

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Universite Mohamed Khider-Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences
de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière
Réf :.....

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة
والحياة
قسم علوم المادة
المرجع:.....



Thèse présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences

Option : Sciences des matériaux

Par

HERZALLAH OUAHIBA

Thème

Elaboration et Caractérisation de Matériaux Composites

Eléctrodéposés à Matrice Métallique Renforcée

Soutenue publiquement le : **09/03/2021**

Devant le jury composé de :

Rahmane Saad	Professeur	Président	Univ Med Khider de Biskra
Ben Temam Hachemi	Professeur	Rapporteur	Univ Med Khider de Biskra
Saidi Mokhtar	Professeur	Examineur	Univ. Kasdi Merbah - Ouargla
Hadjadj Mohamed	Professeur	Examineur	Univ. Kasdi Merbah – Ouargla
Mihi Abdelkader	Professeur	Examineur	Univ. de Batna II
Belahssen Okba	Professeur	Examineur	Univ Med Khider de Biskra

إني رأيتُ انه لا يكتب احد كتابا في يومه إلا قال في غده:

"لو غير هذا لكان أحسن ,ولو زيد هذا لكان يستحسن ,ولو قدم هذا لكان أفضل ,ولو ترك هذا لكان أجمل " . و هذا من أعظم العبر ,و هو دليل على استيلاء النقص على جملة البشر.

العماد الاصفهاني

DEDICACES

A mes chers parents,

A celui qui à été toujours présent quand j'avais besoin.

A mon cher mari : Hicham qui s'est tenu à côté de moi pour
finir ma thèse.

A mes enfants : Abdelouadoud, Mohamed rayane

A mes frères mes sœurs et leurs enfants.

Pour leurs encouragements et leurs soutiens

A toute ma famille

A tous mes enseignants du primaire jusqu'à ce jour. A tous mes
amis, et a ceux et celles que j'aime.

Ouahiba

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein de laboratoire de physique de couches minces et applications de l'Université de Biskra.

Mes remerciements vont tout d'abord à Dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour terminer ce travail.

*Que Monsieur le Professeur **Ben Temam Hachemi** qui a dirigé ce travail, soit assuré de ma profonde et sincère reconnaissance.*

*Je remercie Monsieur **Rahmane Saad**, Professeur à l'Université de Biskra pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie également Monsieur **Saidi Mokhtar**, Professeur à l'Université d'Ouargla pour avoir examiné et jugé ce mémoire.*

*J'adresse tous mes remerciements à Monsieur **Hadjadj Mohamed**, Professeur à l'Université de d'Ouargla, pour sa participation au jury de thèse et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.*

*Mes remerciements vont également à Messieurs **Mihi Abdelkader**, Professeur à l'Université de Batna et **Belahssen Okba**, Maître de Conférences à l'Université de Biskra, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.*

*J'aimerais également remercier **Mr Gasmi Brahim** et **Madame Touhami Hanane** pour son aide généreuse lors de l'utilisation des instruments de caractérisation.*

*Aussi, je n'oublie pas **Mr Ben haoua Boubakar** et **Mr Mihi Abdelkader**, Pour le bien de me recevoir dans leurs labos.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur **Sebti Salah**, chef de l'entreprise MECAPRO à Ouled Djellel à Biskra qui n'a pas hésité à nous fournir des échantillons.*

*Je pense aussi à remercier mes collègues de travail, à savoir **Ababsa Asma**, **Ben yahia Naoual Faima Dahane**, **Katar Aicha**, **Ben charef Zahia**, **Haif Ouanassa**, **Belhamra Nadjette**, **Marmi Saida**, **Zarmane Samira** et bien d'autres, pour leur aide et leur soutien, ainsi que leur bonne humeur quotidienne.*

J'exprime enfin toute ma gratitude à ma famille et à mes amis, pour m'avoir soutenu tout au long de ce travail, s'être soucié de mon bien être et m'avoir appuyé dans mes convictions.

Table des matières

Liste de figures.....	I
Liste des tableaux.....	IV
Introduction générale.....	01

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Aspect généraux de l'électrodéposition	05
I.1.1. Electrodeposition d'un métal	05
I.1.2. Mécanismes de l'électrodéposition	08
I.1.2.1. Le transfert de masse	08
I.1.2.2. Le transfert d'électrons	08
I.1.2.3. L'incorporation	09
I.2. Electrodeposition des alliages	10
I.2.1. Co-déposition de métaux	10
I.2.2. Classification des systèmes de co-déposition	11
a) <i>Co-déposition régulière</i>	12
b) <i>Co-déposition irrégulière</i>	12
c) <i>Co-déposition à l'équilibre</i>	12
d) <i>Co-déposition anormale</i>	12
e) <i>Co-déposition induite</i>	12
I.3. Mécanisme de co-déposition des nanoparticules	12
I.4. Aspect cinétique d'électrodéposition	14
I.4.1. Réaction limitée par le transfert de charge	15
I.4.2. Influence du transport de masse	15
I.5. Interface électrode-électrolyte	16
I.6. Effet des particules céramiques sur l'électrodéposition des métaux et des alliages	18
I.7. Electrodeposition des alliages Ni-Co	18
I.7.1. Électrolytes utilisés	18
I.7.2. Mécanisme de l'électrocristallisation de l'alliage Ni-Co	19
I.7.3. Résistance à la corrosion	22

I.7.4. Structure cristalline de l'alliage Ni-Co	23
I.7.5. Taille des grains	25
I.7.6. Rôle de nanoparticules	26
I.8. Diagramme de phase de Ni-Co	32
I.9. Conclusion	33

Chapitre II : Technique expérimentale

II.1 Montage électrochimique	38
II.1.1. Substrat utilisé	38
II.1.2. Caractéristiques mécaniques du substrat	39
II.2. Plaque de Nickel	39
II.3. Particules solides utilisées	39
II.4. Procédure expérimentale	40
II.4.1. Préparation des échantillons	41
II.4.1.1. Polissage mécanique	41
II.4.1.2. Dégraissage électrolytique	41
II.4.1.3. Décapage chimique	41
II.4.1.4. Rinçage	41
II.5. Préparation des Bain d'électrodéposition	42
II.5.1. Bain d'électrodéposition de revêtement nickel-cobalt	43
II.5.2. Bain d'électrodéposition d'alliage nickel-cobalt-alumine	44
II.6. Caractérisation des dépôts	44
II.6.1. Test d'adhérence	44
II.7. L'épaisseur de dépôt	44
II.7.1. Méthode pondérale	45
II.8. Méthode d'analyse	45
II.8.1. Diffraction des rayons X	45
II.8.1. 1. Principe	45
a) Dispositif expérimental	46
II.8.1. 2. Détermination de la taille des cristallites (grains)	47
II.8.1. 3. Détermination des contraintes	47
II.8.1. 4. Coefficient de texture $T_C(hkl)$	47

II.9. Métallographie	48
II.9.1. Microscopie électronique à balayage	48
II.9.2. Analyseur par fluorescence X en dispersion d'énergie (EDS)	49
II.10. Essais (tests) de la corrosion	50
II.10.1. Méthode de la masse perdue	50
II.10.2. Techniques stationnaires	50
II.10.2.1. Méthode des droites de Tafel	50
II.10.2.2. Technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	53
(a) Transfert de charge	55
(b) Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie	56
(c) Etape d'adsorption	56
(d) Inhomogénéité de surface	57

Chapitre III : Résultats et discussion

1^{ère} Partie : Les dépôts nickel-cobalt

III.1. Caractérisation des dépôts obtenus	60
III.1.1. Mesure de l'adhérence de dépôt	60
III.1.2. Mesure de l'épaisseur de dépôt	60
III.2. Caractérisation morphologique et structurale des dépôts de Ni, Co et Ni-Co sur le substrat en acier	62
III.2.1. Morphologie par MEB et EDS des dépôts de Ni, Ni/Co et Co sur un substrat en acier	62
III.2.2. Analyse par EDS des dépôts de Ni, Co et Ni-Co sur un substrat d'acier	66
III.3.3. Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X	72
III.3.4. Taille des grains	75
III.3.5. Calcul de coefficient de texture	76
III.4. Essais de corrosion des dépôts Ni, Co et Ni-Co	78
III.4.1. Méthode de la masse perdue	78
III.4.2. Méthode d'analyse électrochimique	81

