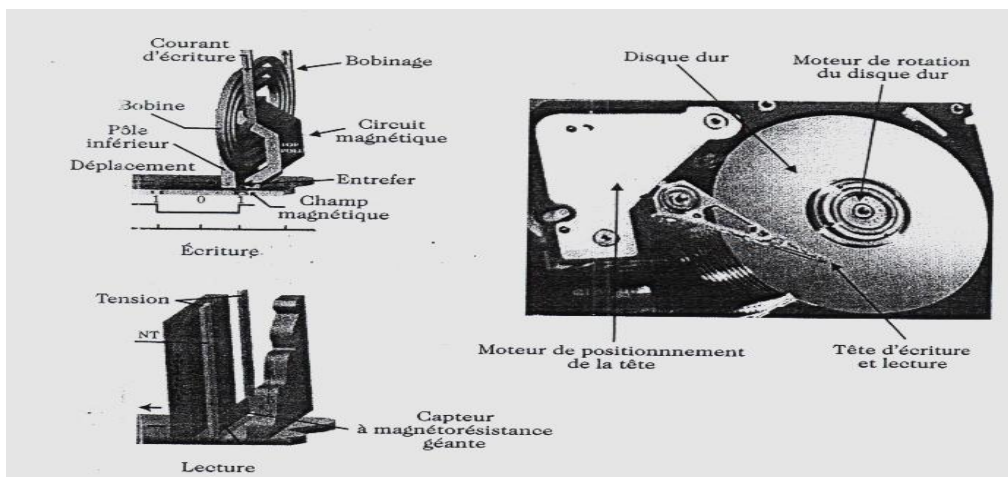


Fig. I.12. Les différents composants d'un disque dur [27].

I.10.3. Le domaine de l'optique :

- *Produits cosmétiques*
 - Les couches minces de type (ZnO) sont généralement appliquées pour découper les rayonnements ultraviolets.

Chapitre I Etude Bibliographique sur les couches minces

- Il est fort probable que les couches minces qui contiennent des oxydes de cérium soient un bon compromis à long terme parce qu'ils sont connus pour leur stabilisation en dispersion aqueuse ou organique.

Conclusion

La connaissance des caractéristiques des milieux contenant des éléments conducteurs en solution (électrolytes) et des phénomènes qui se produisent aux interfaces est connue sous le nom d'électrochimie. Pour leur manipulation en bon état, il faut maîtriser les phénomènes physico-chimiques impliqués et les lois qui les régissent.

Deux phénomènes provoquent la formation cristalline d'un revêtement métallique, la création des cristallites et la croissance de ces cristallites.

La formation des revêtements lors de processus de croissance est dépend de plusieurs paramètres parmi ces paramètres : la structure cristallographique de revêtement, l'énergie d'adhésion, le désaccord de la maille cristallographique à l'interface grain-substrat. Les conditions d'élaboration influencent la nucléation et la croissance des couches, telles que la tension appliquée, la constitution de l'électrolyte et la température.

Référence Bibliographique Chapitre 1

- [1] O. Daranfad. Mémoire de Magister, université des frères Mentouri, Constantine, (2010)
- [2] A. Boussaha, Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar- Annaba, (2018).
- [3] J. Amblard, Techniques de l'Ingénieur D906 (1976)
- [4] N. Kanani, Elsevier (2004)
- [5] Aurélie Godon. Autre. Université de La Rochelle, (2010)
- [6] T. Watanabe, Elsevier (2004)
- [7] J. Bockris , G. A. Razumney, Plenum press, New-York (1967)
- [8] M. Jérémy. thèse de doctorat. l'Université de Reims Champagne- Ardenne (2004)
- [9] S. Glastone. Félix Alcan. Paris. 1963
- [10] L. Lacourcelle, technique de l'ingénieur (1989)
- [11] D. Landot, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993
- [12] P. Piessen, Chromatation, techniques de l'ingénieur 4-1989, pp M 1555
- [13] R. H. Rousselot, Dunod, 1959
- [14] Y. Badé, M 1610, Technique de l'ingénieur, 2000
- [15] L. Andropov, Moscou, 1965
- [16] F. Druesne. P. Paumelle. Journées Techniques Corrosion et anticorrosion. Cetim, Bordeaux (1997)
- [17] Allen J. BARD, Lary R. FAULKNER, MASSON; 1983
- [18] L. Lacourcelle, M 1591, Technique de l'Ingénieur, 2000
- [19] L. RABAH, thèse de doctorat, Reims ; (2007)
- [20] G.MILAZZO ELECTROCHIMIE, Tome I, édition .Paris ; (1969)
- [21] Lény NZOCHE MENDOME, thèse de doctorat, Reims ; 2007
- [22] M. Daamouche, thèse de magister en physique, Batna ; 2008
- [23] Zohra Brahmi, mémoire de master, université Echahid Hamma Lakhdar-Eloued, 2016
- [24] Kenza Kamli , mémoire de doctorat, université badjimokhtar-annaba ,2017
- [25] Achour.Rahal, mémoire de magister, université El Oued, 201
- [26] Mr Nicolas VIVET, Thèse de doctorat, CEAN; 2008
- [27] M. Lahmani, C. Dupas, P. Houdy, édition. Belin; 2006

Chapitre II
Généralité sur l'électrodeposition Ni-Fe
Chapitre II
Généralité sur l'électrodeposition Ni-Fe

II. Introduction

Ce chapitre basé sur l'étude de la littérature qui combine des idées sur les revêtements Ni-Fe, leurs propriétés essentielles liées à la structure des métaux et aux alliages Fe-Ni, ainsi que des recherches précédentes sur les alliages Ni-Fe obtenues par électrodéposition.

II.1 Techniques d'électrodéposition

Le processus d'électrodéposition peut être effectué par deux méthodes :

II.1.1. Électrodéposition par Courant alternatif

Une couche chargée négativement est formée sur la surface de la cathode lors de l'électrodéposition avec un courant alternatif. L'épaisseur de cette couche augmente progressivement avant de rester constante. Les ions ne peuvent pas se propager grâce à cette couche. La dispersion des ions vers la surface de la cathode est facilitée par la décharge de cette couche pendant le temps mort de l'électrodéposition [2]. En plus des variables efficaces du bain d'électrodéposition (température, composition et pH), la densité de courant de crête (I_{peak}), le temps d'activation et le temps d'arrêt sont d'autres paramètres.

De manière générale, les avantages de cette technologie se résument comme suit :

1. Production d'une structure plus compacte : le temps d'arrêt des impulsions dans l'électrodéposition de PC inhibe la croissance des grains et augmente la possibilité de nucléation sur la surface de la cathode. Lorsqu'une impulsion est entièrement terminée, l'impulsion suivante démarre immédiatement [3]. Cette condition entraîne croissance du taux de nucléation et une diminution du taux de croissance, qui à leur tour provoquent la formation d'une structure plus compacte [4].
2. La capacité de contrôler la microstructure et la composition chimique: la modification des paramètres d'impulsion tels que I_{peak} , le rapport cyclique et la fréquence permettent de contrôler l'adsorption et la désorption de diverses espèces dans l'électrolyte [5, 6]. Par conséquent, la microstructure, la composition chimique et les propriétés des revêtements peuvent être contrôlées lors de l'électrodéposition de PC [7].
3. La diminution de la fréquence des pores et des fissures générés en raison de la réduction des gaz d'oxygène et d'hydrogène sur la surface de la cathode : La diminution des pores dans le revêtement peut être attribuée à deux facteurs ; (i) pendant le processus d'électrodéposition, les gaz libérés sur la cathode tels que l'oxygène et l'hydrogène ont suffisamment de temps pour quitter la surface de la cathode et donc la possibilité de leur piégeage dans le revêtement est faible. (ii) Le

volume de gaz libérés par l'électrolyse de l'eau pendant le temps d'impulsion par rapport à l'électrodéposition en courant continu est très faible [4]. Les bulles de taille micrométrique et nanométrique sont formées pendant le temps d'impulsion dans l'électrodéposition PC dans laquelle la jonction des bulles pour former une bulle plus grande est impossible. Néanmoins, la possibilité de joindre ces bulles et la formation de porosité dans le processus d'électrodéposition CC est élevée.

4. Augmentation de la teneur en particules céramiques dans l'électrodéposition de nanocomposites [8-10] :

Une fois que le processus d'électrodéposition commence, une couche de charge négative est formée sur la cathode en présence de particules de céramique en suspension dans un électrolyte. Cette couche agit comme une barrière entre les nanoparticules chargées en céramique et la surface de l'électrode. Dans l'électrodéposition de PC, cette couche chargée négativement est déchargée pendant le temps d'arrêt de l'impulsion dans le processus d'électrodéposition à courant pulsé. Dans ce cas, la diffusion des particules de céramique dans la couche adjacente et finalement l'atteinte de la surface de l'électrode deviennent plus faciles [11].

II.1.2. Électrodéposition par courant continu (CC)

Cette méthode est la méthode conventionnelle et ancienne utilisée pour l'électrodéposition des métaux et des alliages. Cette méthode peut apporter les avantages suivants :

- ✓ Les dépôts peuvent être effectués par électrodéposition sur une surface considérable, ce qui est impossible avec d'autres techniques de préparation.
- ✓ La possibilité d'une fabrication simple et peu coûteuse de multicouches par rapport à de nombreuses méthodes ;
- ✓ Il possède la capacité de produire des revêtements avec des phases qui ne sont pas en équilibre et est destiné à être produit dans les usines.
- ✓ Il est possible de fabriquer des multicouches facilement et à faible coût dans une variété de systèmes.
- ✓ Des dépôts d'épaisseur inférieure à 1 mm peuvent être facilement obtenus à l'aide de cette technique, bien que la plupart des méthodes exigent une épaisseur de revêtement comprise entre 10 et 25 μm ,
- ✓ Il est très avantageux de créer des dépôts d'une épaisseur uniforme, en particulier sur des matériaux de forme complexe.

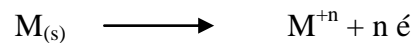
- ✓ Les conditions de fonctionnement douces comprennent généralement des températures de 20 à 70 °C et des pressions normales.
- ✓ Dans le domaine des revêtements pur, il est possible de créer des revêtements composites qui offrent une combinaison de propriétés qui sont difficiles à obtenir [1].

II.1.3. Principes et mécanisme d'électrodeposition

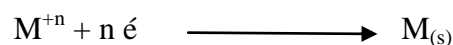
II.1.3.1. Principes.

La figure II.1 représente un montage expérimental utilisé pour la technique d'électrodeposition. Le montage est composé d'une cellule contenant la solution, qui sert de source de métal à déposer (des ions de ce métal), d'une source de courant continu (CC) et connectée à des outils tels qu'un ampèremètre, un voltmètre, La partie à recouvrir par électrodeposition est immergée dans un bain contenant une solution de sel métallique. Elle est connectée au pôle négatif d'une source d'électricité, tandis qu'une électrode constituée de métal à déposer est connectée au pôle positif. Les ions métalliques se déposent sur l'objet sous l'action du courant électrique et forment une pellicule métallique.

Dans le cas où un métal M est introduit dans une solution électrolytique contenant ses ions M^{+n} , ses atomes s'oxydent en perdant chacun n électrons.



La cathode, ou électrode de travail, sur laquelle est effectuée la précipitation, contient une solution contenant des ions M^{+n} ayant une charge positive. La polarisation des électrodes drainera ces ions vers la cathode, ou substrat, au fur et à mesure du passage du courant électrique. Les électrons fournis par la cathode neutralisent l'ion métallique et celui-ci se dépose sous forme de métal M.



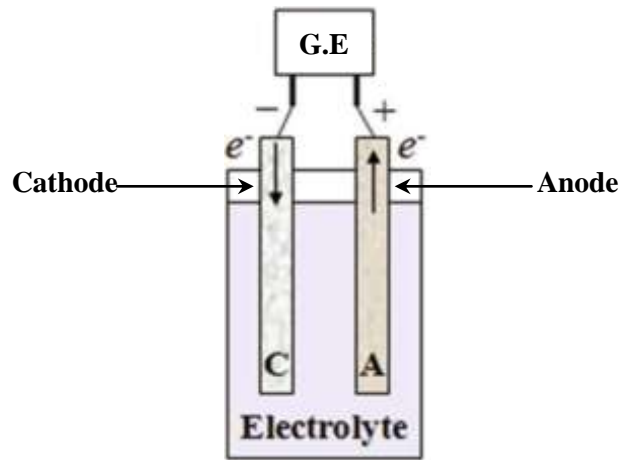


Fig. II. 1 Montage expérimental

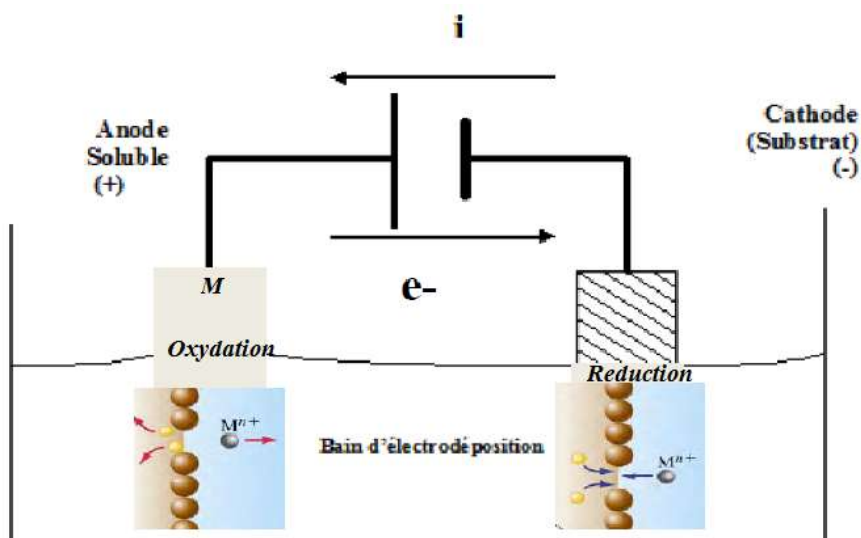
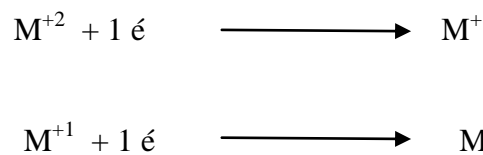


Fig. II.2 Principe d'électrodeposition.

II.1.3.2. Mécanisme d'électrodeposition de Ni-Fe

La codéposition de Ni et Fe à partir d'un électrolyte est considérée comme un dépôt anormal. La vitesse de dépôt de Fe, qui est un élément plus actif que Ni, est supérieure à celle de Ni dans un bain d'électrodeposition de Ni-Fe. La figure 2 indique la teneur en Fe en fonction du rapport des ions Ni/Fe dans l'électrolyte. Selon ce diagramme, la relation entre la teneur en Fe de l'alliage et le rapport des ions Ni/Fe du bain n'est pas linéaire. Par exemple, les travaux de Sanaty-Zadeh [12] montrent qu'à un rapport d'ions Ni/Fe de 1, la teneur en Fe dans le dépôt est de 84 % en poids. Par conséquent, le taux de dépôt de Fe est supérieur à celui de

Ni indiquant le dépôt anormal. Dans les premières études, le dépôt anormal était attribué au dépôt d'hydroxyde de Fe sur la surface de l'électrode qui empêche la réduction des ions Ni [13]. Selon ce mécanisme, la réduction des ions H^+ à la surface de l'électrode et donc l'augmentation locale de la valeur du pH à la surface facilite la formation d'hydroxydes métalliques. Dans ce cas, la formation de $Fe(OH)_2$ sur la surface est supérieure à celle de $Ni(OH)_2$ qui à son tour inhibe le dépôt d'ions Ni. Néanmoins, plusieurs rapports indiquent que le dépôt anormal s'est produit à des valeurs de pH très basses [14, 15]. En conséquence, il n'est pas raisonnable de justifier ce comportement avec la théorie mentionnée ci-dessus. Dans les modèles suivants, le dépôt anormal a été attribué à la formation de $NiOH^+$ et $FeOH^+$. La formation de ces composés intermédiaires peut être due à l'hydrolyse de Ni^{2+} et Fe^{2+} et à la décharge à la surface de l'électrode [16]. Par conséquent, la forte concentration d'ions $FeOH^+$ près de l'électrode et la couverture de la surface avec ces ions inhibent la formation d'ions $NiOH^+$. Dans un modèle plus récent proposé par Matlosz [17], la cinétique plutôt que la réaction chimique est soulignée. Par conséquent, on suppose que la réaction de réduction des ions Ni et Fe se produit en deux étapes comme suit :



Dans la première étape, la réduction des ions Fe^{2+} et Ni^{2+} en Fe^+ et Ni^+ se produit respectivement, et ces espèces intermédiaires sont adsorbées sur la surface de l'électrode. Le taux de dépôt des ions est contrôlé par la deuxième étape dans laquelle le processus de réduction des ions intermédiaires est effectué [18,19]. Dans cette étape, le taux de réduction de Fe^+ par rapport aux ions Ni^+ est plus élevé et donc de nombreuses zones de la surface sont recouvertes d'ions Fe. Le revêtement de la surface de l'électrode avec Fe^+ interdit le dépôt d'ions Ni. Selon ce modèle, le dégagement d'hydrogène et l'augmentation des valeurs de pH à proximité de l'électrode ne sont pas essentiels dans le processus de dépôt anormal. Ce modèle a été confirmé par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique [20].

II. 1. 4. Paramètres lié à l'électrodeposition

L'électrodéposition de films minces d'alliage Ni-Fe est très importante en raison de leurs diverses applications dans de nombreux domaines industriels différents. Les applications incluent les unités de mémoire à grande vitesse pour les ordinateurs et le blindage

magnétique, ainsi que les condensateurs électroniques à fil, comme structures pour les systèmes de mémoire à bulles dans l'industrie de la microélectronique, et dans les fusées et la technologie spatiale. De plus, les revêtements Ni-Fe peuvent être utilisés comme matériaux décoratifs et protecteurs.

L'électrodéposition d'alliage Ni-Fe a été utilisée pour produire des outils à grande vitesse, des instruments chirurgicaux et des circuits imprimés, qui sont d'une importance commerciale majeure. De telles applications nécessitent des propriétés physico-chimiques uniformes et invariantes des dépôts d'alliage.

II.1.4. 1. Le bain

Dans l'électrodéposition de métaux ferromagnétiques et de leurs alliages, divers bains peuvent être utilisés. Cependant, le sulfate, le chlorure et le sulfamate ainsi que les solutions mixtes (sulfate-chlorure, citrate-ammonium, fluorure-chlorure, etc.) ont une importance pratique pour l'électrodéposition de Ni-Fe. Le rôle des anions est parfois décisif pour l'obtention des propriétés recherchées des alliages Ni-Fe.

a. Bains de sulfate et de chlorure

Les bains de sulfate et de chlorure sont les bains les plus largement utilisés. Les bains de sulfate et de chlorure sont les meilleurs choix pour le processus d'électrodéposition. Dans de telles solutions, les ions Ni^{2+} sont suffisamment stables, mais les ions Fe^{2+} en présence d'oxygène peuvent, bien sûr, être oxydés en ions Fe^{3+} . [21] Il faut en tenir compte dans la préparation des solutions de sulfate et/ou de chlorure.