III.4.2.1.Polarisation potentiodynamique	81
III.5.Conclusion	85

2^{eme} Partie : Elaboration des dépôts nickel-cobalt-nanoparticules Al₂O₃

III.5. Caractérisation électrochimique des dépôts Ni-Co	86
III.6.Observations par microscope électronique à balayage (MEB)	86
III.7.Caractérisation structurale par DRX	93
III.8.Etude du comportement à la corrosion des revêtements	100
III.8.1. Méthode potentiodynamique	100
III.8.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique	102
III.9.Conclusion	105
Conclusion générale	110

Listes des figures

Chapitre I

Figure (I.1). Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.	5
Figure (I.2). Stades initiaux intervenant lors de l'électro-cristallisation.	9
Figure (I.3). Courbes de polarisation lors du dépôt d'un alliage composé de deux constituants M_1 et M_2 .	11
Figure (I.4). Représentation schématique des phénomènes d'adsorption importants	12
Figure (I.5). Etapes d'un processus électrochimique.	14
Figure (I.6). Profil de concentration au voisinage de la cathode en régime continu (en pointillé noir profil réel).	16
Figure (I.7). Structure de la double couche électrique. Interface métal solution	17
Figure (I.8). Compositions des alliages en fonction des concentrations de Co^{2+} dans les bains.	20
Figure (I.9). Morphologies par MEB des dépôts en alliage Ni – Co avec la teneur en Co en poids (a) 0 wt.%, (b) 7 wt.%, (c) 27 wt.%, (d) 49 wt.%, (e) 66 wt.%, (f) 81 wt.%.	21
Figure (I.10). Courbes de polarisation pour l'alliage Co-Ni.	22
Figure (I.11). Résistance à la corrosion de l'alliage Co-Ni testé dans 0.5 M NaCl.	23
Figure (I.12). Structures cristallines de l'alliage Co- Ni : a) Nickel (cfc) est construit dans le Cobalt (hcp) et b) Cobalt (cfc) est construit dans le Nickel (cfc).	24
Figure (I.13). Texture de l'alliage Co-Ni en fonction de la quantité de cobalt dans le film: a) 0 %, b) 7 %, c) 27 %, d) 49 %, e) 66 et f) 81 % en cobalt.	25
Figure (I.14). Variation de la granulométrie des revêtements Ni–Co en fonction de la teneur en cobalt.	26
Figure (I.15). Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'alliage Ni-W et Ni-W-TiN.	27
Figure (I.16). Les courbe des Nyquist obtenues pour l'alliage Ni-W et diverses quantités de TiN incorporées dans la matrice Ni-W.	27
Figure (I.17). Variation de la microdureté avec le pourcentage de poids du SiC nanoparticules codéposées dans les revêtements nano-composites.	28
Figure (I.18). Effet de la teneur en Al_2O_3 dans les revêtements sur la structure de phase	29

de Ni – Co/ Al₂O₃ composites préparés par méthode CC.

- Figure (I.19).** Effet de la teneur en Al₂O₃ dans les revêtements sur la structure de phase de Ni – Co/ Al₂O₃ revêtements composites préparés par électrodéposition de CRP. 29
- Figure (I.20).** Diagramme de Phase nickel-cobalt. 32

Chapitre II

- Figure (II.1).** Montage d'électrodéposition. 38
- Figure (II.2).** Réflexion sélective sur une famille de plans réticulaires (hkl). 46
- Figure (II.3).** Schéma de principe de la technique DRX. 46
- Figure (II.4).** Schéma d'un microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur de rayon X(EDS). 49
- Figure (II.5).** Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat. 51
- Figure (II.6).** Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel. 53
- Figure (II.7).** Représentation d'un cycle de Lissajous 54
- Figure (II.8).** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent 56
- Figure (II.9).** Diagramme de Nyquist pour une couche de diffusion d'épaisseur infinie 57
- Figure (II.10).** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent 57

Chapitre III

- Figure (III.1).** Evolution de l'épaisseur de revêtement Ni-Co en fonction du pourcentage de Co²⁺ dans le bain 62
- Figure (III.2).** Micrographies MEB du revêtement de Ni pur 63
- Figure (III.3).** Micrographie MEB du revêtement de Ni-34.32 wt % Co 63
- Figure (III.4).** Micrographie MEB du revêtement Ni-78.84 wt % Co 64
- Figure (III.5).** Micrographie MEB du revêtement Ni-87.38 wt % Co 65
- Figure (III.6).** Micrographie du revêtement de Ni-93.17 wt% Co 65
- Figure (III.7).** Microanalyse de dépôt de nickel pur 66

Figure (III.8). Microanalyse du dépôt (Ni-34.32 wt % Co)	67
Figure (III.9). Microanalyse du dépôt (Ni-78.84 wt% Co)	67
Figure (III.10). Microanalyse du dépôt (Ni-87.84wt% Co)	68
Figure (III.11). Microanalyse du dépôt Co pur	68
Figure (III.12). Composition des dépôts en fonction de Co^{+2} dans les bains	70
Figure (III.13). Diffractogramme des rayons X des dépôts composites Ni-Co avec leur contenu Cobalt de (a) 0wt.%, (b) 34.32wt.% , (c) 78.84wt.%, (d) 87.38wt.%, (e) 93.17wt.%	74
Figure (III.14). Variation de la granulométrie des revêtements Ni–Co en fonction de la teneur en cobalt	76
Figure (III.15). Variation de T_C (hkl) en fonction de la teneur en cobalt (wt%) dans le dépôt	77
Figure (III.16). Taux de corrosion des dépôts de Ni-Co avec différents contenus de cobalt	79
Figure (III.17). Courbe de polarisation de l'acier utilisé comme substrat	81
Figure (III.18). Courbe de polarisation potentiodynamique des dépôts Ni-Co en fonction de cobalt (wt %) contenu dans le dépôt.	82
Figure (III.19). Morphologie des dépôts Ni-Co électrodéposés à différentes concentrations d'alumine examinés par MEB (a) 0, (b) 5, (c)10, (d) 15 et (e) 20 g/l	86
Figure (III.20). Effet de la concentration des particules Al_2O_3 dans l'électrolyte sur le dépôt de ni-co- Al_2O_3	88
Figure (III.21). Spectres EDS des revêtements composites ni-co- Al_2O_3 pour différentes concentrations d' Al_2O_3 : (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15 et (e) 20g/l...	89
Figure (III.22). Effet de la concentration de nanoparticules Al_2O_3 sur la composition des revêtements	91
Figure (III.23). Diffractogramme des rayons X d' Al_2O_3	92
Figure (III.24). Spectres de diffraction des rayons X des revêtements Ni-Co	93
Figure(III.25). Spectres de diffraction des rayons X des revêtements Ni-Co/ Al_2O_3 .(a) Alumine, (b) Ni-34.32wt%.Co/5g/l - Al_2O_3 , (c) Ni-34.32wt%/10g/l - Al_2O_3 , (d) Ni-34.32wt%/15g/l - Al_2O_3 , (e) Ni-34.32wt%/20g/l- Al_2O_3	94
Figure (III.26). Variation de la taille des grains avec la concentration d' Al_2O_3 dans le bain.	98
Figure(III.27). Courbes de polarisation potentiodynamique des revêtements nano-	

composites Ni-Co/Al ₂ O ₃ en fonction de la concentration de particules d'alumine dans l'électrolyte	101
Figure (III.28). Diagrammes de Nyquist obtenus pour les dépôts Ni-Co-Al ₂ O ₃ , (5 g/l) ; b (10 g/l) ; c (15 g/l) d'Al ₂ O ₃ .	102
Figure (III.29). Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte	103