Tout d'abord, les solutions de sulfate sont utilisées largement, l'avantage d'utiliser ces solutions est leur stabilité, une bonne conductivité et ne sont pas très agressives ou toxiques par rapport aux solutions de chlorure et de sulfamate, les ions SO_4 ne se réduisent pas à la cathode et ne s'oxydent pas à l'anode. Les dépôts obtenus à partir de solutions de sulfate contiennent cependant plus de H fortement lié que ceux obtenus à partir de solutions de chlorure. [22] par contre La présence de Cl^- due à l'ajout de chlorure de Ni à l'électrolyte provoque la dissolution des anodes de Ni et augmente la conductivité de la solution [23,24]. Le chlorure de Fe et le chlorure de Ni sont généralement utilisés dans les bains de sulfate de l'électrodéposition Ni-Fe. Les revêtements produits dans des bains de chlorure par rapport à celui préparé dans des bains de sulfate sont plus durs et ont plus de contraintes dans leur structure mais, la résistance à la corrosion de ces revêtements est faible a cause de ces **contraintes**. [25-27]. Les alliages fabriqués dans des bains de sulfate ont des grains plus

gros et moins de contraintes internes que le bain de chlorure ; cependant, l'anode se passive et fait changer la concentration en ions métalliques et le pH de la solution [28].

b. Bain de fluor

Les bains de fluor sont utilisés dans le processus d'électrodéposition pour résoudre les problèmes causés par la présence d'agents additifs tels que la saccharine et le soufre. De plus, la dissolution des poudres Ni et Fe dans le bain est facile et ainsi la diminution des ions Ni dans la composition du bain peut être compensée. De plus, la vitesse de sédimentation dans ce bain est également élevée [29]. Ce bain présente certains inconvénients tels que le coût élevé et l'usure.

c. Bain de sulfamate

Les bains de sulfamate présentent certains avantages tels qu'un pouvoir de projection élevé, un taux de dépôt élevé et une faible contrainte interne du revêtement déposé. Le processus d'hydrolyse et la formation d'azodisulfonate sont les défauts majeurs de ces bains. La concentration élevée de sulfamate de Ni conduit à une hydrolyse réduite, mais à la formation intensifiée d'impuretés azodisulfonates. L'azodisulfonate, le persulfate, le sulfate et le sulfite sont quelques-unes des impuretés qui peuvent être générées dans les bains de sulfamate. Parmi ces impuretés, l'azodisulfonate est la principale source de soufre qui diminue la ductilité et les contraintes de compression [30,31].

II. 1. 4. 2. Les additifs

Acide borique

L'acide borique est ajouté aux bains de chlorure et de sulfate utilisés pour l'électrodéposition des métaux du groupe Fe. L'acide borique améliore la densité de courant requise. Dans la technique d'électrodéposition des métaux du groupe Fe, une partie du courant électrique est consommée pour former de l'hydrogène. Cette réaction diminue l'efficacité du courant et conduit à une augmentation de la valeur du pH de la surface de la cathode et affecte ainsi la cinétique des réactions de réduction des ions métalliques. De plus, la présence d'acide borique dans un bain d'électrodéposition améliore l'apparence du revêtement et diminue la fragilité du revêtement [32,33]. De nombreux chercheurs pensent que l'acide borique agit comme un agent tampon et empêche l'augmentation du pH à la surface de la cathode [34, 35]. Certains chercheurs pensent que l'acide borique peut agir comme catalyseur de la réaction de réduction des ions métalliques par la formation de certains complexes avec Ni [36]. Ce mécanisme a été prouvé pour Fe dans des bains de chlorure [37]. Zech [38] a évalué l'effet de l'acide borique dans un bain de galvanoplastie Ni-Fe. Cet auteur a

découvert que l'acide borique agit comme une source pour produire des protons dans la solution dans une plage de potentiel dans laquelle des réactions de réduction se produisent et une réduction de l'eau est également possible. Par conséquent, l'augmentation de la valeur du pH des zones cathodiques se produit dans des potentiels plus nobles. La présence d'acide borique dans un bain de galvanoplastie inhibe l'augmentation du pH et la plage de potentiel requise pour le processus d'électrodéposition est également étendue sans dépôt d'hydroxyde.

a. Acide citrique

L'addition d'acide citrique aux bains de sulfate conduit au dépôt de la forte teneur en Fe sur la surface de la cathode ; cependant, l'efficacité du courant diminue de manière significative [39]. Les résultats indiquent que l'augmentation locale de la valeur du pH de la surface de la cathode conduit à la formation d'une couche d'hydroxyde. Dans ce cas, l'acide citrique se décompose rapidement et fournit les protons nécessaires. La réduction des protons entraîne une diminution du rendement cathodique. Dans les cas où la formation d'une couche d'hydroxyde n'est pas souhaitable (comme les bains de chlorure à pH = 3), la teneur en Fe dans le revêtement est très faible et une grande quantité d'ions Fe^{3+} se forme dans la solution. Puisque la stabilité des ions Fe^{3+} est supérieure à celle de Fe^{2+} , les ions Fe^{2+} sortent du mode complexe et ainsi la réaction chimique d'équilibre se produit dans une direction pour former des ions Fe^{3+} [40]. Les ions citrate déplace le potentiel de réduction de l'alliage Ni-Fe vers le potentiel le plus négatif et augmente le courant limité par la diffusion. L'autre effet est l'augmentation des sites de nucléation et du taux de nucléation [41].

b. Acide L-ascorbique

Dans l'électrodéposition Ni - Fe L'acide L-ascorbique empêche l'oxydation de Fe^{2+}/Fe^{3+} . La présence de cet acide dans le bain inhibe la formation de films d'hydroxyde de Fe. Lorsque les conditions de formation de la couche d'hydroxyde de Fe dans les sites cathodiques sont réunies, l'acide ascorbique provoque une décharge de Fe des films d'hydroxyde. Ce comportement est souvent observé dans les bains de sulfamate et il n'est pas rapporté dans le cas du milieu chlorure [40]. L'acide ascorbique n'est pas efficace sur la composition chimique du revêtement, bien qu'il empêche l'oxydation des ions Fe^{2+} et entrave ainsi la décrémentation de la concentration de ces ions [13].

c. Acide glycolique

L'acide glycolique avec du citrate de sodium est utilisé dans les bains de chlorure. Selon les chercheurs, la présence d'acide glycolique dans le bain a déplacé le potentiel de réduction de l'alliage Ni-Fe vers des valeurs plus négatives. De plus, la vitesse de nucléation

augmentait avec la présence de cet acide. Ces comportements s'expliquent par le fait que l'acide glycolique joue le rôle de tampon et de complexant. En présence d'acide glycolique, des noyaux sphériques se forment à la surface dont ils continuent à croître avec le même taux de croissance. De plus, l'ajout de cet acide a diminué la taille des grains et la rugosité de surface [39, 41, 42].

d. Saccharine

La saccharine est utilisée comme agent additif dans les bains d'électrodéposition de nombreux métaux et alliages. Ce matériau peut agir comme affineur de grain et réducteur de contraintes [43]. Comme indiqué sur la figure Différents mécanismes sont rapportés pour l'effet de cet additif sur les propriétés du revêtement. L'un des mécanismes les plus importants est la formation de composés complexes à la surface de la cathode et la diminution de la vitesse de diffusion des ions Ni adsorbés et donc l'augmentation de la fréquence des sites de nucléation [44]. L'ajout d'agents additifs tels que la saccharine affecte le comportement de polarisation cathodique. Selon certaines recherches, le potentiel de réduction des ions Ni se déplace vers des valeurs plus positives en raison de l'ajout de saccharine à la solution d'électrolyte. La relaxation des contraintes dans la structure peut être attribuée au raffinement du grain. Le raffinement des grains et l'augmentation du volume des joints de grains libèrent l'énergie produite en raison des contraintes internes [42]. L'effet de la concentration de saccharine sur la composition chimique des dépôts est une question controversée. Jin-Ku et al. [45] ont rapporté des changements partiels de composition chimique (de 4,60 à 4,45 % en poids) avec l'augmentation de la saccharine de 0 à 8 g/l. En revanche, Tabakovic et al. ont rapporté le changement partiel de la composition chimique à des concentrations supérieures à 0,8 g/l tandis que les valeurs inférieures avaient un effet notable sur la composition chimique du dépôt et augmentaient la teneur en Fe [26].

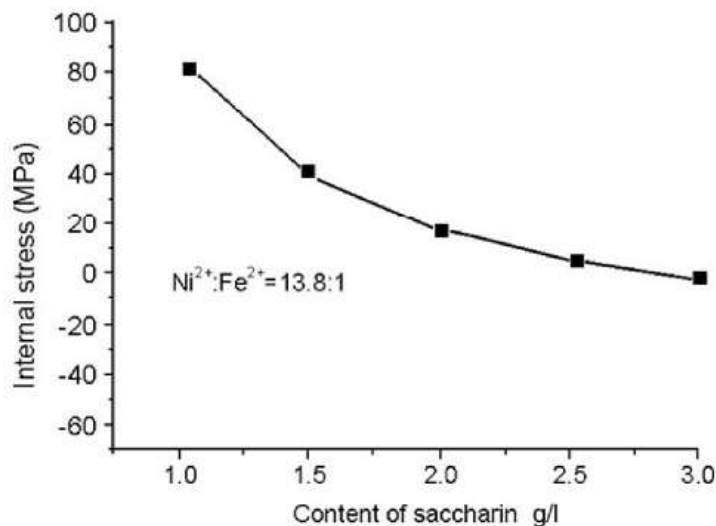


Fig. II.3. L'effet de l'ajout de saccharine sur les contraintes internes de l'alliage Ni-Fe [46]

II.1.4.3. Densité de courant

La densité de courant est l'un des paramètres les plus importants dans l'électrodéposition des alliages car elle peut affecter le coût, la composition chimique et les propriétés des revêtements. La figure 6 montre l'influence de la densité de courant sur la concentration en Fe des revêtements Ni-Fe. On peut voir que la teneur en Fe dans le revêtement diminue avec une augmentation de courant. La concentration de Fe dans le revêtement diminue également avec une augmentation de la densité de courant moyenne dans le processus d'électrodéposition de PC [47- 49]. Ce comportement a été rapporté dans divers bains de galvanoplastie et discuté à plusieurs reprises dans la littérature [50-53]. Ce comportement peut être expliqué par le mécanisme de dépôt de Fe. Le dépôt de Ni est contrôlé par activation, tandis que le dépôt de Fe est contrôlé par diffusion dans un dépôt anormal [54]. Horkan [25] a prouvé la réduction de concentration en Fe dans l'électrolyte autour de la surface de la cathode. Cet auteur a également suggéré que la diminution de la teneur en Fe dans l'électrolyte est contrôlée par un processus de diffusion. Une augmentation de la densité de courant entraîne l'augmentation de la surtension cathodique, ce qui augmente l'activation des réactions à la surface de l'électrode, ce qui entraîne à son tour une augmentation de la teneur en Ni et une diminution de la teneur en Fe. Selon des études antérieures, concernant l'augmentation de la densité de courant et en supposant l'augmentation des valeurs de pH de la surface de la cathode, la diminution de la teneur en Fe dans l'électrolyte autour de la cathode par une augmentation de la densité de courant est attribuée à la formation d'hydroxydes métalliques [13, 40]. Néanmoins, certains travaux ont révélé que le processus de diffusion a un rôle dominant sur la teneur en Fe à des densités de courant plus élevées. Le principal effet d'une densité de courant élevée est l'épuisement de la surface de la cathode par les ions Fe. Ainsi, la diffusion des ions du volume de la solution vers la surface de la cathode est un paramètre efficace [53].

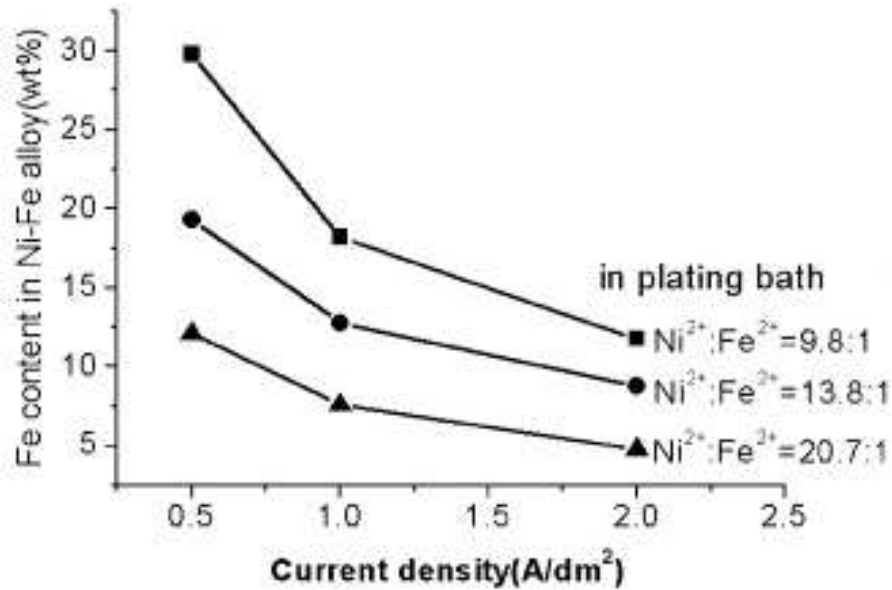


Fig. II.4. Influence de courant sur la composition chimique des revêtements Ni-Fe électrodéposés à partir de bains avec différents rapports d'ions métalliques [46].

II. 1. 4. 4. Agitation électrolytique

L'agitation de la solution a un effet significatif sur la composition chimique des alliages déposés avec un dépôt anormal. Dans ce cas, le rôle du transfert de masse est plus important que la cinétique des réactions. La vitesse d'agitation entraîne une augmentation du taux de transfert des ions Fe dans l'électrolyte et donc leur diffusion facilitée de la masse de solution vers la surface de la cathode [55]. Il convient de noter que l'augmentation de la vitesse d'agitation à une certaine valeur entraîne une augmentation de la teneur en Fe, tandis qu'une augmentation plus importante a un léger effet sur la composition chimique du revêtement comme montre la figure

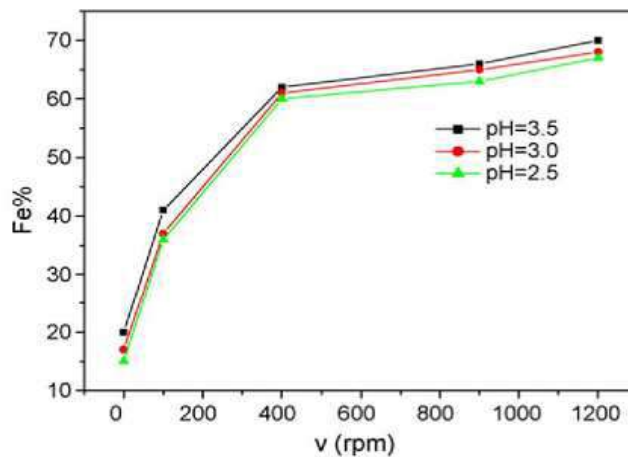


Fig. II. 5. L'effet de la vitesse d'agitation sur la composition chimique de l'alliage Ni-Fe électrodéposés à partir d'un bain de fluor borate [55].

De plus, l'efficacité du courant diminue avec l'augmentation de la vitesse d'agitation, comme le montre la figure (II. 6). Ce comportement peut être attribué au processus de transfert de masse et à son effet sur la vitesse d'évolution de l'hydrogène. La diminution significative de l'efficacité du courant peut être décrite avec la diminution du taux de dépôt des métaux sur la surface de la cathode. Dans ce procédé, le dégagement d'hydrogène est la réaction dominante à la cathode [52, 53].

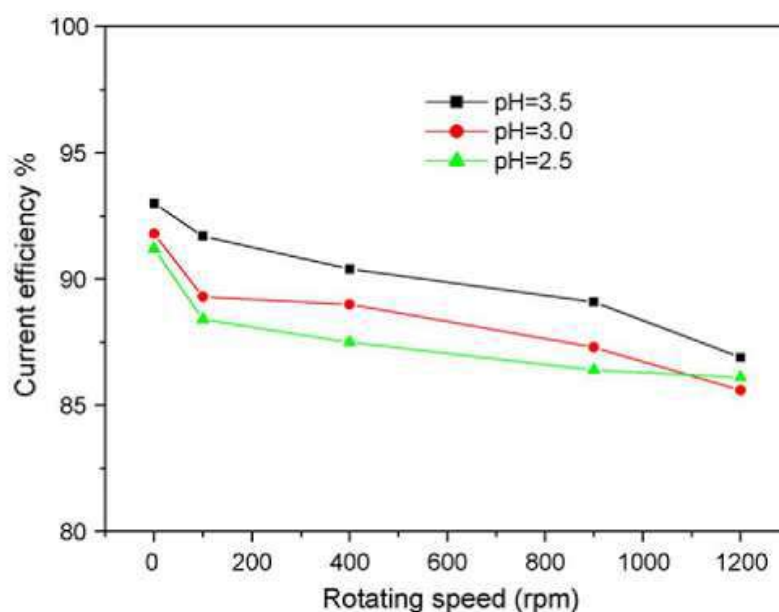


Fig. II. 6. L'effet du pH sur l'efficacité du courant de l'alliage Ni-Fe électrodéposé à partir d'un bain de fluor borate [55].

II. 1. 4. 5. L'effet de pH

Les bains avec des valeurs de pH comprises entre 2 et 3,5 sont utilisés dans l'électrodéposition de Ni-Fe. La formation d'hydroxydes, en particulier d'hydroxyde de fer, est possible à des valeurs de pH plus élevées [52]. Les résultats des recherches précédentes indiquent qu'une diminution de la valeur du pH réduit à la fois l'efficacité du courant et la teneur en Fe dans le revêtement. L'augmentation de la teneur en Fe dans le revêtement peut être attribuée à l'augmentation de la valeur du pH à la surface de la cathode, ce qui conduit par conséquent à la formation accélérée de FeOH^+ . Selon le mécanisme de Matloz [17], le recouvrement de la surface avec FeOH^+ augmente la possibilité d'une augmentation de la teneur en Fe dans le revêtement. La teneur en protons à des valeurs de pH basses est très

élevée et une grande partie du courant est consommée par le processus de réduction de ces protons qui à son tour diminue l'efficacité du courant.

II. 2. Les propriétés des revêtements Ni-Fe

II. 2. 1. Propriétés physiques et chimiques des alliages Fe-Ni

En raison de leurs propriétés physiques uniques, les alliages Fe-Ni ont fait l'objet des chercheurs, tant fondamentaux qu'appliqués. Selon leur composition, comme par exemple : force cohésion, une dureté élevée, résistivité électronique plutôt élevée et des propriétés magnétiques très diverses peuvent être observées. Ainsi les alliages de composition proche de $\text{Ni}_{36}\text{Fe}_{64}$ ont une dilatation thermique nulle dans un large domaine de température autour de la température ambiante. Cette propriété, découverte par Charles-Edouard Guillaume en 1897, est connue sous le nom *d'INVAR*. Cet effet *INVAR* résulte des propriétés magnétiques de l'alliages et en particulier de forts effets magnétovolumiques, aussi les alliages **Fe-Ni** amènent une grande variété de propriétés chimiques qui permettent de prédire le comportement des matériaux soumis à des ambiances plus ou moins agressives, qui peuvent affecter la passivité de la surface des matériaux et amorcer des phénomènes de corrosion atmosphérique [56].

On peut résumer quelques caractéristiques essentielles des éléments Fer et Nickel dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.1 : Quelques caractéristiques de Fer et Nickel [56].