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau (I.1) : Conditions influençant les caractéristiques des revêtements	08
Tableau (I.2) : Composition chimique des différents électrolytes utilisés pour le dépôt de l'alliage Ni-Co	19
Tableau (I.3) : Propriétés et comportement de dépôt des revêtements Ni-Co déposés en utilisant différents électrolytes et conditions de dépôt	30

Chapitre II

Tableau(II.1) : composition chimique du substrat	39
Tableau (II.2) : caractéristiques mécaniques du substrat	39
Tableau (II.3) : Différentes propriétés d'Al ₂ O ₃	40
Tableau (II.4) :Compositions chimique du bain de dégraissage électrolytique et conditions opératoire	41
Tableau (II.5) :Composition chimique du bain électrolytique de revêtement Ni-Co	43
Tableau (II.6) : Composition chimique du bain électrolytique	44

Chapitre III

Tableau (III.1) : Evolution de l'épaisseur de revêtement Ni-Co en fonction de la concentration de Co ⁺²	61
Tableau (III.2) : Données obtenues à partir des mesures compositionnelles	69
Tableau (III.3) : Taille des grains de nickel-cobalt	75
Tableau(III.4) : Coefficient de texture (T _C) des alliages Ni-Co	77
Tableau (III.5) : Taux de corrosion des dépôts électrolytiques Ni/Co dans le milieu agressif 3,5% NaCl	79
Tableau (III.6) : Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni-Co	81
Tableau (III.7) : Composition chimique des revêtements composites de Ni-Co-Al ₂ O ₃ obtenu par EDS	90
Tableau (III.8) : Les orientations pour différentes concentrations d'Al ₂ O ₃	95
Tableau (III.9) : Evolution des paramètres structuraux de revêtement nano-composite Ni-Co/ Al ₂ O ₃ électrodéposé à différentes concentrations d'Al ₂ O ₃	97

Tableau (III.10) : Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni-34wt% Co/ Al ₂ O ₃	100
Tableau (III.11) : Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance dans une solution 3.5% Nacl pour le Ni-Co et Ni-Co-Al ₂ O ₃	103

Introduction
générale

Introduction générale

Dans les années récentes, l'étude des nanostructures magnétiques a connu un essor considérable. Ce regain de recherche dans ce domaine est motivé à la fois par un progrès fulgurant des techniques de dépôts et de caractérisation très sophistiquée et aussi par les propriétés physiques nouvelles de ces structures artificielles.

Les nanostructures à base d'alliages magnétiques Ni-Co ont reçu un intérêt grandissant dans divers domaines d'applications technologiques modernes, tel que dans les systèmes micro-électromécaniques (MEMS) et les dispositifs magnétiques de stockage de l'information (MRAM) [1], ils peuvent être appliqués également aux domaines de l'automobile, de l'aérospatiale et d'autres domaines industriels en raison de leur dureté élevée, de leur résistance à l'usure et de leur résistance à la corrosion. Ces alliages sont couramment préparés par des voies physiques telles que l'épitaxie par jet moléculaire, la pulvérisation cathodique et l'évaporation sous vide, nécessitant de se placer sous vide et à des températures élevées (≈ 500 à 1100°C). Il s'agit de méthodes reconnues et élégantes, qui demeurent toutefois souvent contraignantes et onéreuses. L'emploi de ces matériaux à l'échelle industrielle nécessite un procédé d'élaboration économiquement. De ce fait, il est important d'utiliser des techniques d'élaboration en solution à basse températures ($< 100^\circ\text{C}$). A ce jour, la déposition par voie électrochimique, présente l'avantage d'une grande souplesse, rapide et économique. C'est une voie qui a déjà produit avec succès des nanostructures magnétiques présentant des propriétés très intéressantes [2, 3].

La codéposition de l'alliage Ni-Co est dite anormale selon les critères de Brenner [4], où le métal le moins noble (Co) se dépose préalablement avant le métal le plus noble (Ni). C'est le cas, notamment du dépôt d'alliage binaire de métaux du groupe de fer. Cela est expliqué dans la littérature par le fait que la capacité d'adsorption de $\text{Co}(\text{OH})^+$ sur la surface de la cathode est supérieure à celle de $\text{Ni}(\text{OH})^+$. Cependant, le mécanisme n'est pas toujours bien compris vu la complexité du phénomène et le nombre des facteurs intervenant dans ce mécanisme.

Egalement, il est bien admis que les propriétés de l'alliage Ni-Co dépendent de sa composition et de sa structure; ces dernières sont intimement liées aux différents paramètres d'électrodéposition à savoir : le type d'électrolyte, la concentration de chaque ion métallique pris individuellement, le rapport des proportions d'ions métalliques, la concentration totale des ions dans le bain électrolytique, le pH du milieu, le potentiel ou le courant imposé, l'ajout d'additifs, l'agitation mécanique et la température, etc.

Dans la pratique moderne, lors de l'électrodéposition des métaux et alliages, il est bien connu que l'introduction de petites quantités des nanoparticules dans le bain d'électrodéposition conduit à des changements plus ou moins importants sur le dépôt élaboré. Les propriétés améliorées proviennent principalement de la présence de particules dispersées dans la matrice métallique, qui augmentent la micro-dureté et la résistance à la corrosion du revêtement, améliorent la croissance cristalline et modifient le potentiel de réduction des ions métalliques [5]. Il est connu que différentes nanoparticules sont ajoutées à des bains dits classiques pour l'électrodéposition des alliages Ni-Co. Parmi les différentes particules inertes, les particules d' Al_2O_3 qui ont de nombreuses propriétés supérieures telles qu'un prix bas, une bonne stabilité chimique, une micro-dureté élevée et une résistance à l'usure à haute température [6]. Par conséquent, Al_2O_3 fournit un matériau économique et puissant à utiliser comme deuxième phase pour renforcer les revêtements composites.

Beaucoup de recherches ont été consacrées à l'étude de l'influence de l'ajout de l'alumine dans les bains d'électrolyse lors de l'élaboration de l'alliage Co-Ni [7-9]. Ces travaux ont montré clairement que l'alumine influe directement sur les caractéristiques de dépôt; diminution de la taille des grains et de la rugosité des surfaces, amélioration de la dureté, augmentation de la résistance à la corrosion et aussi amélioration des propriétés magnétiques.

Notre principal objectif est d'une part optimiser le rapport cobalt –nickel dans le bain électrolytique afin d'améliorer les différentes propriétés des revêtements Ni-Co élaborés. D'autre part, l'étude de l'effet des particules solides (Al_2O_3) incorporés dans l'alliage Ni-Co- Al_2O_3 sur le comportement électrochimique.

Le manuscrit est structuré de la manière suivante :

Le premier chapitre présente quelques rappels, des définitions et des notions de base sur l'électrodéposition, la codéposition des métaux, la classification des systèmes de codéposition et une description des différents processus et paramètres pouvant avoir une influence sur les

dépôts. A la fin de ce chapitre, une partie bibliographique a été consacrée à la codéposition de l'alliage Ni-Co et en particulier à l'effet des nanoparticules sur les propriétés de ces derniers alliages.

Le deuxième chapitre est consacré aux différentes techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration de ces alliages ainsi que les techniques mises en œuvre pour leurs caractérisations électrochimiques, morphologiques et structurales.

Le troisième chapitre, une synthèse des couches sera élaborée ainsi que les différents résultats obtenus et leur interprétation seront présentés.