Elément	Ni	Fe
Numéro atomique	28	26
Masse atomique (g/mol)	58,1	55,845
Structure électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	[Ar] 3d ⁵ 4s ²
Masse volumique (g/cm ³)	8,90	7,874
Structure cristallographique	Cubique à face centrée	α (CC), γ (CFC), δ (CC)
Rayon α (Å)	1,24	1,27
Température de fusion (°C)	1453	1535
Dilatation à 20°C 10 ⁻⁶	13	12
Résistivité à 20°C 10 ⁻⁸ Ω.m	7,8	10
Etat magnétique	ferromagnétique	ferromagnétique

II.2. 2. Les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques (microdureté et la contrainte d'écoulement) du revêtement Ni-Fe ont été évaluées par Ebrahimi et al. Ils ont signalé que l'augmentation de la teneur en Fe à 20 % en poids entraîne une augmentation de la dureté et de la contrainte d'écoulement, mais la présence de plus de quantités de Fe entraîne une diminution des valeurs de dureté et de contrainte d'écoulement [57]. En revanche, Sanaty-Zadeh et al. [12] ont observé que la variation de la microdureté est négligeable lorsque la teneur en Fe est comprise entre 20 et 40 % en poids, tandis que des teneurs plus élevées en Fe et donc la formation d'une phase métallique à structure CC entraînent une augmentation significative de la microdureté (figure II.7). D'autre part la figure 10 indique la résistance augmente de Ni-6%Fe par rapport au Ni pur. Cette augmentation est le résultat de l'effet durcissant de la solution solide de substitution. L'autre point des tracés de traction est la résistance plus élevée de Ni-15%Fe que l'alliage Ni-15%Fe qui est attribuée à la taille de grain de l'ancien alliage et à son écrouissage plus fort [58].

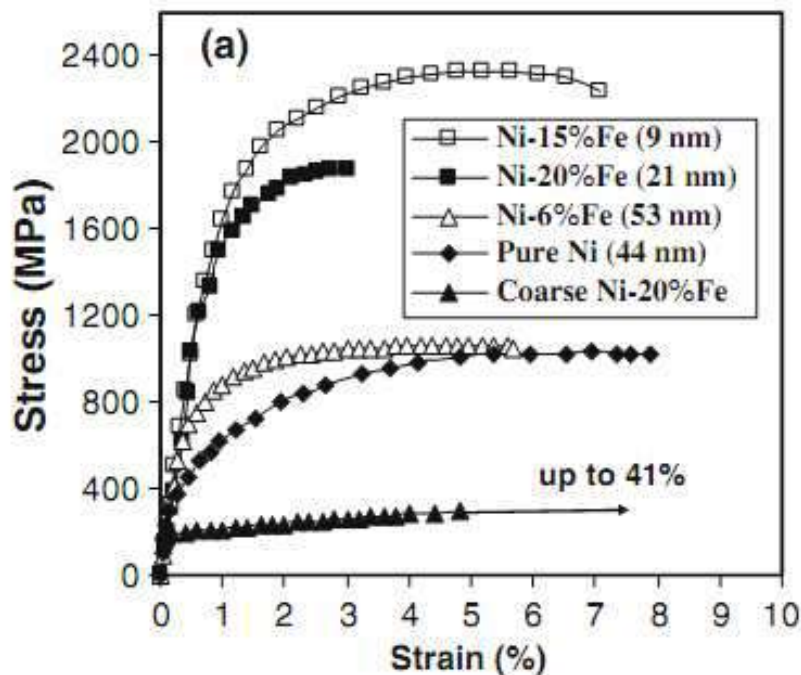


Fig. II. 7. Courbes de contrainte-déformation des essais de traction pour les alliages Ni-Fe et Ni à une vitesse de déformation de 10-41/s [58].

II. 2. 3. Propriétés magnétiques

Quelque soit l'ordre de grandeurs des La composition chimique de l'alliage, le bain de, le potentiel appliqué et l'ajout d'agents additifs) [59,60] restent très importants lord de l'étude des propriétés magnétiques. La coercivité et la densité de flux magnétique sont les propriétés les plus intéressantes étudiées par les chercheurs. Une diminution de la coercivité et une augmentation de la densité de flux magnétique ainsi que de l'aimantation à saturation ont pour effet de favoriser les propriétés magnétiques du revêtement [61-64]. Par conséquent, de nombreuses recherches ont été menées pour diminuer la coercivité et augmenter la densité de flux magnétique et l'aimantation à saturation. La concentration de Fe dans le revêtement Ni-Fe est un paramètre efficace sur les propriétés magnétiques des revêtements, de sorte que le revêtement en alliage offre de meilleures propriétés magnétiques lorsque la teneur en Fe du revêtement est de près de 19 à 24 % en poids [65].

À cet égard, le Permalloy est l'alliage le plus important largement utilisé dans le processus d'électrodéposition des revêtements Ni-Fe [66]. Il est indiqué qu'une augmentation du potentiel cathodique pour des revêtements Ni-Fe de même épaisseur entraîne une diminution du pourcentage de Fe et une augmentation du pourcentage de Ni dans le revêtement ; ainsi, la coercivité augmente et l'aimantation diminue (figure II. 8) [67]. Un comportement similaire avec une augmentation d'épaisseur a été observé dans le cas de revêtements avec le même potentiel cathodique de dépôt [68]. Il a été suggéré que le type de courant appliqué est efficace sur la taille des grains et par la suite sur les propriétés magnétiques.

La présence de saccharine entraîne une diminution de la taille des grains, qui à son tour diminue la coercivité et améliore par la suite les propriétés magnétiques du revêtement [29].

Le processus de recuit est également efficace sur les propriétés magnétiques de sorte que la déformation du réseau et les défauts diminuent avec l'augmentation de la température, ce qui à son tour diminue la coercivité puisque la coercivité est fortement contrôlée par le nombre de dislocations et de joints de grains [70].

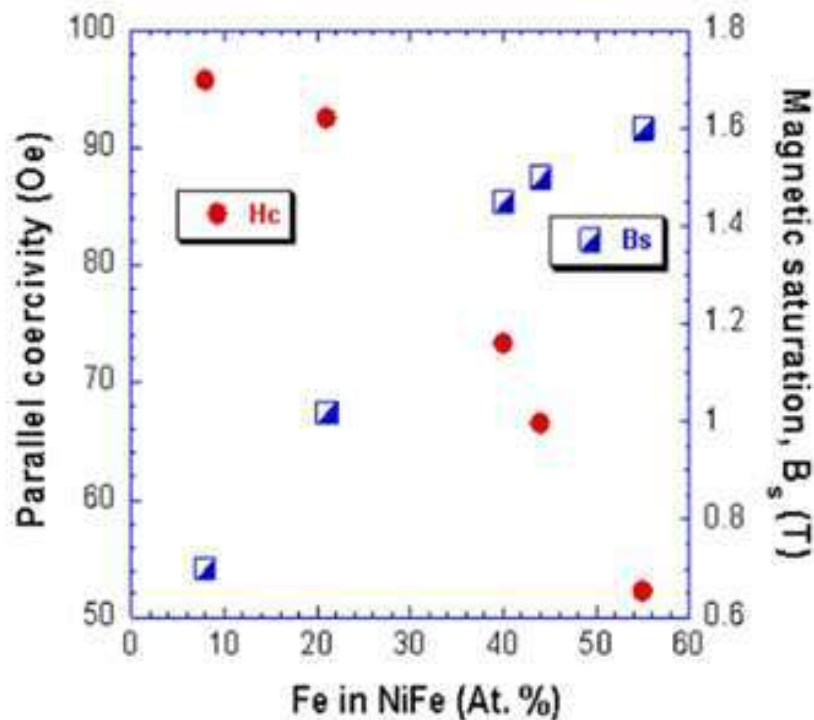


Fig. II. 8. Effet de la teneur en Fe sur la saturation magnétique et la coercivité de l'alliage Ni [69].

L'utilisation d'un champ magnétique dans le processus d'électrodéposition est efficace sur la perméabilité magnétique [71,72]. La présence d'un champ magnétique parallèle ou perpendiculaire à la surface du substrat dans un système d'électrodéposition conduit à une perméabilité accrue. Comme le montre la figure (II. 9), la coercivité peut être affectée par un champ magnétique, alors qu'elle est indépendante de la direction du champ magnétique [72].

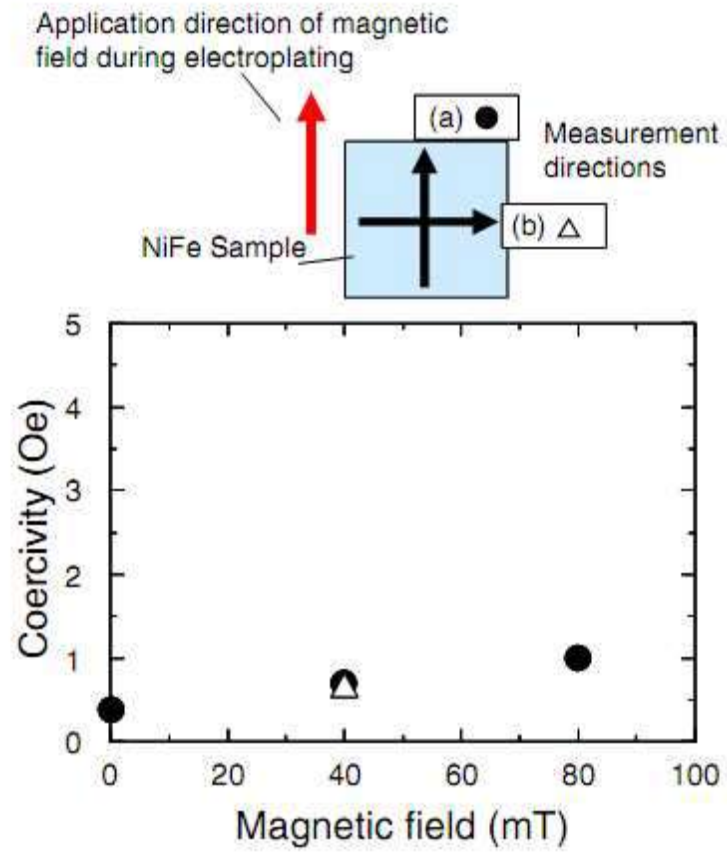


Fig. II. 9. L'effet du champ magnétique sur la coercivité [72].

Références de chapitre II

- [1] F. LEKMINE, Thèse de doctorat, université de Biskra, (2021)
- [2] M. Sajjadnejad, A. Mozafari, H. Omidvar, M. Javanbakht, *Appl. Surf. Sci.*, 300 (2014) 1-7
- [3] A. Sharma, S. Bhattacharya, S. Das, K. Das, *Surf. Eng.*, (2015) 1743294415Y.0000000091
- [4] A. Sharma, S. Bhattacharya, S. Das, K. Das, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45 (2014) 4610-4622
- [5] A. Sohrabi, A. Dolati, M. Ghorbani, A. Monfared, P. Stroeve, *Mater. Chem. Phys.*, 121 (2010) 497-505
- [6] S. Sanjabi, A. Shirani, *Mater. Corros.*, 63 (2011) 695-702
- [7] S. Spanou, E.A. Pavlatou, *J. Appl. Electrochem.*, 40 (2010) 1325-1336
- [8] M.H. Allahyarzadeh, M. Aliofkhazraei, A.R.S. Rouhaghdam, V. Torabinejad, *Materials & Design*, 107 (2016) 74-81
- [9] M.H. Allahyarzadeh, M. Aliofkhazraei, A.R.S. Rouhaghdam, V. Torabinejad, *J. Alloys Compd.*, 666 (2016) 217-226
- [10] M. Allahyarzadeh, M. Aliofkhazraei, A. Sabour Rouhaghdam, V. Torabinejad, *Can. Metall. Q.*, 55 (2016)
- [11] M.E. Bahrololoom, R. Sani, *Surf. Coat. Technol.*, 192 (2005) 154-163
- [12] A. Sanaty-Zadeh, K. Raeissi, A. Saidi, *J. Alloys Compd.*, 485 (2009) 402-407
- [13] H. Dahms, I. Croll, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 771-775
- [14] S. Hessami, C.W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 3611-3616.
- [15] P. Andricacos, C. Arana, J. Tabib, J. Dukovic, L. Romankiw, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 1336-1340
- [16] W.C. Grande, J. Talbot, *Metal Deposition and Dissolution*, (1992) 62-73
- [17] M. Matlosz, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 2272-2279
- [18] C.-C. Hu, A. Bai, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) C615-C622
- [19] Á. Llavona, L. Pérez, M.C. Sánchez, V. de Manuel, *Electrochim. Acta*, 106 (2013) 392- 397.
- [20] B.C. Baker, A.C. West, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 164-169
- [21] S. Djokic and M. Maksimovic, *Hem. Ind.* 41 (1987) 239
- [22] A. T. Vagramyan and B. S. Petrova, *Akad. Nauk SSSR*, Moscow, 1960
- [23] A.O. Gezerman, B.D. Corbacioglu, *International Journal of Chemistry*, 2 (2010) 124
- [24] G.A. Di Bari, *Modern Electroplating*, 5 (2000) 79-114

Références de chapitre II

- [25] J. Horkans, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 45-49
- [26] I. Tabakovic, J. Gong, S. Riemer, V. Venkatasamy, M. Kief, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 9035-9041
- [27] A. Vicenzo, *J. Electrochem. Soc.*, 160 (2013) D570-D577
- [28] N.V. Myung, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) C136-C144
- [29] I. Tabakovic, V. Inturi, J. Thurn, M. Kief, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 6749-6754
- [30] M.H. Seo, D.J. Kim, J.S. Kim, *Thin Solid Films*, 489 (2005) 122-129
- [31] D.J. Kim, Y.M. Roh, M.H. Seo, J.S. Kim, *Surf. Coat. Technol.*, 192 (2005) 88-93
- [32] Y. Tsuru, M. Nomura, F.R. Foulkes, *J. Appl. Electrochem.*, 32 (2002) 629-634
- [33] Y. Wu, D. Chang, D. Kim, S.-C. Kwon, *Surf. Coat. Technol.*, 173 (2003) 259-264
- [34] A. Dolati, M. Ghorbani, A. Afshar, *Surf. Coat. Technol.*, 166 (2003) 105-110
- [35] A. Saedi, M. Ghorbani, *Mater. Chem. Phys.*, 91 (2005) 417-423.
- [36] R. Oriňáková, A. Turoňová, D. Kladeková, M. Gálová, R.M. Smith, *J. Appl. Electrochem.*, 36 (2006) 957-972.
- [37] S. Gadad, T.M. Harris, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 3699-3703.
- [38] N. Zech, D. Landolt, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 3461-3471
- [39] M. Ghorbani, A. Dolati, A. Afshar, *Russ. J. Electrochem.*, 38 (2002) 1173-1177.
- [40] V.C. Kieling, *Surf. Coat. Technol.*, 96 (1997) 135-139.
- [41] A. Afshar, A. Dolati, M. Ghorbani, *Mater. Chem. Phys.*, 77 (2003) 352-358
- [42] C.-J. Chen, K.-L. Lin, *Thin Solid Films*, 370 (2000) 106-113.
- [43] A. Bhandari, S.J. Hearne, B.W. Sheldon, S.K. Soni, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) D279-D282.
- [44] D. Mockute, G. Bernotiene, *Surf. Coat. Technol.*, 135 (2000) 42-47
- [45] J.-k. Yu, M.-z. Wang, Q. Li, J. Yang, L. Liu, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19 (2009) 805-809
- [46] Y.-h. Zhang, G.-f. Ding, Y.-l. Cai, H. Wang, B. Cai, *Mater. Charact.*, 57 (2006) 121-126
- [47] V. Torabinejad, A.S. Rouhaghdam, M. Aliofkhazraei, M. Allahyarzadeh, *J. Alloys Compd.*, 657 (2016) 526-536.
- [48] K.-M. Yin, S.-L. Jan, *Surf. Coat. Technol.*, 79 (1996) 252-262
- [49] A. Tokarz, P. Wiczorek, A. Lis, J. Morgiel, *Journal of microscopy*, 237 (2010) 456-460.
- [50] N. Zech, E. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 2892-2900.

Références de chapitre II

- [51] J. Vaes, J. Fransaer, J.P. Celis, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 3718-3724.
- [52] J. Vaes, J. Fransaer, J.-P. Celis, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) C567.
- [53] S.D. Leith, S. Ramli, D.T. Schwartz, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 1431-1435.
- [54] S.M. Lari Baghal, M. Heydarzadeh Sohi, A. Amadeh, *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2012) 4032-4039.
- [55] C.-W. Su, E.-L. Wang, Y.-B. Zhang, F.-J. He, *J. Alloys Compd.*, 474 (2009) 190-194.
- [56] G.BERANGER, F.DUFFAAUT, J.MORLET, J.F.TIERS, édition .Paris ; 2008.
- [57] F. Ebrahimi, H. Li, *Reviews on Advanced Materials Science*, 5 (2003) 134-138.
- [58] H. Li, F. Ebrahimi, H. Choo, P.K. Liaw, *Journal of materials science*, 41 (2006) 7636-7642.
- [59] D. Liang, J. Liu, K. Reuter, B. Baker-O'Neal, Q. Huang, *J. Electrochem. Soc.*, 161 (2014) D301-D308
- [60] Y. Cao, G. Wei, H. Ge, X. Meng, *Surf. Eng.*, 30 (2014) 97-101
- [61] M. Bedir, O. Bakkaloğlu, I. Karahan, M. Öztaş, *Pramana*, 66 (2006) 1093-1104
- [62] M. Alper, H. Kockar, H. Kuru, T. Meydan, *Sensors and Actuators A: Physical*, 129 (2006) 184-187
- [63] H. Seet, X. Li, Z. Zhao, Y. Kong, H. Zheng, W. Ng, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 10N304
- [64] D. Navas, A. Asenjo, M. Jaafar, K. Pirota, M. Hernandez-Velez, R. Sanz, W. Lee, K. Nielsch, F. Batallan, M. Vazquez, *J. Magn. Magn. Mater.*, 290 (2005) 191-194.
- [65] B. Koo, B. Yoo, *Surf. Coat. Technol.*, 205 (2010) 740-744.
- [66] T. Zhang, P. Zhang, H.-w. Li, Y.-h. Wu, Y.-s. Liu, *Mater. Chem. Phys.*, 108 (2008) 325-330.
- [67] M.S. Salem, P. Sergelius, R. Zierold, J.M.M. Moreno, D. Görlitz, K. Nielsch, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 8549-8557
- [68] H. Kockar, M. Alper, H. Topcu,
The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 42 (2004) 497-501
- [69] D. Flynn, M.P. Desmulliez, *Magnetics*, *IEEE Transactions on*, 46 (2010) 979-985
- [70] A.K. Chaudhari, V.B. Singh, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) D341-D349.

Références de chapitre II

- [71] A. Ispas, A. Bund, H. Matsushima, F. Bogani, B. Bozzini, ECS Transactions, 3 (2007) 15-27.
- [72] E. Kubo, N. Ooi, H. Aoki, D. Watanabe, J.-H. Jeong, C. Kimura, T. Sugino, J. Appl. Phys., 49 (2010) 04DB17.

Chapitre III Partie I
Matériaux et Procédures Expérimentale

Chapitre III Partie I
Matériaux et Procédures Expérimentale

III. Introduction

Cette partie donne un aperçu des méthodes expérimentales utilisées au cours de cette recherche. La synthèse utilisée pour produire l'alliage nanocristallin Ni-Fe est décrite. De plus, une brève description des méthodes utilisées comme, la MEB, la diffraction DRX, et la dureté pour la caractérisation des matériaux est donnée avec les détails spécifiques.