Enfin, cette thèse est parachevée par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] M. Duch, J. Esteve, E. Gomez, J. Electroanal. Chem, (149) 201, 2005.
- [2] Y. Messaoudi, N. Fenineche, A. Guittoum, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia, J. Mater Sci: Mater Electron, (24) 2962, 2013.
- [3] M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, F. Kadirgan, G. Schmerber, A. Dinia, Appl Surf Sci (258) 3907, 2012.
- [4] G. Qiao, T. Jing, N. Wang, Y. Gao, X. Zhao, J. Zhou, W. Wang, Electrochim Acta (51) 85 2005.
- [5] C.T.J. Low, R.G.A.Wills, F.C.Walsh, Surf. Coat. Technol. (201) 371, 2006.
- [6] G. Wu, N. Li, D. Zhou, K. Mitsuo, Surf. Coat. Technol. (176) 157, 2004.
- [7] L.M. Chang, M.Z. An, H.F. Guo, S.Y. Shi, Microstructure and properties of Ni-Co/nano- Al_2O_3 composite coatings by pulse reversal current electrodeposition, Applied Surface Science (253) 2132–2137, 2006.
- [8] B.R. Tian, Y.F. Cheng, Electrolytic deposition of Ni-Co- Al_2O_3 composite coating on pipe steel for corrosion/erosion resistance in oil sand slurry, Electrochimica Acta (53) 511–517, 2007.
- [9] TEBBAKH Salim, Effets de l'ajout de la saccharine sur les propriétés de nanostructures de Ni-Co obtenues par électrodéposition, thèse de doctorat, Université Sétif, 2016.

*Chapitre I : synthèse
bibliographique*

- [1] J-C. Puipe, Theory and Practice of Pulse Plating, American Electroplaters and Surface Finishers Society, (1986), 1-243.
- [2] P. Costa, Nanomatériaux -Structure et élaboration, Techniques de l'Ingénieur, M4026, (2001).
- [3] E. Chassaing, Alliages électrodéposés, Techniques de l'Ingénieur, M1620, (2006).
- [4] Aurélie Godon, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique. In : Université de la Rochelle, 2010.
- [5] Mentar Loubna, Effets des Additifs Organiques sur les Propriétés de Films Minces Granulaires de Co-Cu, thèse de doctorat Université Sétif, 2013.
- [6] J. Amblard, Electrocrystallisation « Aspects fondamentaux », Techniques de l'Ingénieur, D906, (1976).
- [7] T. Watanabe, Nano-plating Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure, Elsevier, p 697, (2004).
- [8] P. Costa, Nanomatériaux -Structure et élaboration, Techniques de l'Ingénieur, M 4026 ,(2001).
- [9] P. Benaben, F. Durut, Nickelage électrolytique Caractéristiques, Techniques de l'Ingénieur, M1610, (2003).
- [10] Milan Paunovic and Mordechai Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition. John Wiley & Sons: New York. 301 pages 45, (1998) .
- [11] C. Savall, A. Godon, J. Creus, X. Feugas Influence of deposition parameters on microstructure and contamination of electrodeposited nickel coatings from additive free sulphamate bath. Surface and Coatings Technology 206, 4394-4402, (2012).
- [12] Y.D. Gamburg, G. Zangari, Theory and Practice of Metal Electrodeposition, Springer, 2011.
- [13] A. Brenner, Electrodeposition of alloys: Principles and practice, Academic Press, 1963.
- [14] E. Chassaing, Alliages électrodéposés. Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux en milieu aqueux base documentaire : TIB359DUO (ref. article : m1620), (2006).
- [15] E. Gomez, A. Llorente, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 495, 19, (2000).
- [16] E. Gomez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 517, 63, (2001).
- [17] E. Gomez, A. Llorente, E. Vallés, Surf. Coat. Technol. 153, 261, (2002).
- [18] F. R. Bento, L. H. Mascaro, Surf. Coat. Technol. 201, 1752, (2006).
- [19] M. Gu, Electrochim. Acta. 52 4443, (2007).
- [20] M. Alper, H. Kockar, M. Safak, M. C. Baykul, J. Alloys. Compd. 453, 15, (2008).
- [21] E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 556 (2003) 137.

- [22] E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 568 (2004) 29.
- [23] C. Buelens, J.R. Roos, J. Appl. Electrochem. 13 (1983) 541.
- [24] Jean-Luc PONCHE, Méthodes d'analyse électrochimiques, Cours Electrochimie L3 'Version PDF, Strasbourg Cedex, 2013.
- [25] N. Kanani, Electroplating Basic Principles, Processes and Practrice , Elsevier 353 p, (2004).
- [26] C. P. Poole, Jr. Frank, J. Owens, Editors, *Introduction to Nanotechnology*, Wiley and Sons, Inc, Hoboken, New Jersey (2002) p. 78.
- [27] Yves Chauvin, Corrosion et dégradation des matériaux métalliques, Edition, Technique, Paris, 2009.
- [28] L. Shi, C.F. Sun, P. Gao, F. Zhou, W.M. Liu, Electrodeposition and characterization of Ni–Co–carbon nanotubes composite coatings, Surf. Coat. Technol. 200 (2006)4870–4875.
- [29] B. Ranjith, G. Paruthimal Kalaigan, Ni–Co–TiO₂ nanocomposite coating prepared by pulse and pulse reversal methods using acetate bath, Appl. Surf. Sci.257 (2010) 42–47.
- [30] Lei Shi, Chufeng Sun, Ping Gao, Feng Zhou, Weimin Liu, Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni–Co/SiC nanocomposite coating, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 3591–3599.
- [31] Babak Bakhit, Alireza Akbari, Effect of particle size and co-deposition technique on hardness and corrosion properties of Ni–Co/SiC composite coatings, Surf.Coat. Technol. 206 (2012) 4964–4975.
- [32] Babak Bakhit, Alireza Akbari, Farzad Nasirpouri, Mir Ghasem Hosseini, Corrosion resistance of Ni–Co alloy and Ni–Co/SiC nanocomposite coatings electrodeposited by sediment codeposition technique, Appl. Surf. Sci. 307 (2014)351–359.
- [33] B.R. Tian, Y.F. Cheng, Electrolytic deposition of Ni–Co–Al₂O₃ composite coating on pipe steel for corrosion/erosion resistance in oil sand slurry, Electrochim.Acta 53 (2007) 511–517
- [34] Geta Carac, Adriana Ispas, Effect of nano-Al₂O₃ particles and of the Co concentration on the corrosion behavior of electrodeposited Ni–Co alloys, J. Solid State Electrochem. 16 (2012) 3457–3465.
- [35] L.M. Chang, H.F. Guo, M.Z. An, Electrodeposition of Ni–Co/Al₂O₃ composite coating by pulse reverse method under ultrasonic condition, Mater. Lett. 62 (2008)3313–3315.
- [36] Gang Wu, Ning Li, Derui Zhou, Kurachi Mitsuo, Electrodeposited Co–Ni–Al₂O₃ composite coatings, Surf and Coat Tech 176 (2004) 157–164.

- [37] I. Kharmachi, L. Dhouibi¹, P. Berçot², M. Rezrazi, Co-deposition of Ni-Co alloys on carbon steel and corrosion resistance, *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (7) (2015) 1807-1812
- [38] N. V. Myung, and K. Nobe, Electrodeposited Iron Group Thin-Film Alloys, *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (3) C136-C144 (2001).
- [39] Fei Caia, Chuanhai Jiang, Peng Fu, Vincent Ji, Effects of Co contents on the microstructures and properties of electrodeposited Ni-Co-Al composite coatings, *Applied Surface Science* 324 (2015) 482–489.
- [40] Liping Wang, Yan Gao, Qunji Xue, Huiwen Liu, Tao Xu, Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits, *Applied Surface Science* 242 (2005) 326–332.
- [41] G. Qiao, T. Jing, N. Wang, Y. Gao, X. Zhao, J. Zhou, W. Wang, *Electrochim Acta* 51 (2005) 85.
- [42] N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2886.
- [43] S. Gadad, T. M. Harris, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3699.
- [44] S. Goldbach, R. de Kermadec, F. Lapique, *J. Appl Electrochem*, 30 (2000) 277.
- [45] A. Bai, C. Hu, *Electrochim Acta* 50 (2005) 1335.
- [46] Babak Bakhit, Alireza Akbari, Nanocrystalline Ni-Co alloy coatings: electrodeposition using horizontal electrodes and corrosion resistance, *J. Coat. Technol. Res.*, 10 (2) 285–295, 2013.
- [47] M. Hansen Editor, "*Constitution of Binary Alloys*", Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, USA (1958) p. 485.
- [48] C. P. Poole, Jr. Frank, J. Owens, Editors, *Introduction to Nanotechnology*, Wiley and Sons, Inc, Hoboken, New Jersey (2002) p. 78.
- [49] W. Schatt, H. Worch, Editors, *Werkstoffwissenschaft*, 8th edition, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Stuttgart (1996) p. 39.
- [50] K. Arunsunai Kumar, G. Paruthimal Kalaignan and V. S. Muralidhara, Enhanced corrosion resistance of Ni-W alloy with inclusion of TiN nanoparticles by electrodeposition method, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 2013 VOL 91 NO 4.
- [51] Yingwu Yao, Suwei Yao, Lu Zhang, Hongzhi Wang, Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC nanocomposite coatings, *Materials Letters* 61 (2007) 67–70.
- [52] Srivastava, M, Selvi, VE, Grips, VKW, Rajam, KS, "Corrosion Resistance and Microstructure of Electrodeposited Nickel-Cobalt Alloy Coatings." *Surf. Coat. Technol.*, 201 3051–3060 (2006).

- [53] Chang, LM, An, MZ, Shi, SY, “Corrosion Behavior of Electrodeposited Ni–Co Alloy Coatings Under the Presence of NaCl Deposit at 800_C.” *Mater. Chem. Phys.*, 94 125–130 (2005)
- [54] Gomez, E, Pane, S, Alcobe, X, Valles, E, “Influence of a Cationic Surfactant in the Properties of Cobalt–Nickel Electrodeposits.” *Electrochim. Acta*, 51, 5703–5709 (2006)
- [55] Gomez, E, Ramirez, J, Valles, E, “Electrodeposition of Co–Ni Alloys.” *J. Appl. Electrochem.*, 28 71–79 (1998)
- [56] Correia, AN, Machado, SAS, “Electrodeposition and Characterisation of Thin Layers of Ni–Co Alloys Obtained from Dilute Chloride Baths.” *Electrochim. Acta*, 45 1733–1740 (2000)
- [57] Srivastava, M, William Grips, VK, Rajam, KS, “Influence of Cobalt on Manganese Incorporation in Ni–Co Coatings.” *J. Appl. Electrochem.*, 4 (4) 777–782 (2010).
- [58] Yang, X, Li, Q, Zhang, S, Gao, H, Luo, F, Dai, Y, “Electrochemical Corrosion Behaviors and Corrosion Protection Properties of Ni–Co Alloy Coating Prepared on Sintered NdFeB Permanent Magnet.” *J. Solid State Electrochem.*, 14 1601–1608 (2010).
- [59] Tury, B, Lakatos-Varsanyi, M, Roy, S, “Ni–Co Alloys Plated by Pulse Currents.” *Surf. Coat. Technol.*, 200 6713–6717 (2006).
- [60] Tury. B, Radnoczi. GZ, Radnoczi. G, Varsanyi. ML, “Microstructure Properties of Pulse Plated Ni–Co Alloy.” *Surf. Coat. Technol.*, 202 331–335 (2007).
- [61] Kamel, MM, “Anomalous Codeposition of Co–Ni: Alloys from Gluconate Baths.” *J. Appl. Electrochem.*, 37 483–489 (2007).
- [62] ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams, Vol. 3, ASM International, Materials Park, OH, 1991

Ce premier chapitre a pour objet de définir quelques notions concernant le mécanisme de l'électrodéposition, la classification des systèmes de codéposition, le modèle de Helmholtz simulant les phénomènes incidents à l'interface électrode-électrolyte et enfin une étude bibliographique détaillée sur l'électrodéposition des alliages magnétiques Ni-Co. De cette synthèse se dessinera un plan de travail consistant à développer une bonne maîtrise de l'élaboration de ces alliages en association avec un large panel de techniques de caractérisation.

I.1. Aspect généraux de l'électrodéposition

I.1.1. Electrodeposition d'un métal

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

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

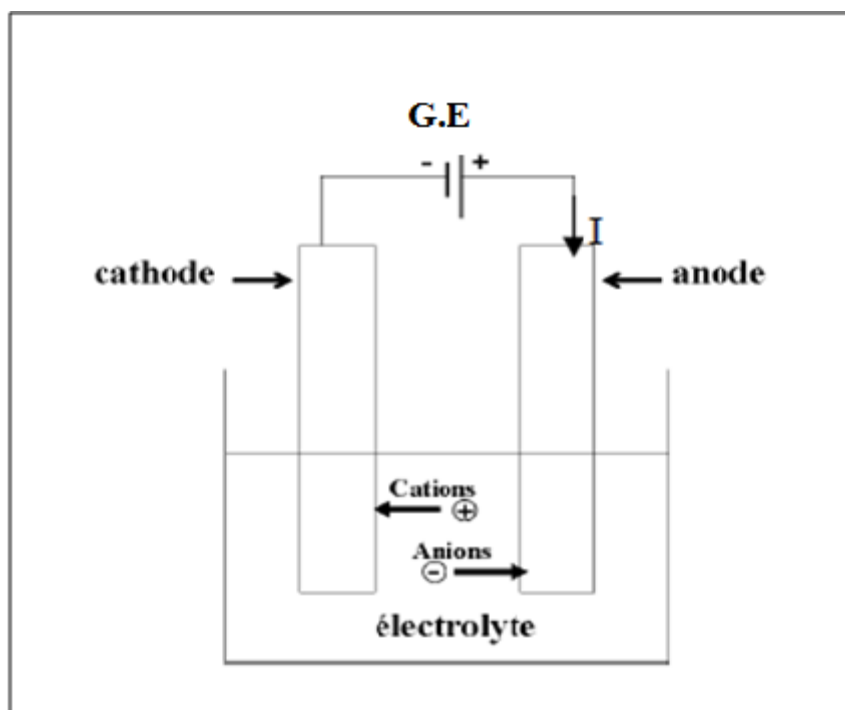
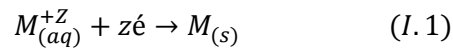


Figure (I.1). Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.

A l'électrode de travail (cathode) se produit la réduction de l'ion métallique suivant la demi-réaction :



Pour que cette réaction de réduction soit active, le potentiel de l'électrode de travail est abaissé dans quelques par rapport à sa valeur d'équilibre. La surtension (η) correspond à la différence entre le potentiel appliqué E à l'électrode et son potentiel d'équilibre E_{eq} . Elle dépend de différents facteurs tels que la nature de l'électrolyte, la densité de courant cathodique et le métal déposé [1-5].

La vitesse de formation du dépôt dépend directement de la densité de courant qui traverse la cellule qui est fonction de la surtension. Le temps, nécessaire à l'élaboration du revêtement est calculé à l'aide de la loi de Faraday, en supposant un rendement faradique de 100%, les réactions parasites sont alors négligées. La relation utilisée est alors :

$$Q = n_e \times F = I \times t \quad (I.2)$$

$$n_{\text{métal déposé}} = \frac{n_e}{Z} = \frac{Q}{Z \cdot F} = \frac{I \cdot t}{ZF} \quad (I.3)$$

Q : Quantité d'électricité (C).

I : Courant imposé(A).

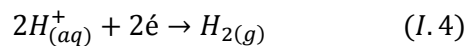
t : Temps de dépôt(s).

F : Constante de Faraday (96485 C. mol⁻¹).

Z : Nombre d'électrons échangés.

n_e : Nombre de moles d'électrons échangés.