III.1. Electrodeposition par courant continu

Une méthode électrochimique connue sous le nom d'électrodéposition consiste à imposer un courant électrique entre la cathode et l'anode plongées dans une solution contenant des sels minéraux des métaux à déposer. L'électrodéposition consiste à réduire les espèces en solution pour créer une couche sur un substrat. La figure (III.1) représente le montage expérimental utilisé pour la méthode d'électrodéposition. Une cellule contenant une solution aqueuse composée généralement d'ions métalliques, un tampon pH, des additifs, d'une source de courant continu (CC) et connectée à des instruments tels qu'un voltmètre, un ampèremètre, La partie qui doit être recouverte par électrodéposition est plongée dans un bain contenant une solution de sel métallique. Elle est connectée au pôle négatif du générateur, tandis qu'une électrode constituée de métal à déposer est connectée au pôle positif.

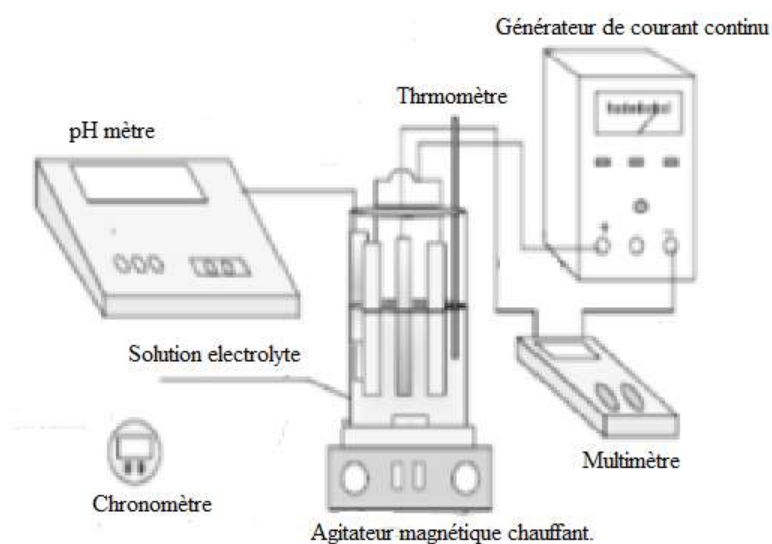


Fig. III.1. Montage expérimental

III. 2. Mécanisme de formation du Ni-Fe

Le Fer moins noble se dépose préférentiellement dans la plupart des conditions de l'électrodeposition [1, 2]. Il y a eu de nombreuses études visant à comprendre le mécanisme de dépôt, par exemple, Nakano et al. [3] qui ont proposé un mécanisme pour le comportement anormal du processus d'électrodéposition de Ni-Fe à partir d'une solution de sulfate à faible pH en prenant en considération l'adsorption préférentielle de l'ion FeOH^+ en raison de la plus petite constante de dissociation du FeOH^+ par rapport au NiOH^+ au cours de la processus de réaction cathodique en plusieurs étapes. Nakano et al. [3] propose un mécanisme de réaction pour l'électrodéposition de Ni-Fe basé sur l'hypothèse que le dépôt de Ni et Fe est précédé par la formation d'ions hydroxydes métalliques.



Où, M est le métal (Ni ou Fe). Comme la constante de dissociation de l'ion FeOH^+ est bien inférieure à celle de l'ion NiOH^+ , il est probable qu'au cours de cette série de réactions cathodiques la concentration de l'ion FeOH^+ soit bien plus élevée à l'interface permettant au Fe de se déposer préférentiellement.

La précipitation est effectuée sur le substrat (électrode de travail) de la cathode, et la solution contient des ions M^{2+} . Lorsque le courant électrique passera à travers la cathode et l'anode, la polarisation des électrodes drainera ces ions vers la cathode ou le substrat. Les électrons fournis par la cathode neutralisent l'ion métallique et se dépose sous forme de métal.

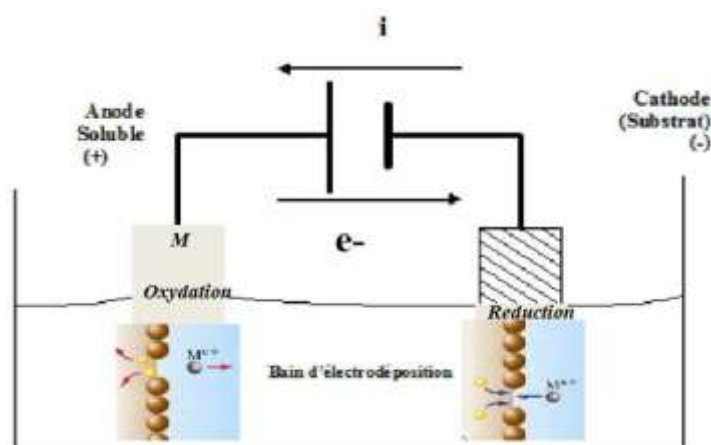


Fig. III.2. Principe d'électrodeposition.

III. 3. Analyse microstructurale

La densité de courant appliquée affecte la microstructure des alliages pour examiner la microstructure des différents dépôts obtenus. Nous avons utilisé une variété de méthodes de caractérisation. Nous résumons les principes de chaque technique et définissons leur contexte pour notre étude.

III. 3. 1. La microscope électronique à balayage (MEB) couplé par EDX

La microscopie électronique à balayage MEB est une technique qui produit des images de haute résolution en utilisant le principe d'interaction électron-matière. Le MEB repose sur un faisceau d'électrons balayé sur la surface de substrat. Afin d'éviter les charges causées par les électrons, cette surface doit être conductrice. La métallisation est utilisée pour augmenter la conductivité d'échantillons faiblement conducteurs ou diélectriques. Les électrons secondaires à faible énergie sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires lorsque la sonde électronique et l'échantillon interagissent. Cela amplifie le signal.

Le type de MEB utilisé est le MEB FEI Phillips FEG/ESEM quanta 200, comme indiqué dans la Figure III.3.

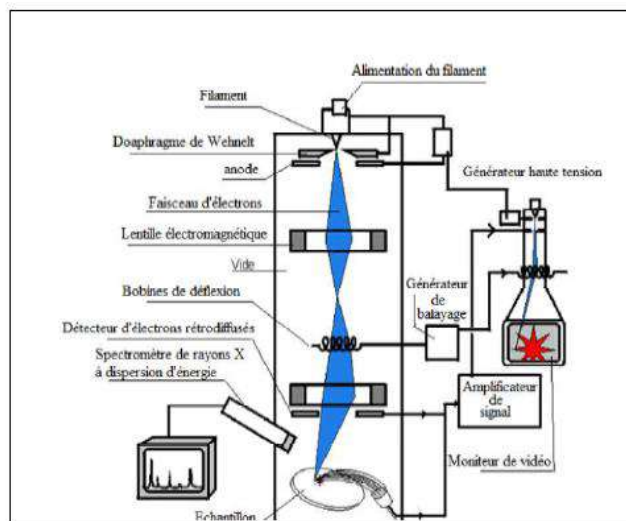


Fig. III.3 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

III. 3. 2. Analyse par EDS (Energy Dispersion Spectrometry)

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est une technique analytique couramment utilisée pour l'analyse élémentaire ou la caractérisation chimique de divers types de matériaux. La technique EDS détecte les rayons X émis par l'échantillon alors qu'il est bombardé par un faisceau d'électrons fourni par un microscope électronique à balayage (MEB). Aux fins de cette étude, la technique a été utilisée pour analyser la

concentration de Fe dans les dépôts d'alliage Ni-Fe. L'équipement utilisé était un microscope électronique à balayage (MEB) FEI Phillips FEG/ESEM quanta 200 équipé d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). La MEB a fonctionné à 20 kV pour développer une image à un grossissement d'environ 500 X, ce qui est adéquat pour une mesure EDX précise. L'étalonnage de l'EDS a été vérifié à l'aide d'un échantillon standard avant d'effectuer l'analyse sur les échantillons. Un minimum de cinq lectures ont été prises à différents endroits pour déterminer la composition élémentaire moyenne pour chacun des échantillons en % en poids.

III.3.2.a. Principe d'EDX

Deux types de détecteurs peuvent collecter les rayons X émis par le faisceau lors de son impact sur l'échantillon : le détecteur à monocristaux qui sélectionne la longueur d'onde (Wave Length Dispersion Spectrometry WDS) ou le détecteur à diode Si-Li à dispersion en énergie (Energy Dispersion Spectrometry EDS). L'utilisation d'une diode Li-Si dans les spectromètres à dispersion d'énergie permet l'acquisition instantanée et immédiate de l'ensemble du spectre sur un analyseur multicanal, ce qui permet un gain de temps pour la reconnaissance qualitative des éléments présents. Des temps d'acquisition longs peuvent augmenter la précision en optimisant les résultats en fonction de la précision escomptée [4].

L'analyse qualitative de l'échantillon est simple dès que le spectre est disponible en identifiant la position en énergie des raies caractéristiques d'émission correspondant aux niveaux d'énergie dont les tables indiquent la nature de l'élément chimique concerné. L'acquisition des spectres des rayons X et le calcul des concentrations sont effectués à l'aide d'un traitement informatique basé sur l'analyse X en dispersion d'énergie. Le microscope MEB FEI Phillips FEG/ESEM quanta 200 a été utilisé pour l'analyse élémentaire EDS des échantillons.

III.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) a été largement utilisée comme outil pour caractériser la microstructure de tous les matériaux produits dans l'étude actuelle. Diverses méthodes ont été appliquées pour déterminer les paramètres de réseau, l'espacement interplanaire, la texture cristallographique, la taille des grains, les microdéformations et les probabilités de défauts de croissance dans ces matériaux.

Cette étude utilise un diffractomètre BRUKER-AXS-D8. Le plan d'un diffractomètre est présenté à la figure III. Les rayons X sont produits par une anticathode en cuivre ($\lambda K\alpha \text{ Cu} = 0,154056 \text{ \AA}$). La largeur du faisceau est contrôlée par la taille des fentes utilisées pour obtenir

une résolution idéale. En cas de simple identification des phases, un domaine angulaire de 10 à 90 degrés est balayé avec un pas de 0,03° et un temps de comptage de 1s. De plus, les spécifications d'alimentation du tube sont V=40 kV et I=40 mA.

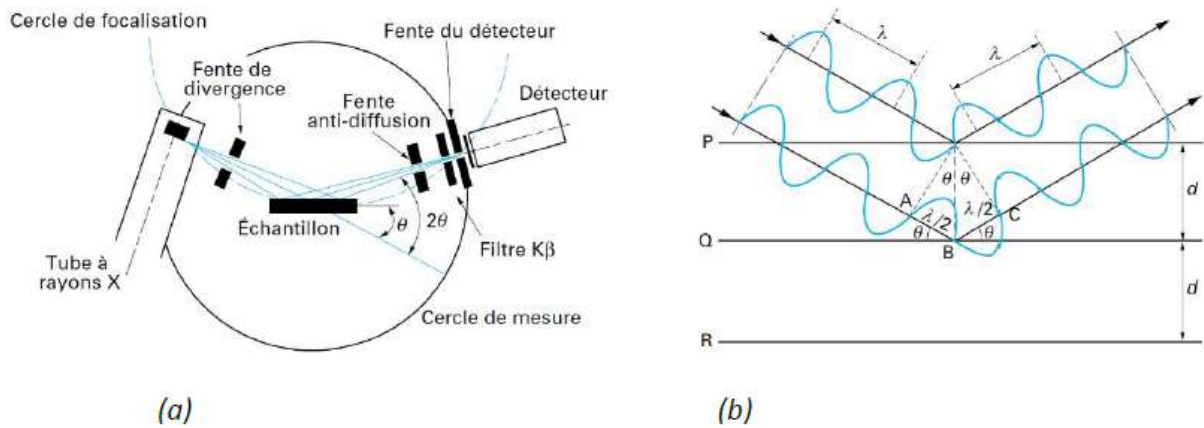


Fig. III. 4. (a) Illustration d'un DRX, (b) Illustration de la loi de Bragg [5,6].

III.3.3.a. Principe d'analyse

Le principe de l'analyse est la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié. La loi de Bragg pour les interférences constructives dans XRD est donnée par l'équation suivante,

$$n \lambda = 2 d_{(hkl)} \sin \theta \tag{5}$$

Où :

$d_{(hkl)}$: Distance inter réticulaire ;

λ : longueur d'onde;

θ : Angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon ;

n : Ordre de réflexion (égal à 1),

L'espacement inter planaire, d_{hkl} , est fonction des indices de Miller (h, k et l) ainsi que des paramètres de réseau. Dans le cas de structures cristallines à symétrie cubique,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \tag{6}$$

où, a est le paramètre de réseau (longueur de bord de cellule unitaire).

III.3.4. Détermination des propriétés structurales

La mesure de la taille des grains a été effectuée en utilisant l'équation de Scherrer [7]. La dimension moyenne des cristallites mesurées perpendiculairement aux plans diffractés peut être estimée grâce à cette relation.

$$\beta = \frac{K \lambda}{D \cos \theta} \quad (7)$$

Où,

β : Largeur à mi-hauteur exprimée en radian

D : Dimension linéaire moyenne des cristallites (nm).

θ : l'angle de diffraction en radian.

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å).

k : Constante de Scherrer $k = 0,9$.

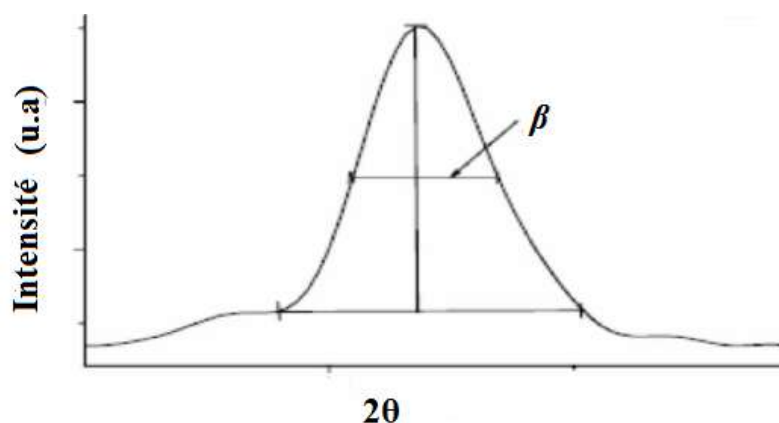


Fig. III. 5 La définition de β est illustrée par le spectre de diffraction des Rayons X

III.3.5. Technique de mesure de la dureté

La dureté est une technique mécanique cruciale pour la qualité d'un métal. Le choix d'un dépôt pour une utilisation spécifique dépend de sa capacité à résister aux influences extérieures, y compris ses caractéristiques mécaniques. Ces conditions sont fortement influencées par les conditions d'élaboration, la composition de la solution, la présence ou l'absence de substances tensioactives, la granulométrie des particules électrodéposées, etc. Dans notre étude, la microdureté Vickers a été évaluée à l'aide d'un microdurtimètre Wolpert Wilson Instruments-402UD. La pyramide du pénétrateur est une pyramide à base carrée avec un angle au sommet de 136° . La figure III.6 et III.7 représentent le plan de mesure. La méthode Vickers est l'une des plus précises pour déterminer la micro dureté des couches minces. L'indice de micro dureté de Vickers (H_v) peut être trouvé en examinant l'empreinte laissée dans la surface par une pyramide en diamant à base carrée. En prenant au minimum la moyenne de cinq mesures, on peut calculer la microdureté d'un revêtement [9].

Le pénétrateur est appliqué à la surface du matériau pendant 10 secondes. On utilise un appareil optique pour mesurer (d1) et (d2) de l'empreinte formée sur la surface. En effectuant la moyenne de (d1) et (d2), on obtient la valeur (d) en prenant cinq mesures en moyenne pour chaque échantillon.

$$d = \frac{d1+d2}{2} \quad (8)$$

La dureté Vickers est définie par la formule suivante: [10, 11]

$$Hv = \frac{1.189F}{d^2} \quad (9)$$

Où : Durté vickers ;

F : force appliquée (N)

d : Moyenne de deux diagonales de l'empreinte (mm), $g = 9.80665$



Fig. III.6. Dispositif de microduromètre

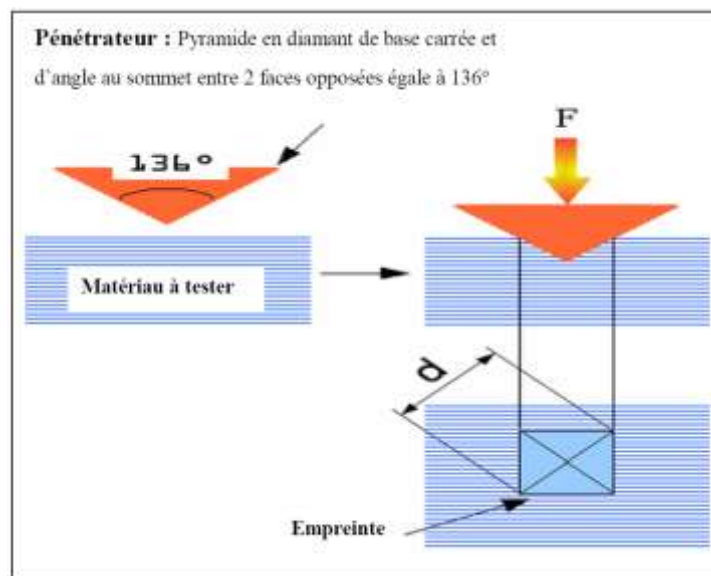


Fig. III.7. Mesure de la microdureté par la méthode Vickers [6]

III. 3. 6. Teste d'adhérence du dépôt

L'adhérence au substrat est une caractéristique cruciale et essentielle du processus de couche, car la couche ne peut fonctionner correctement et durer longtemps que si elle a une meilleure adhérence. La réalisation d'un revêtement de haute qualité dépend principalement de son adhérence. Nous avons testé le choc thermique. Pour cet essai, les échantillons doivent être placés dans un four à 300 ° C pendant 30 minutes. Ensuite, une trempe rapide dans l'eau chaude. La grandeur et la présence ou non de fissures et d'écailllements caractérisent le degré d'adhérence [10].

Reference Chapter 3 Partie I

- [1] A. Brenner, Volume II”, Academic Press, New York, 1963.
- [2] H. Dahms and I.M. Croll, Journal of the Electrochemical Society, 112 (1965) 771.
- [3] H. Nakano, M. Matsuno, S. Oue, M. Yano, S. Kobayashi and H. Fukushima, Materials Transactions, 45 (2004) 3130.
- [4] H. Ben Temam, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider–Biskra,(2007)
- [5] N. Broll, Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation base documentaire : TIB386DUO, (1996).
- [6] N. Shakibi Nia. Thèse doctorat. Université de La Rochelle, (2014).
- [7] R. Mishra, R. Balasubramaniam, Corrosion Science, Vol. **46**, No.12 (2004) 3019-3029.
- [8] R. Levy, M.Saurat, technique de l'ingénieur 4 (1989), M 1680.
- [9] W. Metzger et Th. Florian, Traitements de surface, Vol. **532**, (1983) 67-70.
- [10] Y.T. Cheng, C.M. Cheng, Applied physics letters, Vol. **73**, (1998)
- [11] J-L. Halary, INPL, (1995)
- [12] H. B. Temam, A. Chala, S. Rahmane, Surface & Coatings Technology, Vol. **205**, S161–S164 (2011).