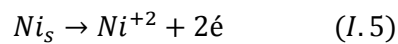
L'électrodéposition est souvent accompagnée par la réduction des protons, selon la réaction :



C'est le cas par exemple pour le zinc, le cuivre, le nickel, ... Ce phénomène implique qu'une partie du courant appliqué est consommée par cette réaction. Les conséquences de ce dégagement de dihydrogène sont la formation de piqûres dans le revêtement, une diminution du rendement cathodique, une augmentation du pH pouvant engendrer la précipitation d'hydroxydes métalliques, une fragilisation du revêtement, un changement des propriétés

mécaniques, ... [6,7]. En général, il est préférable de se placer à des surtensions suffisamment faibles afin de limiter l'influence de cette réaction.

Sur la contre-électrode (anode), une réaction d'oxydation a lieu, par exemple l'oxydation de l'eau, une autre réaction suivant le milieu ou l'oxydation du métal constituant la contre-électrode. Dans le cas d'une contre-électrode en nickel, l'oxydation de cette dernière conduit à la libération d'ions métalliques (relation I.5) en solution permettant ainsi d'éviter l'appauvrissement de la solution en cations métalliques au cours du temps :



Différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques de dépôts. Ces paramètres sont généralement classés suivant deux catégories : les conditions initiales qui sont imposées par l'expérimentateur et les conditions dites temporelles qui dépendent de l'évolution du système, tableau (I.1).

Le rôle de ces paramètres est complexe et dépend du système considéré. La densité de courant affecte fortement la structure et la morphologie des films électro-déposés. En jouant sur la vitesse de dépôt, la taille et la distribution des cristallites peuvent être modifiées [8]. La pureté des sels utilisés pour la fabrication du bain d'électrolyte, la pureté de la contre-électrode (montage utilisant une anode soluble), une mauvaise préparation du substrat, ou une dégradation du bain d'électrolyse [9] sont susceptibles d'introduire des impuretés au sein du film électro-déposé. Ces impuretés (métalliques et organiques [9]) sont à l'origine de la fragilisation du dépôt, du changement des propriétés mécaniques, de formation de taches en surface, ...

Tableau I.1 : Conditions influençant les caractéristiques des revêtements.

Conditions initiales	Conditions temporelles
-nature du substrat -préparation du substrat -type d'anode -électrolyte (concentration, pH, additifs, pureté des sels, ...) -paramètres électriques - distance entre cathode et anode - agitation - température du bain - autres conditions	- électrolyte (concentration, pH, ...) - évolution de la surface - paramètres électriques - réactions parasites - autres conditions

I.1.2. Mécanismes de l'électrodéposition

Généralement, le processus d'électrodéposition des métaux fait intervenir trois étapes principales [10] qui sont aussi illustrées sur la figure (I.2).

I.1.2.1. Transfert de masse : Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la solution jusqu'à l'interface métal-solution.

Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène :

- la migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode ;
- la diffusion liée au mouvement d'espèces due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution, tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode.
- la convection de la solution (agitation mécanique...)

I.1.2.2. Transfert d'électrons : A la surface de la cathode, les ions métalliques hydratés entrent dans la couche de diffusion. Les molécules d'eau des ions hydratés sont alignées sous l'action d'un faible champ électrique présent dans cette couche de diffusion. Ensuite, les ions métalliques pénètrent dans la double couche électrochimique dans laquelle, en raison de la

présence d'un champ plus élevé, les ions perdent leurs couches hydratées. Les ions individuels sont ensuite réduits et adsorbés à la surface de la cathode (formation des adatoms).

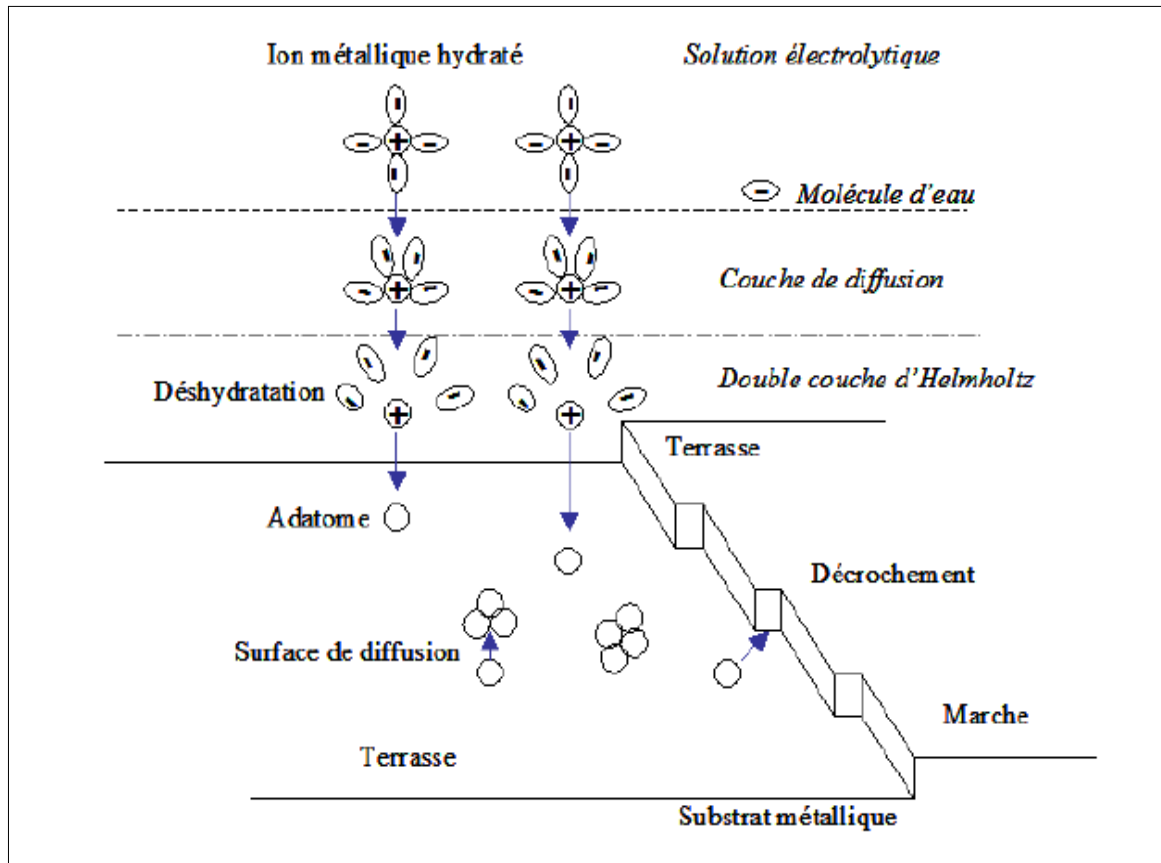


Figure (I.2). Stades initiaux intervenant lors de l'électro-cristallisation [7].

I.1.2.3. Incorporation : Les adatoms s'incorporent au réseau cristallin en cours de formation par les processus de germination / croissance et coalescence. La compétition entre ces processus est le facteur déterminant la morphologie et la microstructure des alliages électrodéposés.

Ces différents mécanismes étant contrôlés par les conditions d'élaboration (pH, température, régime de courant), cela justifie que les paramètres microstructuraux (tels que la taille de grains et la texture cristallographique) et morphologiques sont modifiés par les variations de ces conditions. Comme cela a été montré dans les travaux antérieurs, l'affinement de la taille de grains et le changement de la texture cristallographique sont dépendants des paramètres du régime de courant appliqué [11].

I.2. Electrodéposition des alliages

Un grand nombre de combinaisons d'alliages possibles existe dans divers domaines d'application tels que la protection contre la corrosion (Zn-Cd, Zn-Sn, Cd-Sn, Cr-Ni, Cr-Re, Zn-Ni), la résistance à haute température (Cr-Mn, Cr-W, Cr-Mo, W-Fe), l'électronique (Ni-Co, Ni-Fe, Ni-Fe-Co, Co-W, Co-Pt, Fe-Pt), la résistance mécanique (Ni-C, Ni-S, ...) [12].