Chapitre III Partie II

Résultats et Discussion

III.4. Introduction

Les alliages magnétiques spéciaux Le Ni-Fe a de nombreuses applications utiles, Ces dernières années, des recherches ont été menées avec beaucoup d'intérêt pour créer des matériaux avec des propriétés magnétiques optimisées, telles que les têtes de lecture, d'écriture et d'enregistrement, les mémoires des ordinateurs et les cartes mémoire. Pour leurs réalisations, l'électrodéposition s'avère plus adéquate et moins onéreuse par rapport aux autres méthodes d'élaboration. Dans notre travail, nous avons élaboré des alliages électrolytiques de type $Ni_{36}Fe_{64}$ Ce qui est connu sous le nom (*Invar*) découvert en 1896 par Charles Edouard Guillaume est actuellement un alliage clé pour de nombreuses applications a cause de son coefficient de dilatation thermique très faible, on a utilisé une méthode électrochimique dite l'électrodeposition en régime continu et en traitant l'effet des additifs sur la morphologie et la structure, en s'inspirant des solutions électrolytiques utilisées dans la littérature pour leurs élaborations.

C'est pour faire, ce chapitre est composé de plusieurs points décrivant les instruments et les compositions chimiques d'une part et une comparaison avec les données de la littérature d'autre part, englobé aussi l'essentiel des résultats expérimentaux concernant l'élaboration des couches minces de $Ni_{36}Fe_{64}$ déposées sur un substrat de cuivre.

Ce chapitre donne un aperçu des méthodes expérimentales utilisées au cours de cette recherche. Ces méthodes ont été choisies en fonction de leur capacité à fournir les informations nécessaires pour atteindre les objectifs de cette étude. La méthode de synthèse utilisée pour produire les alliages nanocristallins Ni-Fe est décrite. De plus, une brève description des méthodes utilisées pour la caractérisation, les essais et l'analyse des matériaux est donnée avec les détails spécifiques.

III. 5. Préparation du substrat utilisé

Nous avons utilisé un substrat de cuivre rectangulaire avec une surface de 2 cm^2 comme cathode pour déposer des revêtements de nickel-fer. Avant la déposition, le substrat doit être préparé suivant ces étapes :

III. 5. 1. Polissage mécanique

Les substrats de cuivre ont été polis mécaniquement à l'aide de papiers abrasifs aux grains de carbure de silicium. Ensuite, l'échantillon est nettoyé à l'acétone, rincé à l'eau distillée et séché avant l'expérience.

III. 5. 2. Dégraissage électrolytique

Nous avons dégraissé nos substrats dans une solution alcaline après le polissage mécanique, le dégraissage est effectué pendant trois minutes dans les conditions suivantes (Tableau III.1) [1]:

Tableau III. 1. Composition chimique du bain de dégraissage.

Composants	Formule chimique	Concentration (g/L)
Hydroxyde de sodium	NaOH	15
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	50
La densité de courant	//	4 A.dm ⁻²
Température	//	35 °C
l'agitation mécanique		//

III. 5. 3. Décapage chimique

Une solution diluée d'acide chlorhydrique (HCl 10% en volume) qui a été préparée à partir d'une autre solution concentrée (HCl 37%). Pendant deux minutes, les échantillons ont été complètement immergés dans la solution acide.

III. 5. 4. Rinçage

Après le décapage chimique, ils sont immédiatement rincés avec de l'eau distillée, de l'acétone et de la solution de notre bain.

III. 5. 5. L'Anodes

Pour garantir que les ions de nickel enrichissent le bain électrolytique, nous avons utilisé deux pièces de nickel pur comme anode. Avant de procéder à un dépôt, l'anode en nickel subit les opérations suivantes :

- L'anode (nickel) sont dégraissées par l'acétone pendant 15 min
- Rincées à l'alcool éthylique ensuite lavées avec l'eau distillée, finalement, sont séchées.

Avant son utilisation, ces différentes opérations nous permettent d'assurer la propreté de l'anode.

III. 5. 6. matériels utilisés

Le tableau III.2 présente les matériaux utilisés dans notre étude.

Tableau III.2. Matériels utilisés

Matériel	Type - Model
Agitateur mécanique avec barreau aimanté	LMS-1003
Diffractomètre des rayons X	BRUKER-AXS-D8
Microscope électronique à balayage de type	JEOL JSM-6390LV
Générateur de courant continu	Model 1601
Multimètre	PM 2517 E
Balance électronique	FA-2004B
Microscope optique	UNITRON A6-1588
Microduromètre	Wolpert Wilson Instruments-402UD
Potentiostat	PGP-201 ; 301
Polisseuse	MECAPOL P260
pH-mètre	903

III. 5. 7. Préparation de l'électrolyte

Pour la préparation des solutions électrolytiques, on utilise les produits chimiques suivants.

- ✓ Le Nickel (II) sulfate hexahydraté ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Biochem.
- ✓ L'Ammonium-Fer (II) Sulfate hexahydraté ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), R.P. Prolab.

La solution aqueuse (électrolyte support) comprend :

- ✓ Le Chlorure de Sodium (NaCl), R.P, Fluka.
- ✓ L'acide Borique (ou orthoborique), (H_3BO_3), R.P. Prolab.
- ✓ La saccharine ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$), Fluka.
- ✓ Le Sodium Lauryl-Sulfate (ou Sodium Dodécyle Sulfate) ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$), rectapur.

L'acide borique agit comme tampon dans les électrolytes. Son action fait régulariser le pH dans le film cathodique et y évite la précipitation d'hydroxyde du Ni et du Fe. Il se décompose selon la réaction suivante:



La solution électrolytique est en général caractérisée, par le pourcentage ionique d'ions Ni^{2+} défini par :

$$\tau \% = 100 \frac{[Ni^{2+}]}{[M^+]} \quad (IV.1.2)$$

Avec $[Ni^{2+}]$ concentration des ions Ni^{2+} en $[mol. l^{-1}]$, et $[M^+] = [Ni^{2+}] + [Fe^{2+}]$, concentration totale des ions métalliques.

L'électrolyte utilisé pour la réalisation des alliages $Ni_{36}-Fe_{64}$ et pour une concentration de $0.1mol/L$ est composé de :

Tableau III.3. Composition optimale de l'électrolyte support

% ionique de Ni^{2+}		36%
$[M^+] = [Ni^{2+}] + [Fe^{2+}]$	(mol/l)	0.1
$[Ni^{2+}]$	(mol/l)	0.036
$[Fe^{2+}]$	(mol/l)	0.064
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	(g/l)	9.46
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	(g/l)	25.09
NaCl	(g/l)	5
H_3BO_3	(g/l)	0 – 6 – 10 – 12
Saccharine	(g/l)	0 – 0,06 – 0,33 – 0,5
Sodium Lauryl-Sulfate	(g/l)	0- 0,4- 0,6- 0,9

III. 5. 8. Préparation des dépôts Ni- Fe en régime continu

III. 5. 8. 1. Principes et caractéristiques du montage

Les alliages Ni-Fe ont été électrodéposés en régime continu à différentes concentrations d'additifs. Nous discuterons de la méthode d'élaboration utilisée dans notre étude pour créer les dépôts. Il s'agit d'appliquer une densité de courant $1 (A.dm^{-2})$ entre deux électrodes dans un bain contenant des sels métalliques de l'alliage à déposer. Le dépôt est créé en réduisant les cations métalliques en solution. La figure (III. 8) représente les composants du dispositif expérimental. Nous avons utilisé un bécher de volume de 300 ml, placé sur une plaque chauffante et d'agitation, et relié à un pH mètre et à un thermomètre. Ensuite, la distance entre les électrodes entre l'anode et la cathode est d'environ 1 cm.

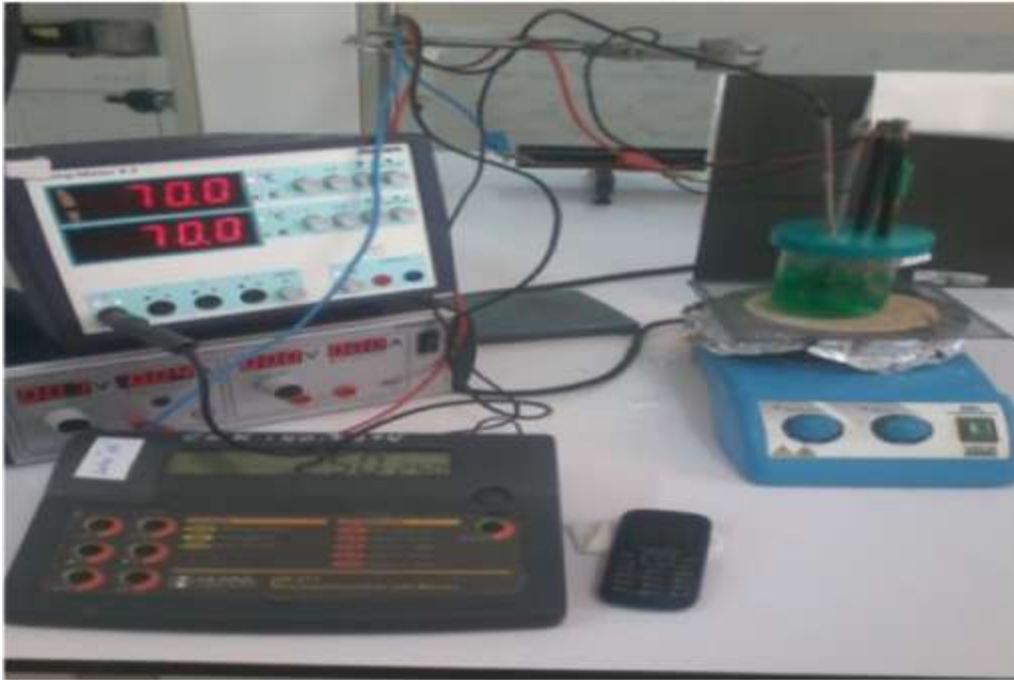


Fig. III.8. Montage expérimental

III. 5. 8. 2. Elaboration des dépôts

Il est bien connu que dans la pratique moderne de l'électrodeposition des métaux et alliages, l'ajout de petites quantités de substances dans le bain d'électrodeposition entraîne des changements plus ou moins importants dans le dépôt élaboré.

Dans notre travail, l'élaboration des alliages Ni-Fe en courant continu a été réalisée en faisant varier les additifs qui sont : l'acide borique, la saccharine et le Sodium Lauryl-Sulfate, également connu sous le nom de dodécyl-sulfate de sodium (SDS) qui sont ajoutés en différentes quantités aux électrolytes afin de modifier certaines propriétés du revêtement (composition, structure, morphologie et contraintes). Des analyses morphologiques et microstructurales seront ensuite utilisées pour étudier l'impact de la variation de ces additifs sur les caractéristiques des dépôts.

III. 5. 9. L'adhérence

Selon la norme ASTM B571, nous avons effectué un test d'adhérence appelé choc thermique. Les échantillons ont été chauffés pendant 30 min à une température de 300 ° C, avant d'être plongés dans de l'eau à température ambiante pour évaluer l'adhésion des revêtements Ni-Fe. Le degré d'adhérence est influencé par la taille et la présence ou non de fissures et d'écailllements [4]. À la suite de ces tests, nous avons déterminé que les revêtements ont une excellente adhérence. Tout type de dépôt nécessite cette qualité

d'adhérence, car un dépôt ne peut être acceptable que si son adhérence au substrat est de bonne qualité.

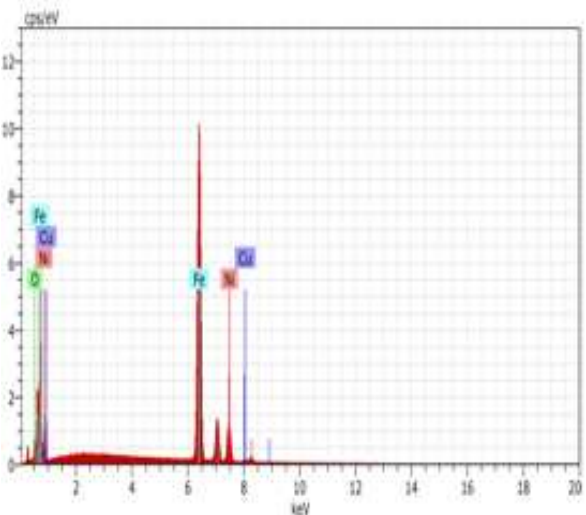
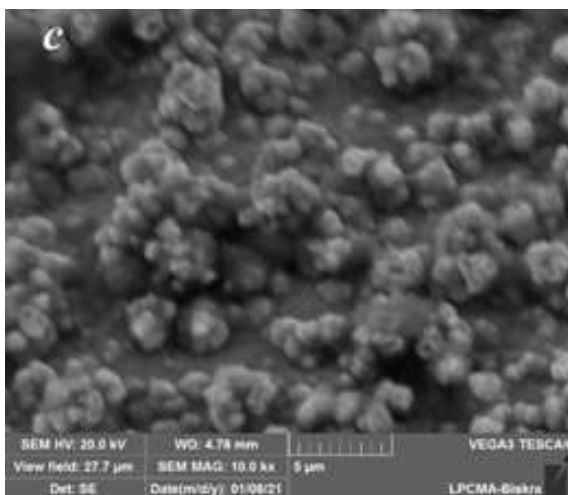
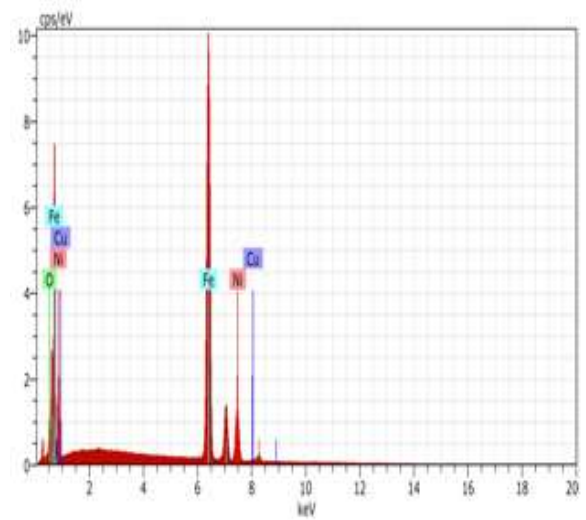
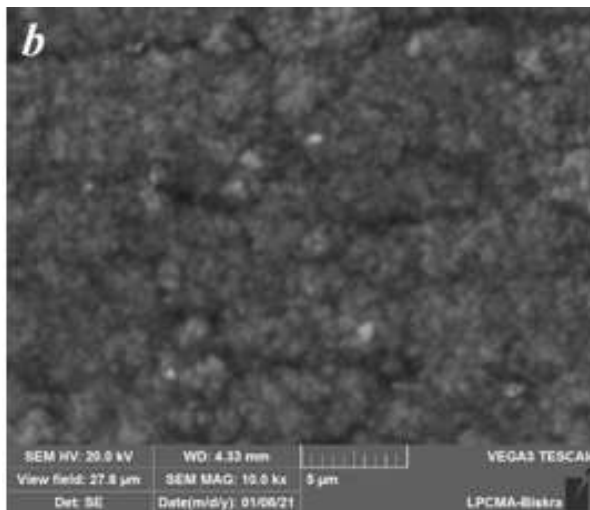
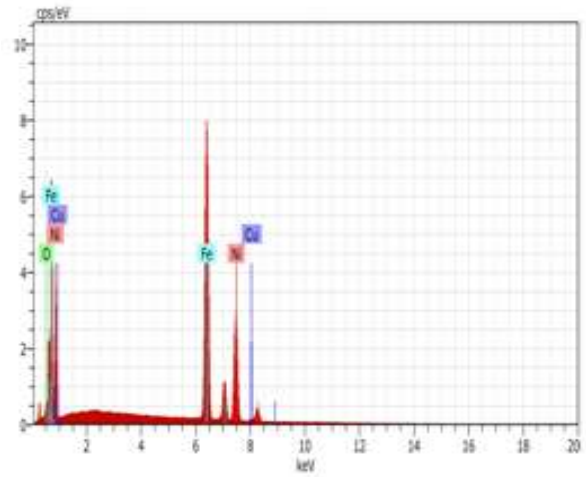
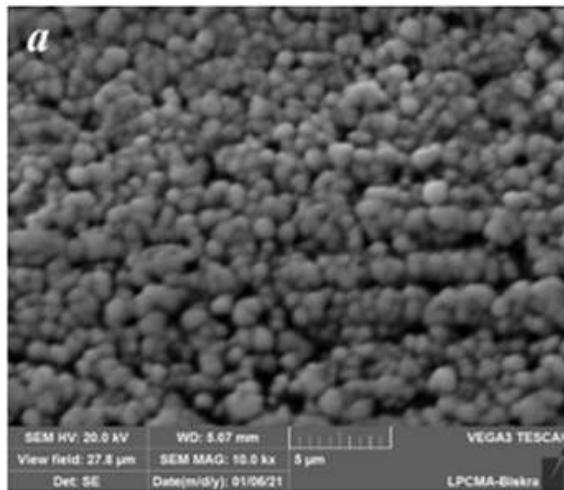
III. 5. 10. Effet des aditifs sur la morphologie

L'état de surface peut influencer l'amélioration des propriétés des revêtements Ni-Fe. En effet, la morphologie de la surface est fortement liée au comportement extrinsèque des dépôts. Plusieurs facteurs peuvent affecter cette dernière, notamment Les conditions d'élaboration comprennent la température, l'agitation, le temps de déposition, les aditifs, les défauts structurels tels que les joints de grains, les macles, les lacunes, l'adsorption des impuretés telles que les additifs et l'hydrogène, les orientations cristallographiques, le nombre de sites de nucléation sur le substrat, la concurrence entre la nucléation et la croissance des grains et la rugosité de surface.

III. 5. 10. 1. Effet de l'acide borique

III. 5. 10. 1. a. La morphologie de Ni-Fe

Durant d'élaboration de l'alliage Ni-Fe, l'acide borique est l'un des additifs qui ont été étudié .La morphologie des revêtements Ni-Fe à différentes concentrations d'acide borique est illustrée à la Figure (III.9). Ces images ont été caractérisées par un microscope électronique à balayage au laboratoire d'étude et recherche LPCMA à Biskra. Il est clairement visible que tous les revêtements présentent une structure uniforme constituée de particules nodulaires, compactes, sans fissures et comprenant de nombreux grains globulaires quelque soit le bain utilisé avec ou sans additifs. L'acide borique joue un rôle important sur la largeur et la densité des particules nodulaires. Cependant, les revêtements présentent de minuscules particules nodulaires dont la taille varie de 22 à 25 nm, ce qui entraîne la formation d'une structure de surface plus compacte. De plus, à partir des résultats MEB, on peut conclure que la variation de H_3BO_3 ne joue pas un rôle significatif sur la morphologie de surface du Ni-Fe électrodeposé.



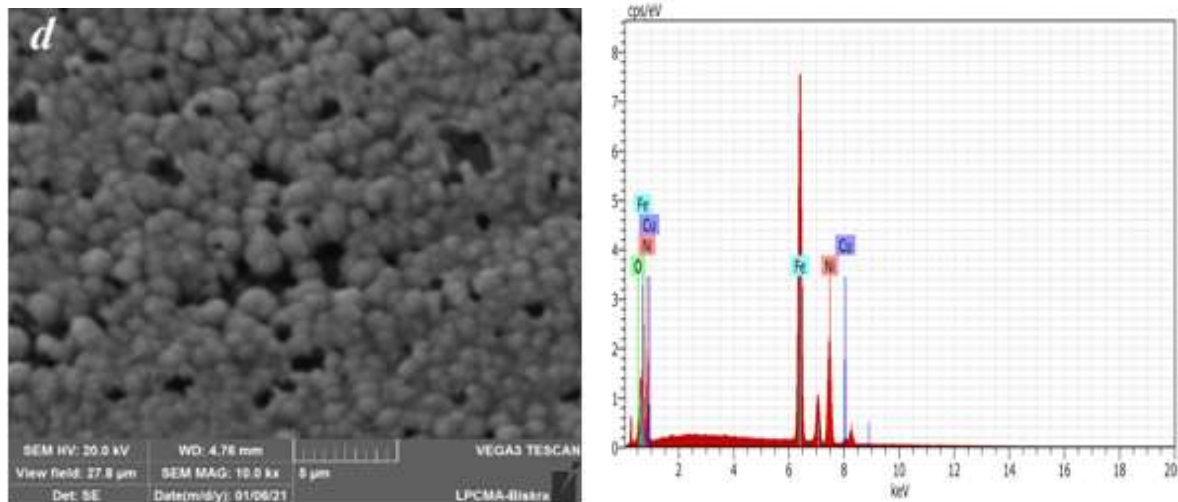


Fig. III.9. Micrographies MEB des surfaces des dépôts Ni– Fe déposées à différents concentrations de l'acide borique (a) 0 (g/l), (b) 6 (g/l), (c) 10 (g/l), et (d) 12 (g/l).

III. 5. 10. 1. b. La composition chimique des revêtements Ni - Fe

D'après les résultats obtenus dans le tableau (III.4) en milieu sulfate, l'acide borique n'est pas considéré comme étant agent tampon lors de l'électrodeposition de l'alliage Ni-Fe. Il s'adsorbe plutôt sur la surface cathodique. On constate que les teneurs en Ni et Fe dans les revêtements varient avec l'augmentation des concentrations en acide borique. Avec l'augmentation de la concentration en acide borique de 0 g/l à 10 g/l, la teneur en Fe dans les revêtements augmente de 61,39 % en poids à 81,30 % en poids puis diminue de 64,83 % en poids et la teneur en Ni dans les revêtements diminue de 36,18 % en poids à 15,43 % en poids augmente ensuite à partir de 31,51 % en poids dans 12 g/l de concentration d'acide borique. La raison de la diminution de la teneur en nickel dans l'alliage est due à ce qui suit : l'acide borique agit sur la passivité de la surface de l'électrode, ce qui empêche la réduction du dépôt de nickel sur la cathode, il peut agir aussi comme un catalyseur pour la réaction de réduction de ions métalliques par la formation de certains complexes avec le Nickel [5]. Ou en d'autres termes il bloque partiellement les sites actifs de la réduction des ions de nickel. De plus, la teneur élevée en fer de l'alliage est due à son attraction vers la cathode suite à la modification de la concentration en acide au lieu des ions nickel, Ce résultat a été aussi rapporté par [6], et cela est dû à une restriction partielle des ions nickel en oxygène. Il réduit aussi la décharge de l'hydrogène, ce phénomène a été également remarqué par plusieurs chercheurs. Ils ont montré aussi que la formation de FeOH^+ lors de l'électrodeposition joue un rôle d'inhibiteur de la réduction du Nickel sur la surface de l'électrode. [7,8].

Tableau III.4. Composition chimique élémentaire (% en poids) du revêtement Ni-Fe à différentes concentrations d'acide borique

Conc (g/l)	Ni (Wt. %)	Fe (Wt. %)	Cu (Wt. %)	O (Wt. %)
0	36.18	61.39	0.93	1.50
6	16.54	79.29	0.77	3.40
10	15.43	81.30	0.81	2.45
12	31.51	64.83	2.05	1.62

III. 5. 10. 1. c. La microdureté des revêtements Ni - Fe

Le tableau (III.5) montre la relation entre la microdureté (H_v), la taille des cristallites D (nm) et la concentration de l'acide borique du revêtement Ni-Fe. Les valeurs sont la moyenne de cinq mesures. Il a indiqué que la dureté diminuait que la taille des cristallites augmentait de 128,33 Hv à 111,33 Hv (proportion inverse). Il est évident que pour les matériaux cristallins, sa dureté augmente avec la diminution de sa taille de cristallite [9]. De plus, la déformation plastique du dépôt résultant du mouvement de dislocation et du glissement des joints de cristallites est la cause principale de la déformation.

Tableau III.5. Effet de la concentration d'acide borique sur la taille des grains et la microdureté

Concentration (g/l)	Taille des grains (nm)	microdureté (H_v)
0	22,2321	128.33
6	24,4157	127.33
10	24,8950	118.83
12	25,6212	111.33

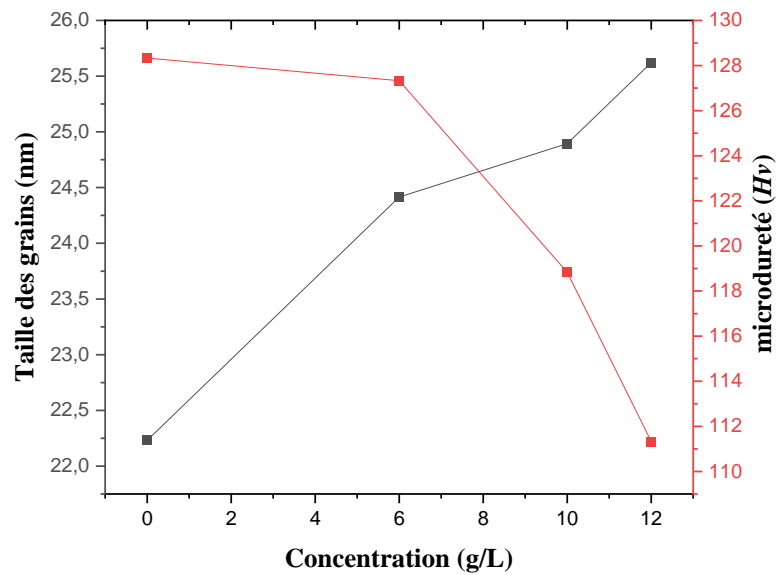


Fig. III. 10. Effet de la concentration d'acide borique sur la taille des grains et la microdureté

III. 5. 10. 1. d. Analyse par Diffraction des rayons X

Après les analyses morphologiques effectuées par MEB et Pour déterminer la structure cristalline et la composition chimique de revêtement Ni-Fe, les différents substrats ont été caractérisés par la technique de la diffraction des rayons X (DRX). Ces essais ont été réalisés au laboratoire de physique des couches minces et applications de l'université de Biskra. Nous avons utilisé un diffractomètre de type (XRD, Mini Flex 600, Rigak) sur un goniomètre $2\theta = 10-90^\circ$, avec un rayonnement Cu-K α de longueur d'onde 1,5406 Å.

Tout d'abord et avant de commencer l'élaboration des revêtements, et pour identifier facilement les pics propres aux couches déposées, nous avons caractérisé le substrat de cuivre par la diffraction des rayons X. La figure (III. 10) illustre quatre pics caractéristiques d'une structure poly cristalline du cuivre.

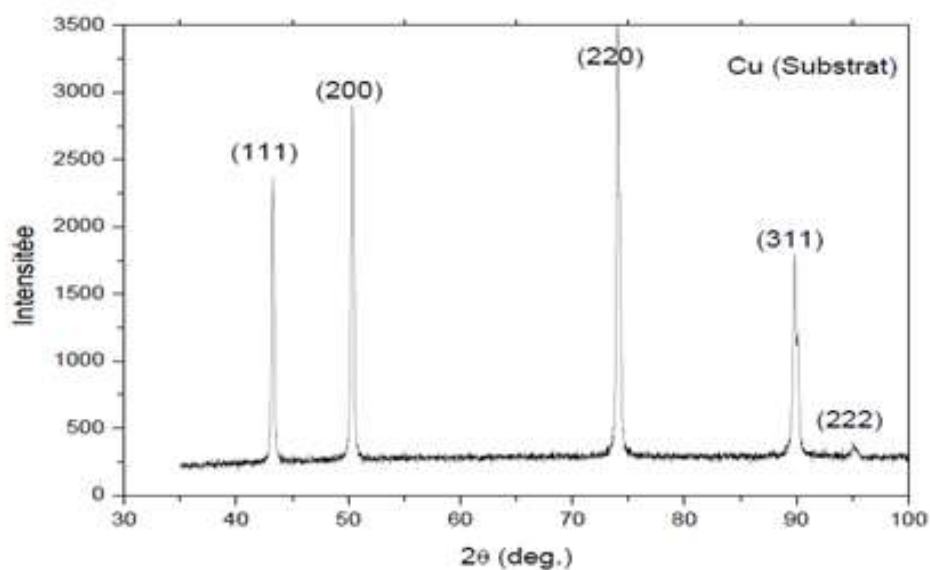


Fig.III.11. Spectres de diffraction X de substrat de cuivre

Tableau III.6. Plans (hkl) de Cu fichier ASTM (Standard Data)

<i>2 Th (dégrée)</i>	<i>Intensité (a. u)</i>	<i>(h k l)</i>
43,29	100	111
50,43	46	200
74,12	20	220
89,92	17	311
95,13	5	222
116,91	3	400

III. 5. 10. 1. e. Effet de l'acide borique sur la structure des dépôts

La figure (III.12) montre les diffractogrammes pour les revêtements Ni-Fe préparés à différentes concentrations d'acide borique de 0 à 12 g/l. A partir de ceux-ci, on distingue quatre pics principaux situés à ($2\theta = 43,7^\circ, 45,6^\circ, 64,87^\circ$ et $82,30^\circ$). Les plans cristallographiques des pics assignés aux phases sont (111), (000), (200) et (211) respectivement. Les raies indiquées dans les spectres XRD occupent des positions angulaires très proches aux celles identifiées par les fichiers ASTM (Tableau III.7) Ces pics correspondent à une structure cristalline mixte du Fe-Ni, c'est-à-dire une formation d'une phase cubique à face centrée(CFC) et cubique centrée (CC). En effet, [10] ont montré que

dans le cas des revêtements $Fe_{100-x}Ni_x$ obtenus par électrodéposition, la structure a contenu de deux phase Cubique Centré(CC) et cubique à face centrée (CFC), cependant, [11] ont trouvé la structure était Cubique Centré.

On distingue l'apparition d'un pic à la position $2\theta = 43,7^\circ$, qui représente la structure cristalline cubique à face centrée (CFC) du Fe-Ni suivant la direction (111) pour une concentration de l'acide borique ; 0g/l et 6g/l et lorsque on a augmenté la concentration de l'acide borique de 10g/l à 12g/l, la teneur en Nickel a été diminuée tandis que la teneur en fer élevée Comme il a été mentionné précédemment, la structure de revêtement du Ni-Fe a été varié de CFC à CC. [6] ont été signalé que la structure cristalline des revêtements Ni-Fe électrochimiques à <50 % Fe est CFC. D'après [12], la transition de phase entre CFC et CC dans l'électrodéposition du Fe-Ni se produit dans le cas où la composition du Ni dans la couche de Fe - Ni est de 30 à 50 %, et que cette transition dépend fortement des conditions expérimentales. On remarque aussi que l'intensité des pics de Fe-Ni est légèrement faible ce qui montre que elle ne dépend pas de la concentration de l'acide borique au bain utilisé.

De plus, nous avons pu calculer la taille des grains D à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer : $D = 0.94\lambda / (\beta \cos\theta)$ Où :

θ : est la position du pic dans le diffractogramme des Rayons X.

β : est relatif à l'intégrante élargissement du pic (en radians) qui été approchée à la largeur à mi-hauteur (LMH).

λ : est la longueur d'onde (en Å).

D : est la taille des cristallites.

La relation entre les tailles des grains, les teneurs en Ni, Fe et la concentration en acide borique des revêtements Ni-Fe présentée dans (Fig.III.10). Elle a indiqué que la taille des grains de dépôt Ni-Fe a augmenté de 22 nm à environ 25 nm avec l'augmentation de la quantité de l'acide borique, cette remarque a été mentionné aussi dans la littérature que la taille des grains était étroitement liée aux plusieurs paramètres, parmi lesquels la quantité des aditifs ajoutés [13-14], ce qui justifie aussi l'affinement des cristallites des dépôts quand on ajoute des additifs aux bains utilisés [15,16]. On remarque aussi que une teneur en Ni variant d'environ 15,43 wt.% à environ 36,18 wt.%

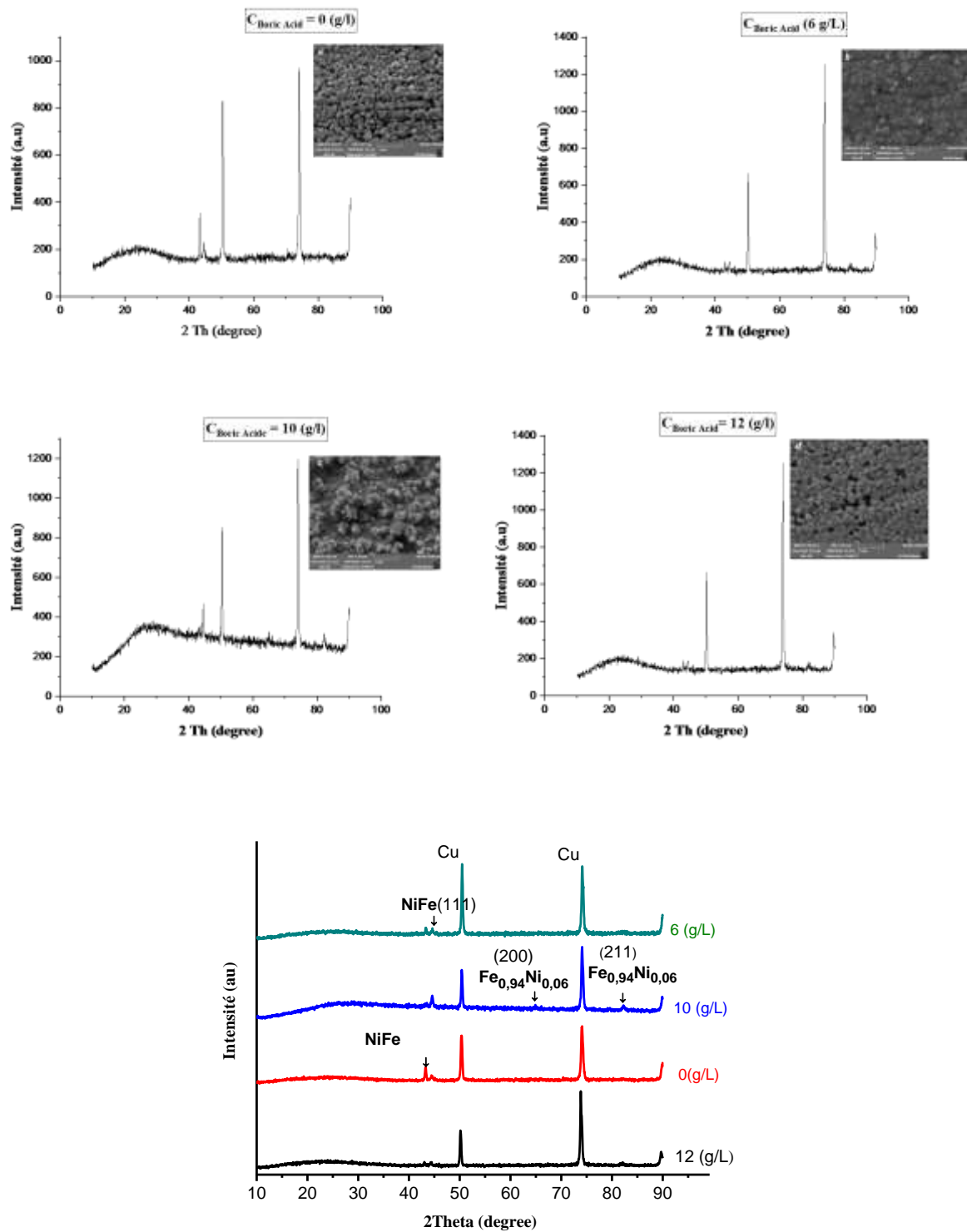


Fig. III.12. Spectres XRD des revêtements Ni-Fe en fonction de différentes concentrations d'acide borique

Tableau III.7. Plan hkl de Ni-Fe fichier ASTM (Standard Data)

2Th (dégrée)	Intensité (a. u)	(h k l)
43,60	100	1 1 1
50,79	49	2 0 0
74.67	25	2 2 0
90.63	20	3 1 1
95.90	7	2 2 2

Tableau III.8. Plan hkl de Fe, Ni (JCPDS N 37-0474). (Standard Data)

<i>2 The</i> (2θ)	<i>Int</i>	<i>hkl</i>
44,645	100	110
64,980	12	200
82,281	18	211
98,879	5	220

III. 5. 11. Effet de Lauryl Sulfate de Sodium ou Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS)

Le lauryl sulfate de sodium (SLS) aussi appelé dodécylsulfate de sodium (SDS) est le mouillant le plus employé, est un émulsifiant, un agent tensio-actif ou agent de surface. Il joue un rôle significatif comme agent stabilisant sur la forme et la taille des particules. En outre [17] ont été rapporté que l'utilisation de différentes concentrations de SDS affecte non seulement la taille, la morphologie et la dispersion mais pour favoriser la formation des nanoparticules de nickel et influence également l'activité électrochimique de ces particules en stabilisant les facettes des nanoparticules formées en premier. Des recherches ont permis de montrer que le SDS peut considérer les effets combinés d'additifs organiques commerciaux sur les propriétés des revêtements de nickel, Ils ont utilisé le SDS comme agent mouillant. D'autre part dans le domaine de la corrosion le SDS permet l'évacuation des bulles de gaz, les risques de la corrosion par piqure d'incorporation de l'hydrogène diminuent, ceci permet d'améliorer les propriétés du dépôt. Et aussi [18] ont constaté que le rajout de (SDS), avec de petites concentrations, a permis d'améliorer les propriétés anti-corrosives des revêtements par rapport à ceux réalisés sans additifs. De plus [19] ont constaté que le SDS affecte de manière significative la qualité, la forme et la résistance à la corrosion du dépôt de nickel. Ils ont indiqué que le SDS peut être utilisé comme polarisant efficace en réduisant la

surtension de la nucléation à des valeurs plus négatives, ce qui entraîne un ralentissement de la cinétique de déposition [20].

III. 5. 11. 1. Analyses par diffraction des rayons X (DRX)

Nous avons utilisé un diffractomètre de type Philips Xpert MPD appartenant à l'université de Batna 1 au laboratoire LEPCM. Le rayon X est produit par une anticathode de cuivre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$).

La figure (III.13) montre les spectres DRX obtenus des revêtements Ni-Fe à différents concentrations de l'additif sodium lauryl –sulfate (**0g/l**, **0.4g/l**, **0,6g/l**, **0,9g/l**). A partir de ceux-ci, nous avons distingué quatre pics de Ni-Fe d'orientation **(112)**, **(002)**, **(120)**, **(111)**. Un pic de Nickel et de Fer d'orientation (002), (002), (230) respectivement.

On peut remarquer que tous les profils montrent clairement les pics de diffraction Ni-Fe qui est une structure cristalline. En effet, en regardant la figure, on peut dire que les mêmes plans réticulaires sont obtenus et par conséquent la même structure cristalline qui correspond à celle du Ni-Fe [17]. ont montré que l'ajout de **SDS** qui est un agent tensioactif anionique n'introduit aucun changement de phases et qu'il n'ya pas de changement considérable dans la position des pics.

D'autre part [19] ont été montré que L'addition de concentrations variables de **SDS** au bain ne modifie pas la structure de revêtement électrodéposés. Néanmoins, il affecte l'orientation préférentielle du cristal et les intensités des pics de cristal. La comparaison de ces spectres de diffraction révèle une diminution dans l'intensité des pics de Fe-Ni avec l'augmentation de la concentration de **SDS**, et un pic de Ni-Fe d'orientation (111) disparu pour une concentration de **SDS** élevée est égal 0.9g/l. Des résultats similaires ont été observés par [21], dans lequel ont montré que au pH de l'électrolytique très bas, en présence d'une petite quantité de **SDS**, des revêtements de Ni-Fe ont été obtenus, mais ayant moins de Fe et plus de Ni, Si trop de **SDS** était ajouté à l'électrolyte, aucun revêtement n'était à nouveau observé.