I.2.1. Codéposition de métaux

Pour que deux ou plusieurs éléments soient réduits simultanément à la cathode, il est nécessaire qu'ils se trouvent sous des formes ioniques telles qu'ils aient un même potentiel de dépôt lors de l'électrolyse. Ce potentiel dépend du potentiel d'oxydoréduction des éléments. La valeur des potentiels standards d'oxydoréduction des ions simple prise dans les conditions standards, E^0 , donne une indication sur la facilité de la codéposition de ces éléments, les métaux, dont les potentiels d'équilibres, sont proches, seront codéposés plus facilement que ceux dont les potentiels sont éloignés. Pour rapprocher les potentiels, diverses solutions peuvent être envisagées, telles que l'utilisation d'agents complexant ou d'additifs pour minimiser le pouvoir oxydant de l'un des couples métalliques considérés ce qui permet le rapprochement des potentiels d'équilibre des métaux à déposer [13], en favorisant ainsi la codéposition de l'alliage désiré.

La figure (I.3) schématise le processus de codéposition de deux métaux, M_1 et M_2 , ces derniers pourront être codéposés s'il existe un potentiel E où les intensités partielles de chacun des deux métaux, i_1 et i_2 , ne sont pas nulles.

Si les deux métaux, M_1 et M_2 , ne forment pas de composés, ni de solutions solides entre eux ou avec le métal qui constitue la cathode, on peut écrire [12, 14]:

$$E_d^{alliage} = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln[M_1^{n+}] + \eta_1 = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln[M_2^{n+}] + \eta_2 \quad (I.6)$$

$$E_{eq}^1(I=0) + \eta_1 = E_{eq}^2(I=0) + \eta_2 \quad (I.7)$$

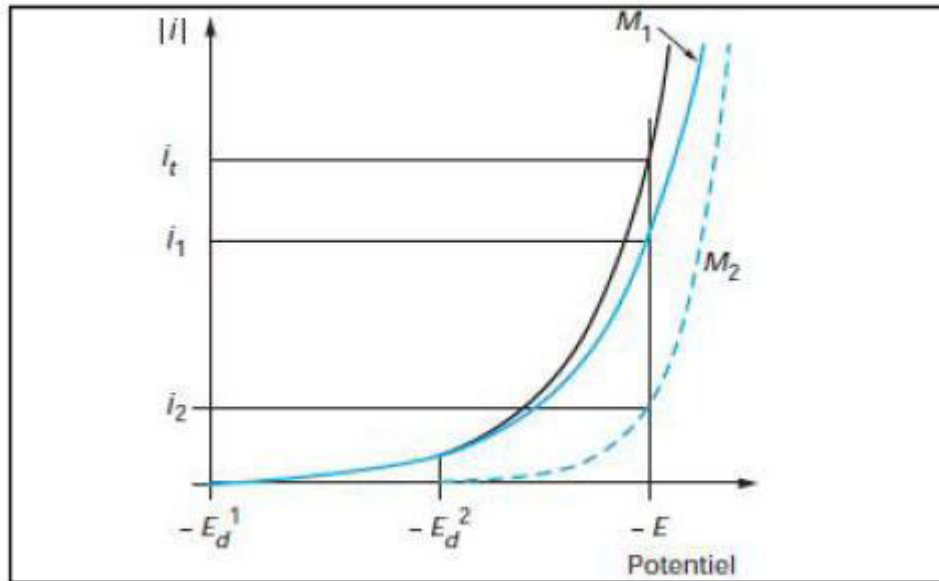


Figure (L.3). Représentation de la codéposition de deux métaux M_1 et M_2 à partir des courbes de polarisation cathodique à une densité de courant j_t et un potentiel E [14].

(E_d^1 : potentiel du métal M_1 , E_d^2 : potentiel du métal M_2)

Dans la zone de potentiels entre E_{d1} ($I=0$) et E_{d2} ($I=0$), seul le métal M_1 se dépose. La formation du codépôt apparait lorsque le potentiel est inférieur à E_{d2} ($I=0$), potentiel de décharge du constituant le plus noble. Au potentiel E , il passe un courant total $i_t = i_1 + i_2$. La vitesse de décharge individuelle correspond aux courants i_1 et i_2 . La fraction du courant $\frac{i_1}{i_1 + i_2}$ sert à déposer l'élément M_1 et la fraction du courant $\frac{i_2}{i_1 + i_2}$ sert à déposer l'élément M_2 .

I.2.2. Classification des systèmes de codéposition

Une première classification des systèmes de codéposition, basée sur des concepts thermodynamiques, a été proposée par Brenner [13], selon laquelle cinq groupes peuvent être distingués par rapport aux potentiels standards des métaux participants au processus de codéposition. Dans les systèmes normaux, le métal thermodynamiquement plus noble est déposé préférentiellement. La proportion des métaux dans la plupart des alliages classés dans ce système est prévue par les valeurs des potentiels réversibles de ces métaux. Trois catégories sont classées dans ce système :

- ***Co-déposition régulière***

La codéposition régulière des métaux se produit le plus souvent dans les bains contenant des sels simples lorsque les potentiels de dépôts sont éloignés l'un de l'autre, et plus particulièrement les bains contenant des agents complexant [15-17]. Pour des bains électrolytiques contenant des sels de métaux ayant des potentiels d'équilibre éloignés, la codéposition régulière est également possible [18-20].

- ***Co-déposition irrégulière***

Contrairement au phénomène de la codéposition régulière, la codéposition irrégulière est observée lors de l'utilisation des bains électrolytiques contenant des couples métalliques dont les potentiels thermodynamiques sont très rapprochés. Les métaux au cours de leur réduction forment des composés intermédiaires ou solutions solides. Dans ce cas, les facteurs cinétiques et thermodynamiques jouent un rôle important dans la détermination de la composition de l'alliage.

- ***Co-déposition à l'équilibre***

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

- ***Co-déposition anormale***

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

- ***Co-déposition induite***

Certains métaux ne peuvent se déposer qu'en présence d'autres éléments, à titre d'exemple le molybdène ou le tungstène qui peuvent se déposer facilement en présence d'un métal du groupe de fer, le cobalt ou le nickel [21,22]. Dans ce type de codéposition, on peut obtenir un dépôt préférentiel de l'élément, et l'alliage obtenu est plus noble que les éléments provoquant la codéposition.

I.3. Mécanisme de codéposition des nanoparticules

Les mécanismes possibles de codéposition de particules inertes ou les nanoparticules et leur inclusion dans la matrice métallique, mentionnés dans la littérature [23], sont :

1. Les particules pouvant être transférées à la cathode par une action électro-phorétique et incorporées dans la matrice pendant l'électrodéposition d'un métal.

2. Les particules pouvant être jetées vers la cathode par l'agitation de bain et sont incorporées dans la matrice métallique déposée (un piège mécanique).
3. Les particules pouvant être attachées à la cathode par des forces d'attraction de type *Van der Waals*.