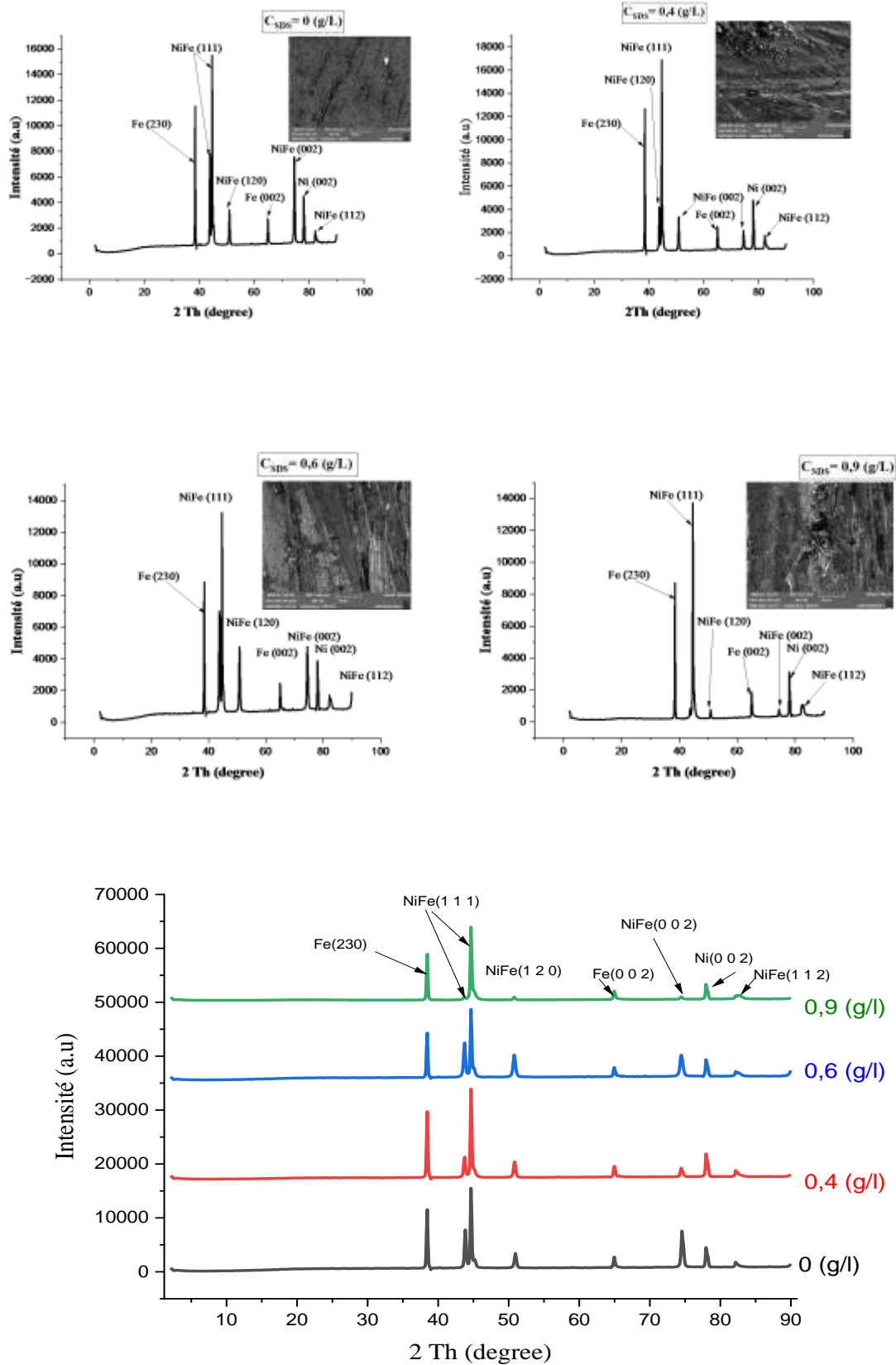


Fig. III.13. Spectres XRD des revêtements Ni-Fe en fonction de différentes concentrations de Dodécyl Sualfte de Sodium (SDS)

La relation entre les tailles des grains et la concentration de **SDS** des revêtements Ni-Fe présentée dans la Figure (III.14). Elle a indiqué que la taille des grains de dépôt Ni-Fe très sensible à la concentration de **SDS**, elle a diminué de 32,44 nm à 26,62 nm avec l'augmentation de la quantité de **SDS**.

Les tailles de cristallites confirment que les revêtements composites Ni-Fe obtenus en présence de **SDS** présentent une granulométrie petite. [17] ont été constaté que les molécules **SDS** ont encapsulé les nanoparticules nouvellement formées et ont empêché leur croissance ultérieure Autrement dit, en augmentant la concentration de **SDS**, une quantité adéquate de molécules de **SDS** complètement attachées aux nanoparticules, empêchant leur croissance supplémentaire, qui a eu comme conséquence les nanoparticules de plus petite taille.

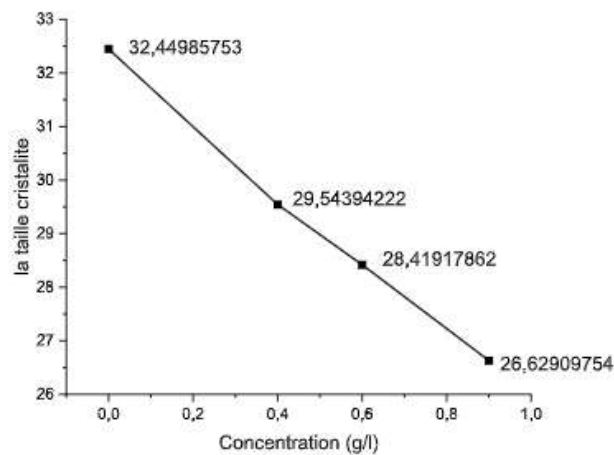


Fig. III. 14. Effet de SDS sur la taille des grains

III. 5. 11. 2. Morphologie des revêtements Fe-Ni

En vue de mettre en évidence l'effet de **SDS** sur la morphologie des revêtements de Ni-Fe, nous avons utilisé une microscopie électronique à balayage (**MEB**) au laboratoire (**LEPCM**) à l'université de Batna 1. Les images MEB obtenues pour différentes concentrations de **SDS** sont représentées dans la figure (III.15) Ces images démontrent un état de surface non homogène, la distribution n'est pas effectivement étalée sur toute la surface, elle est de même n'est pas uniforme, on peut déduire qu'il y a une mauvaise adhérence comme cause de cette distribution.

Les images montrent que l'ajout de **SDS** a affecté significativement la morphologie du dépôt d'alliages Ni-Fe, qui consiste en des pores répartis sur la surface tels que ces pores variaient avec la variation de la concentration de **SDS** et devenus plus claires lorsque on a augmenté la concentration de **SDS**. Il a été également rapporté par [22] que l'ajout de **SDS** a un effet marqué sur l'amélioration de la rugosité du film poreux de Ni. [23] ont été aussi constaté que lorsque la concentration de **SDS** des bains de nickelage est élevée, elle peut présenter un inconvénient qui provoque des quantités importantes de soufre dans les revêtements élaborés. Alors que la présence du soufre dans les revêtements a un effet positif sur la superplasticité et la microdureté.

En présence de **SDS**, la surface des dépôts Ni-Fe présente également une structure granulaire avec quelques fissures, mais ces fissures n'apparaissent pas en l'absence de **SDS**. [24] ont été constaté que la présence de **SDS** dans le bain entraîne une augmentation des quantités de soufre dans les revêtements élaborés, ce qui compromet la résistance à la corrosion. Parce qu'ils favorisent la corrosion localisée et provoquent une fragilisation importante à des températures élevées,

Ces fissures ont été augmentées avec l'augmentation de la concentration de **SDS** comme le montre les figures (III. a, b, c). Ces derniers sont probablement dus à un intense dégagement d'hydrogène.

Ainsi que la présence des trous qui résultent de la réaction de dégagement d'hydrogène qui accompagne souvent les processus d'électrodéposition à partir de solutions aqueuses. [22] et al ont été montré que L'ajout de **SDS** est capable d'améliorer la réaction d'évolution de l'hydrogène et d'augmenter ainsi le nombre de bulles H_2 agissant comme modèle dynamique pendant le processus d'électrodeposition.

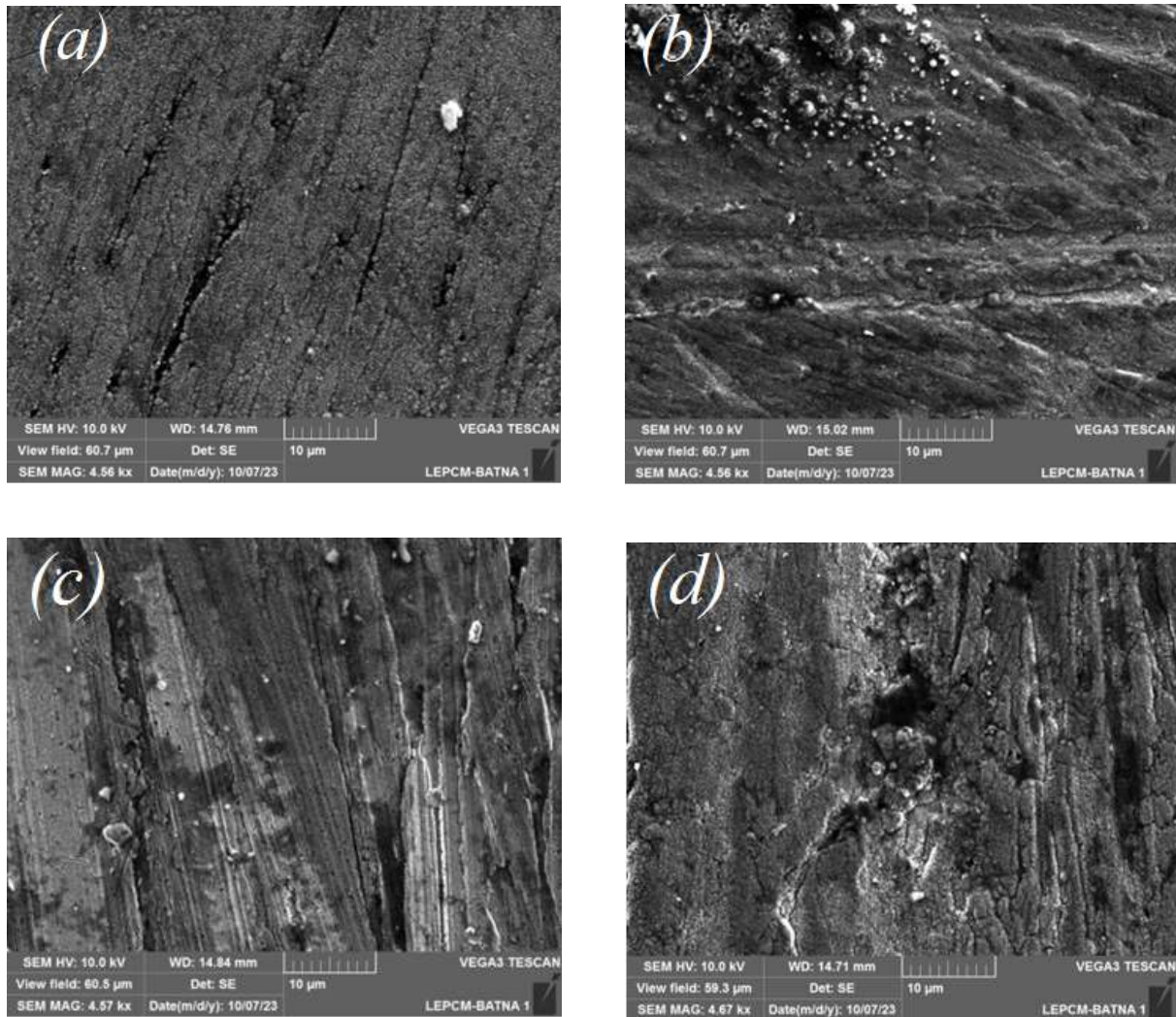


Fig. III. 15. Micrographies MEB des surfaces des dépôts Ni– Fe déposées à différents concentrations de Dodécyl Sualfte de Sodium (SDS) (a) 0 (g/l), (b) 0,4 (g/l), (c) 0,6 (g/l), et (d) 0,9 (g/l).

III. 5. 12. Effet de saccharine

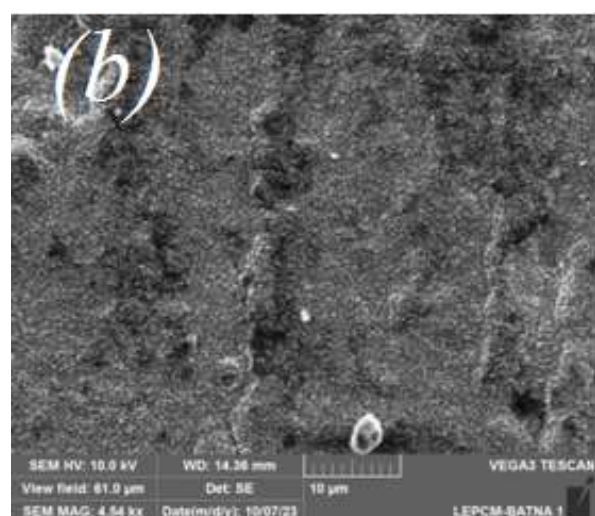
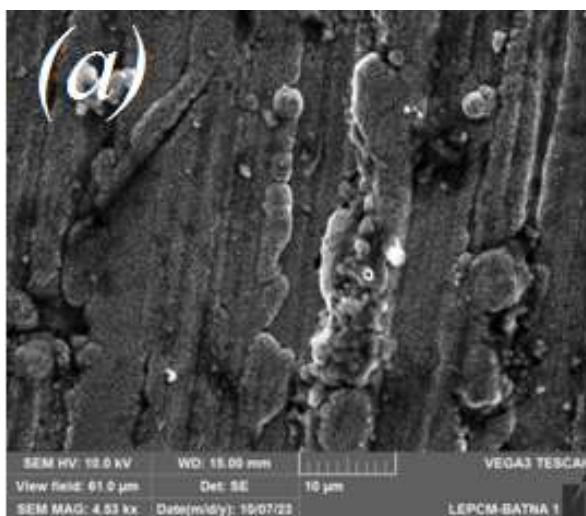
La saccharine est utilisée comme agent additif dans les bains d'électrode de nombreux métaux et alliages, Elle est très largement employée depuis longtemps dans l'électrodéposition de revêtements de Ni-Fe, a une influence très importante sur le comportement de la déposition de l'alliage Ni-Fe. Cette substance peut fonctionner comme raffineur de grain et réducteur de contrainte [25]. Elle intervient sur la surface de la cathode pour développer la microstructure des dépôts (agent nivelant, affineur-brillantueur)

III. 5. 12. 1. La morphologie de revêtements Ni - Fe

Il est nécessaire de réaliser une caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons pour observer la morphologie de nos dépôts et d'examiner les

modifications causées par l'addition de la saccharine. Pour cela les dépôts réalisés ont été visualisés par l'intermédiaire d'un microscope électronique à balayage au laboratoire (LEPCM) à l'université de Batna1.

La figure (III.16) montre les images MEB obtenues de l'alliage Ni-Fe électrodéposés en absence et en présence de la saccharine. On distingue des modifications importantes sur la surface. En présence de la saccharine avec une concentration de 0,06 g/L à 0,33 g/L dans le bain, nous avons obtenus des dépôts très lisses et brillants, la morphologie est homogène, continue et aucune fissuration n'a été observée. Les dépôts étaient composés de phases cubiques par contre lorsque la concentration de saccharine est de 0 g/l, lors de l'examen visuel a donné des dépôts brûlés et déchirés et une taille maximale de 32,74 nm en raison de la contrainte interne très élevée qui s'est développée pendant l'électrodéposition, de grands cristallites sont observés sur la surface, avec des fissures et la rugosité de surface est relativement grande. Comme dans [26] et al ont été montré que les revêtements Fe-Ni, sans ajout de saccharine à la solution, ont entraîné des dépôts instables dus à des contraintes internes élevées. Ceci est en accord avec d'autres études, qui montrent que la saccharine aide à niveler la surface et diminue les contraintes internes des dépôts. D'autre part lorsque la concentration de saccharine supérieure à 0,5 g/L, la surface est devenue rugueuse et terne avec l'apparition des îles à la surface. Sur la base de l'observation MEB, les grains de croissance dominants sont liés à la relaxation des contraintes par déformation de glissement.



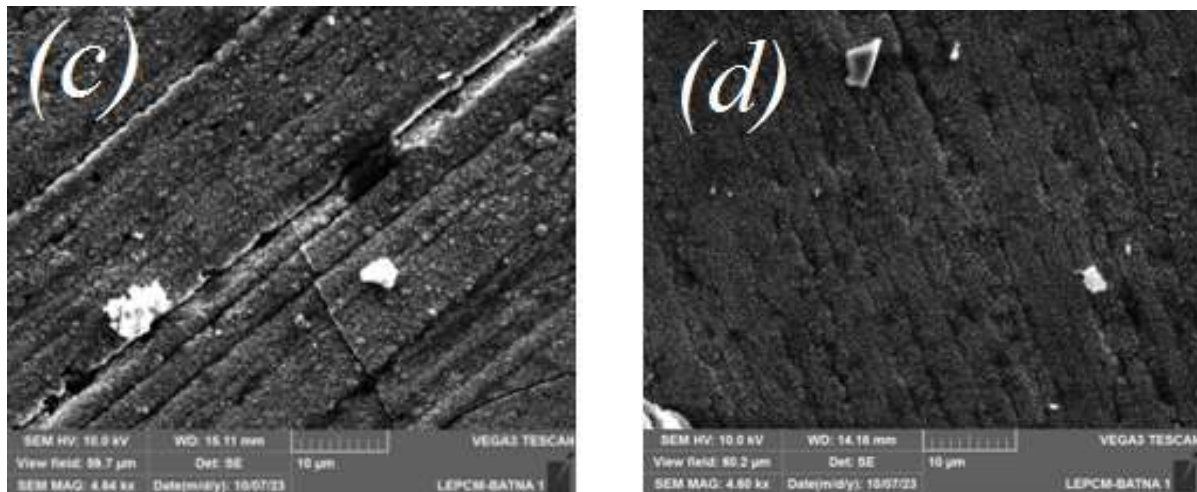


Fig. III. 16. Micrographies MEB des surfaces des dépôts Ni– Fe déposées à différents concentrations de Saccharine (a) 0 (g/l), (b) 0,06 (g/l), (c) 0,33 (g/l), et (d) 0,5 (g/l).

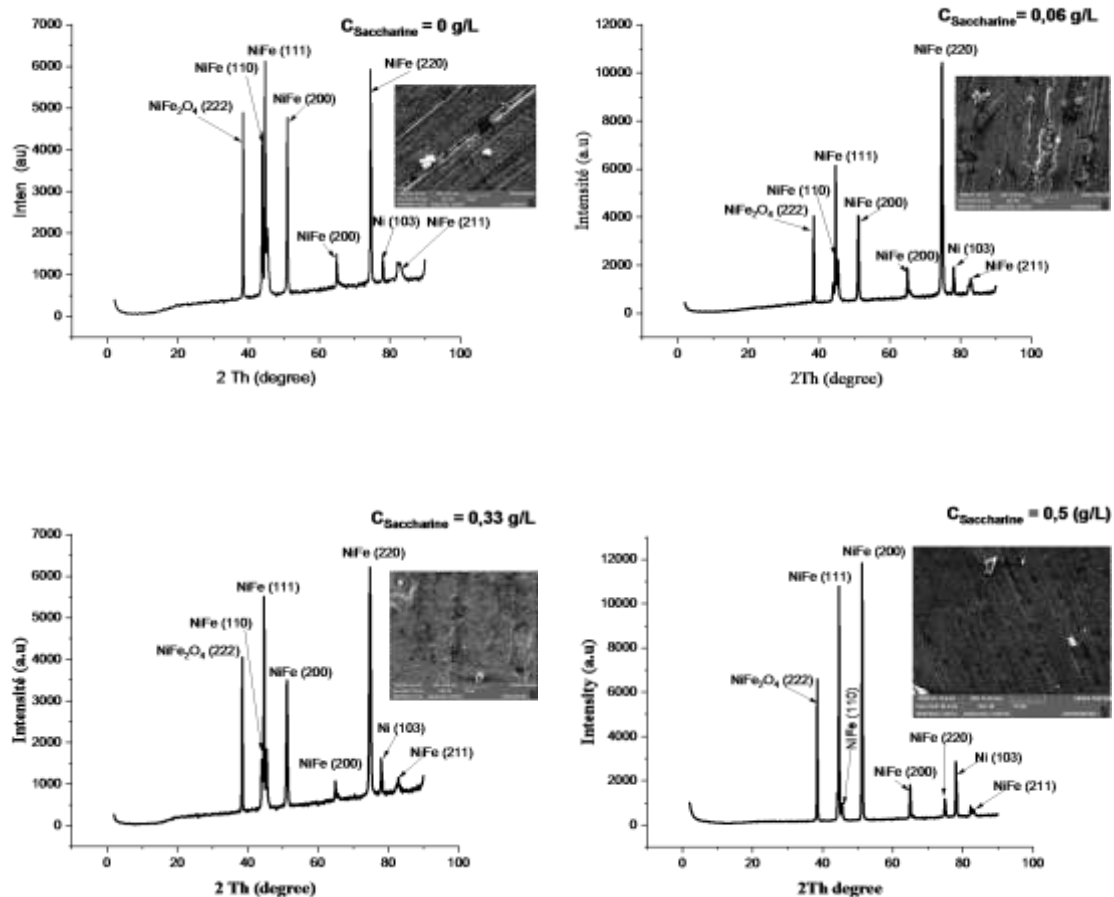
III. 5. 12. 2. Analyses par diffraction des rayons X (DRX)

Les essais de diffraction des rayons X ont été réalisés au laboratoire (**LEPCM**) à l'université de Batna1. La figure (III.17) rassemble les diagrammes DRX réalisés pour des revêtements Fe-Ni obtenues à différentes concentrations en saccharine. En général, l'ensemble des diagrammes indique la présence de six pics de Ni-Fe d'orientation **(111)**, **(110)**, **(200)**, **(200)**, **(220)** et **(211)**. Un pic de Ni d'orientation **(103)** et un pic de NiFeO₂ **(222)**. L'indexation de ces pics a été faite à l'aide du fichier **ASTM**. Selon ce fichier, les quatre pics correspondent aux orientations **(211)**, **(220)**, **(200)** et **(110)** de la phase **BCC** et les deux pics d'orientation **(200)** et **(111)** correspondent à la structure cubique à face centré (**CFC**) du Fe-Ni. Nous soulignons la présence de deux phases (**CC** et **CFC**) qui montrent une structure cristalline mixte de Fe-Ni était présentée dans tous les diffractogrammes à différentes concentrations de saccharine. Ce résultat a été observé également par [26].

La comparaison de ces spectres de diffraction révèle que l'intensité des pics de **BCC** était supérieure à celui de **FCC** à de faibles concentrations de saccharine (inférieures à 0.33 g/L). Lorsque la concentration de saccharine augmentait, la phase **FCC** devenait la phase prédominante dans le dépôt. On peut conclure que l'orientation préférée variait avec la concentration de saccharine. [27] ont été constaté que les changements dans les intensités maximales de diffraction des dépôts de nickel suggèrent que l'orientation préférée variait après l'ajout de saccharine à l'électrolyte.

[26] ont été montré que la variation de la concentration de la saccharine dans la solution produit une transition de phase du CC à CFC.

En revanche [28] ont été trouvé que les changements de la teneur en saccharine dans l'alliage Ni-Fe n'affectent pas la structure des alliages.



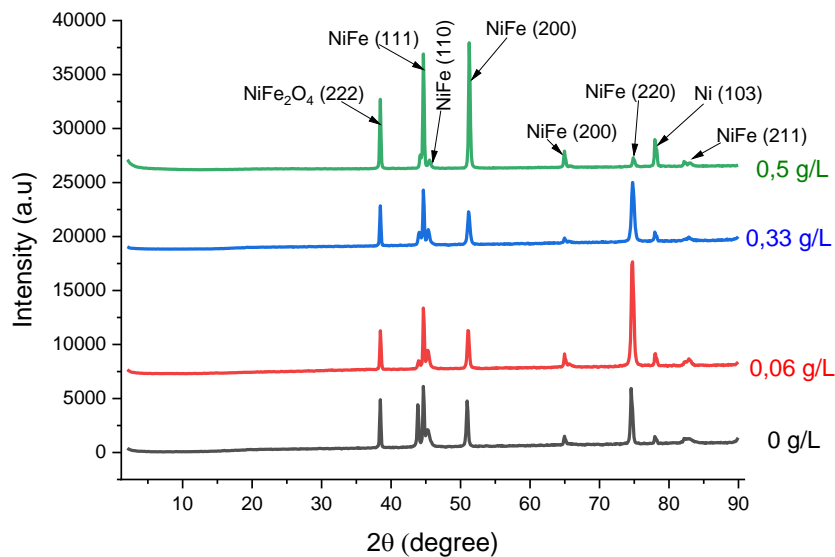


Fig. III. 17. Spectres XRD des revêtements Ni-Fe en fonction de différentes concentrations de Saccharine

D'autre part, [28] et al ont été montré que la saccharine est absorbée sur la surface cathodique du site de croissance actif, ce qui pourrait également favoriser la nucléation et, par conséquent, affiner la taille du grain. Ceci met en évidence des modifications microstructurales des revêtements.

Nous avons estimé la taille des cristallites et les résultats obtenus sont représentés dans la figure (III.18) qui montre une variation dans les valeurs de la taille des cristallites suivant la concentration de saccharine dans l'électrolyte. Cela indique que la taille des cristallites dépend fortement de la concentration de saccharine.

A des concentrations de saccharine inférieures à 0.33 g/L dans la solution la taille a diminué de 32,74 nm sans saccharine dans l'électrolyte à 24,39 nm avec l'augmentation de la quantité de saccharine.

A concentration de saccharine supérieure à 0.33 g/L la taille de la cristallite a été augmentée. Cela justifie ce que nous avons obtenu précédemment concernant les contraintes internes, c'est-à-dire le résultat de la relaxation des contraintes et du raffinement des grains.

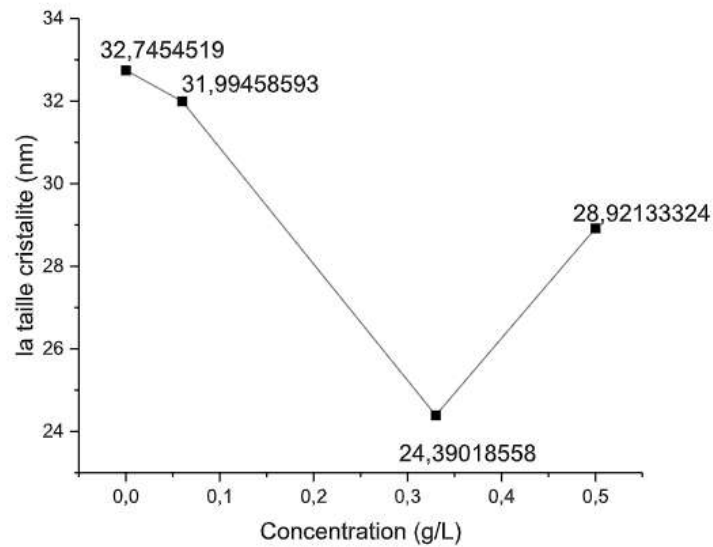


Fig. III. 18. influence de Saccharine sur la taille des grains

Conclusion

Ce chapitre nous a montré que l'ajout des additifs aux bains utilisés a une importance principale sur les propriétés des revêtements Ni-Fe électrodéposés sur un substrat de cuivre.

La caractérisation de ces dépôts par microscope électronique à balayage et l'analyse par diffraction des rayons X ont montré que l'ajout des additifs dans les électrolytes à différentes concentrations conduit à une différence notable dans la morphologie et révèle que les revêtements de Ni-Fe ont une structure cristalline mixte, c'est-à-dire une présence de deux phases (CC et CFC).

L'effet des additifs est aussi remarquable sur les propriétés microstructurales telles que les contraintes et les tailles des cristallites.

Les dépôts étaient homogènes, lisses, brillants et compacts dans la plupart des couches élaborées, en particulier avec la saccharine.

- [1] H. Ben Temam, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider–Biskra,(2007).
- [2] E. Gómez , S. Pané , X. Alcobé , E. Vallés , *Electrochimica acta*,51,(2006).
- [3] MS Khatri, H Schlörb, S Fähler, L Schultz, B Nandan, M Böhme, R Krenek, M Stamm, *Electrochimica acta*, 54,(2009).
- [4] F. Lekmine, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider–Biskra,(2021).
- [5] R. Oriňáková, A. Turoňová, D. Kladeková, M. Gálová, R.M. Smith, *J. Appl. Electrochem.*, 36 (2006) 957-972.
- [6] U. Saraça , M. Kayab , M. C. Baykulc, *Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 16 (2021) 1137 – 1145.
- [7] Brett C. Baker and Alan C. West, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1) (164). 1997.
- [8] Brett C. Baker and Alan C. West, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1) (169). 1997
- [9] H. Conrad, J. Narayan, *Scripta. Mater.*, **42**: 1025(2000).
- [10] Chang-wei Su, Feng-jiao He, Hui Ju, Yu-bin Zhang, Er-li Wang, *Electrochimica Acta* 54(6257), 2009
- [11] XINGHUA SU1 and CHENGWEN QIANG2, Vol. 35, No.2, 2012.
- [12] D. L. Grimmelt, M. Scharzt, K. Nobe , *J. Electrochim. Soc.* 140(973)1993
- [13] Albalat, E. Gomez, C. Muller, M. Sarret, E. Vallés, *J. Appl. Electrochem.* 21(709), 1991.
- [14] E. Gomez, R. Pollina, E. Vallé, *J. Electroanal. Chem.* 397(111), 1995.
- [15] R. Lo'pez Anto'n , M.L. Fdez-Gubieda, A. Garcí'a-Arribas , J. Herreros , M. Insausti, *Mat. Sci.Eng. A.* 1-2 (2002) 94.
- [16] K. Shravan Kumar 1, Krishanu Biswas, *Coat Tech.* 214(2013) 8-18
- [17] Raziye Akbarzadeh and Hossein Dehghani, *Indian Academy of Sciences*, Vol. 40, 2017, pp. 1361–1369.
- [18] K. O. Nayana, S. Ranganatha, H. N. Shubha, M. Pandurangappa, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 29(2019) 2371–2383.
- [19] U.S. Mohanty , B.C. Tripathy, S.C. Das , P. Singh , V.N. Misra, *Hydrometallurgy* 100 (2009) 60–64.
- [20] P. Benaben, F. Durut, *Techniques de l'Ingénieur*, M1610 (2003).
- [21] D. Lia and E. Podlaha, *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (13) D843-D851 (2017).
- [22] Jiacheng Guo, Xingwu Guo, Jiyong Zeng, Lewen Nie, Jie Dong, Liming Peng, Wenjiang Ding, *Infrared Physics and Technology* 93 (2018) 162–170.

- [23] M. Palomar-Pardav'e, B.R. Scharifker , E.M. Arce , M. Romero-Romoa, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4736–4745.
- [24] A. Godon, J. Creus, X. Feaugas, E. Conforto, L. Pichon, C. Armand, C. Savall, *Materials characterization* 6 2, 1 6 4 – 1 7 3, (2011).
- [25] V. Torabinejad, M. Aliofkhazraei, S. Assareh, M.H. Allahyarzadeh, A. Sabour Rouhaghdam, *Journal of Alloys and Compounds*, V 691, (2017), P 841-859.
- [26] S.-H. Kim, H.-J. Sohn, Y.-C. Joo, Y.-W. Kim, T.-H. Yim, H.-Y. Lee, T. Kang, *Surface & Coatings Technology* 199 (2005) 43– 48.
- [27] Yanwei Li, Jinhuan Yao and Xiaoxi Huang, *International Journal of Metallurgical & Materials Engineering* Volume 2 (2016).
- [28] YU Jin-ku, WANG Ming-zhi, LI Qun, YANG Jun, LIU Lian, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19(2009) 805 -809.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail de recherche a été consacré essentiellement à l'étude de l'influence des paramètres physiques sur la qualité des dépôts électrolytiques. Nous avons élaboré des dépôts composites électrodéposés Ni-Fe sur un substrat de cuivre dans un bain sulfaté. Le paramètre d'électrolyse étudié pendant ce travail est l'effet des agents d'addition tels que l'acide borique, la saccharine et le lauryl sulfate de sodium à différentes concentrations sur la morphologie et la structure des revêtements de Ni-Fe. Les différentes analyses morphologiques réalisées sur les revêtements Ni-Fe nous ont permis d'apporter les points suivants :

- Pour l'acide borique :
 - ✓ L'analyse MEB montre que la variation de l'acide borique ne joue pas un rôle significatif sur la morphologie de surface du Ni-Fe électrodéposés, elle permet d'obtenir une surface plus occupée, avec des grains de taille plus fines. -Les résultats ont révélées aussi une diminution de la dureté avec l'augmentation de l'acide borique.
 - ✓ Par l'analyse de composition, l'acide borique a empêché la déposition de Ni.
- Pour la saccharine :
 - ✓ En présence de la saccharine, nous avons obtenu des dépôts très lisses et brillants, la morphologie est homogène, continue et aucune fissuration n'a été observée.
 - ✓ La saccharine aide à niveler la surface et diminuer les contraintes internes des dépôts
- Pour le lauryl sulfate de sodium :
 - ✓ L'ajout de **SLS** a affecté significativement la morphologie, nous avons obtenu des dépôts avec un état de surface non homogène, la distribution n'est pas effectivement étalée sur toute la surface, elle est de même n'est pas uniforme.
 - ✓ La présence de **SLS** dans le bain entraîne une augmentation des quantités de soufre dans les revêtements élaborés, ces dernières ont un effet positif sur la superplasticité et la microdureté.

Conclusion Générale

L'étude structurale menée par diffraction de rayons X a montré que la structure cristalline des revêtements Ni-Fe obtenus par électrodéposition était mixte, c'est-à-dire une formation d'une phase cubique à face centrée (CFC) et cubique centrée (CC) pour l'acide borique et la saccharine. En revanche, pour le SLS, on n'a observé aucun changement de phases, et il a été montré que l'addition de concentrations variables de SLS au bain ne modifie pas la structure du revêtement électrodéposé. Mais, il affecte l'orientation préférentielle du cristal et les intensités des pics de cristal.

Pour une différence de concentration de l'acide borique, l'intensité des pics de Fe-Ni est légèrement faible, ce qui montre qu'elle ne dépend pas de la concentration de ce dernier au bain utilisé. Par contre on a constaté que les changements dans les intensités maximales de diffraction des dépôts de Ni-Fe suggèrent que l'orientation préférée variait après l'ajout de saccharine à l'électrolyte.

Finalement, on peut conclure que l'ajout des additifs aux bains de déposition a une importance majeure sur les propriétés physiques et mécaniques des couches minces d'alliage Ni-Fe.

Ce travail n'est pas encore terminé. Une caractérisation magnétique des différents dépôts obtenus du Ni-Fe doit être effectuée pour trouver la relation entre les caractéristiques structurales du Fe-Ni et leur comportement magnétique, et cela afin de suggérer cet alliage comme un matériau magnétique pour des applications technologiques, comme les capteurs magnétiques à haute sensibilité ou les dispositifs à enregistrement de haute densité.

Résumé

Ce travail cherche à mettre en évidence l'effet des additifs sur les caractéristiques morphologiques, structurales et mécaniques des revêtements Ni-Fe déposés sur un substrat de cuivre dans un bain sulfaté. Les revêtements réalisés par électrodéposition ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et leurs structures cristallographiques déterminées par diffraction de rayons X (DRX) ainsi que les tailles des cristallites. La morphologie de la surface des films varie avec la nature et la concentration de l'additif ajouté au bain de déposition. La diffraction X indique que les dépôts Ni-Fe sont constitués de deux phases, à savoir : une formation d'une phase cubique à face centrée (CFC) et cubique centrée (CC).

À l'issue de ce travail, nos résultats fournissent des données expérimentales permettant une contribution à l'électrodéposition des alliages métalliques Ni-Fe, qui sont d'intérêt en raison de leurs propriétés magnétiques.

Mots clés : Revêtement, les alliages Ni-Fe, Electrodeposition, Additifs, Caractérisation, Morphologie, Structure,

Abstract

In this work, we investigate the effect of additives on the morphological, structural, and mechanical characteristics of Ni-Fe coatings deposited on a copper substrate in a sulfate bath. The coatings have been obtained, by electrodeposition were characterized by scanning electron microscopy (SEM), and their crystallographic structures were determined by X-ray diffraction (XRD), as well as crystallite sizes. The surface morphology of the films varies with the nature and concentration of the additive added to the deposition bath. The X-diffraction indicates that the Ni-Fe deposits consist of two phases: the formation of (CFC) and (CC) phases.

At the end of this work, our results provide experimental data allowing a contribution to the electroplating of Ni-Fe metallic alloys, which are of interest because of their magnetic properties.

Keywords: Coating, Ni-Fe alloys, Electrodeposition, additives, characterization, Morphology, Structure.

ملخص

يسعى هذا العمل الى تسليط الضوء على تأثير الإضافات على الخصائص المورفولوجية والبنوية والميكانيكية لرقائق السبيكة نيكل-حديد المترسبة على ركيزة نحاسية في حمام السلفات. هذه التغليفات تم الحصول عليها باستعمال طريقة كهروكيميائية. استعملت في هذه الدراسة عدة طرق لاختبار التغليفات المنجزة منها مسح المجهر الالكتروني و الاشعة السينية من اجل تحديد هياكلها البلورية واحجامها. وأظهرت الخصائص المورفولوجية التي اجريت بواسطة المجهر الالكتروني ان مورفولوجية السبائك تختلف باختلاف طبيعة وتركيز المواد المضافة و اكد التحليل البنيوي ان سبائك المزيج تتكون من طورين : CFC و CC.

في نهاية هذا العمل توفر نتائجنا بيانات تجريبية تسمح بالمساهمة في الطلاء الكهربي لسبائك نيكل-حديد المعدنية والتي تهم بسبب خصائصها المغناطيسية.

كلمات مفتاحية : تغليفات, سبائك, نيكل-حديد, تموضع كهروكيميائي, مواد مضافة, اختبار, مورفولوجي, بنية.