Tous ces mécanismes jouent un rôle important dans le processus de codéposition. La codéposition dépend de plusieurs facteurs, comme le pH, la température, la densité du courant, le type de particules utilisées, la taille de particule, la concentration du métal à déposer et la possibilité d'ajout d'additifs. Il semble que deux types de processus d'adsorption sont impliqués dans le mécanisme de codéposition : (a) l'adsorption des cations de métalliques, sur la surface, de particules inertes, imposant une charge superficielle positive sur elles et causant la formation d'un nuage ionique autour d'elles et (b) l'adsorption de telles structures complexes sur la surface d'électrode. On montre un schéma de ces deux types d'adsorption dans la figure (I.4).[23]

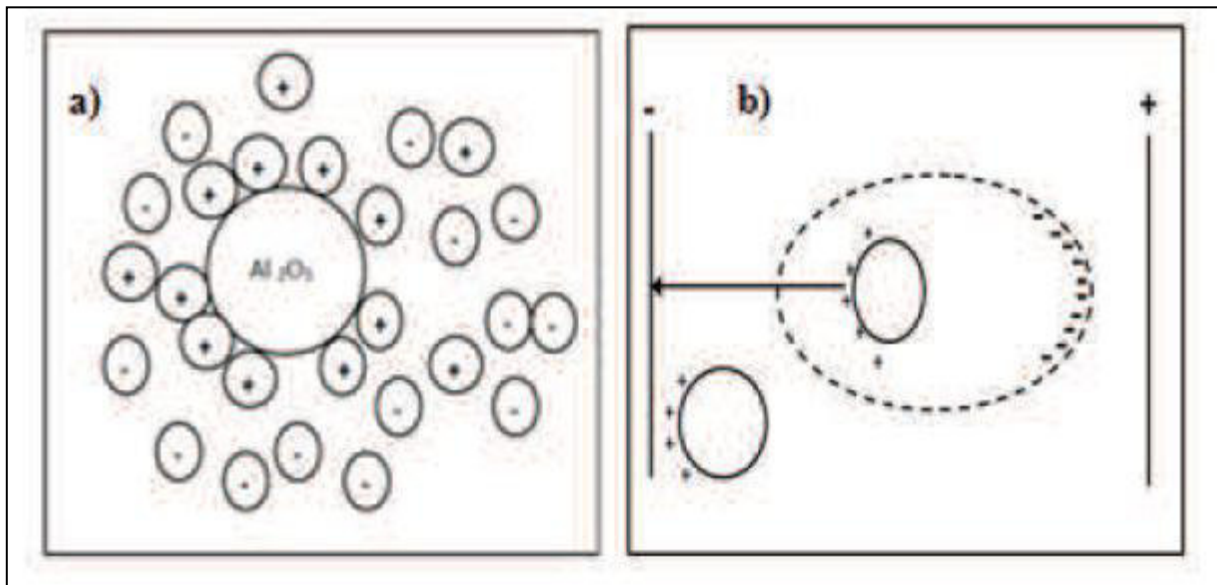


Figure (I.4). Représentation schématique des phénomènes d'adsorption importants :
a) Codéposition sur une particule inerte Al_2O_3 b) et sur une surface de cathode [23].

I.4. Aspect cinétique d'électrodéposition

Le paramètre mesurable qui détermine la vitesse d'électrodéposition est la densité de courant cathodique. La relation qui lie la densité de courant au potentiel de l'électrode permet d'obtenir des informations sur les mécanismes réactionnels. Chacune des étapes du processus d'électrodéposition possède sa propre cinétique et suivant le système considéré peut devenir limitant. Le ralentissement de la cinétique d'une réaction électrochimique se traduit par la présence d'une surtension, qui est d'autant plus grande que la cinétique est ralentie. La surtension totale peut être considérée comme la somme des surtensions associées à chaque étape de la réaction d'électrodéposition, c'est à dire :

- La surtension de réaction (lorsque les réactions chimiques sont impliquées dans le processus global).
- La surtension de transfert de charge (transfert des porteurs de charge à travers la double couche).
- La surtension de cristallisation (processus lié à l'incorporation de l'adatome au réseau cristallin).
- La surtension de diffusion (traduit le transport de l'ion métallique du centre de la solution à l'électrode).

Mais ces différentes contributions ne sont pas mesurables, et seule la surtension totale est accessible expérimentalement.

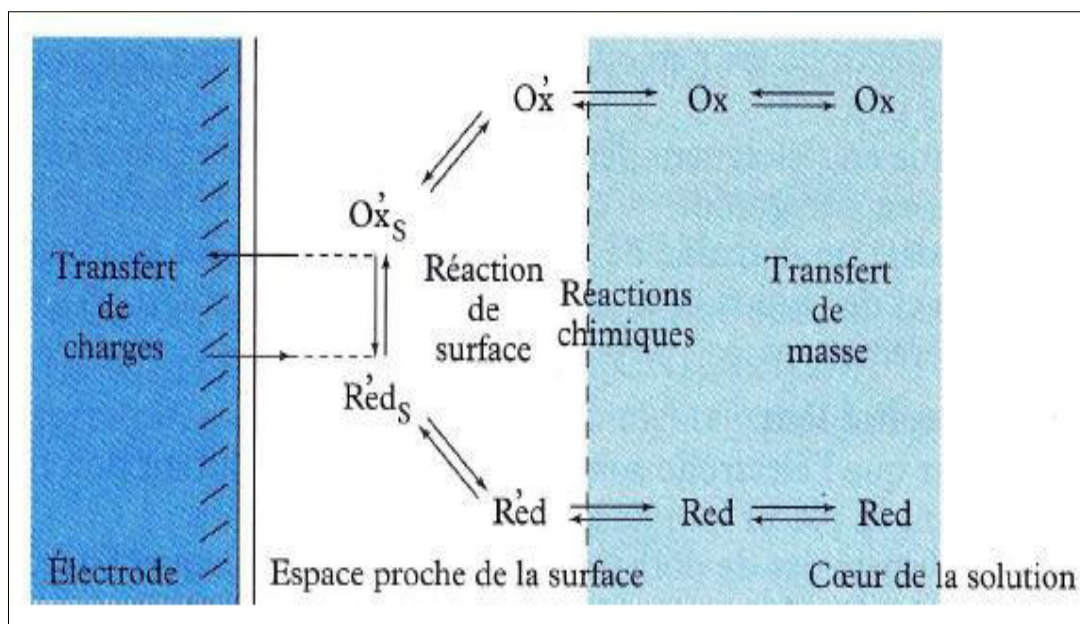


Figure (I.5). Etapes d'un processus électrochimique [24].

I.4.1. Réaction limitée par le transfert de charge

Dans le cas où la réaction de réduction des ions métalliques est limitée par le transfert de charge, le phénomène peut être décrit par l'équation de Butler-Volmer qui donne une relation entre le potentiel et la densité de courant [14].

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha \times Z \times F}{R \times T}\right) \times \eta - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \times Z \times F}{R \times T}\right) \times \eta \right\} \quad (I.8)$$

E_{eq} : Potentiel à l'équilibre. Pour les réactions de dépôt électrolytique, le terme correspondant à la partie anodique est souvent négligé et l'équation devient alors [14]:

j : Densité de courant.	T : Température
j_0 : Densité de courant d'échange.	R : Constante des gaz parfait
α : Coefficient de transfert de charge	η : Surtension ($\eta = E - E_{eq}$)
z : Nombre d'électrons échangés	F : Constante de Faraday

$$j = -j_0 \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \times Z \times F}{R \times T}\right) \times \eta \quad (I.9.)$$

Cette relation prévoit donc que la densité de courant de réduction augmente en valeur absolue avec la surtension cathodique lorsque l'étape cinétiquement limitant est l'étape de transfert de charge.

I.4.2. Influence du transport de masse

Le transport de masse vers l'électrode joue un rôle essentiel dans le processus de dépôt, puisque le réactif présent à l'interface métal/électrolyte est continuellement consommé par la réaction de réduction de l'espèce métallique. Ce transport de matière s'effectue par migration, convection et diffusion [6,25]. La couche de diffusion δ correspond à une zone de l'interface entre l'électrode et la solution au sein de laquelle le transfert de masse par convection peut-être négligé.

Dans le cas où un électrolyte support transporte la majeure partie du courant ionique, le transport du réactif dans cette couche se fait majoritairement par diffusion. L'épaisseur de la couche de diffusion (comprise entre 0,1 mm et 1 μ m) dépend de divers paramètres tels que la convection, la viscosité de la solution et le coefficient de diffusion des cations dans la solution

[15,34]. La figure (I.6) montre le profil de concentration en cations métalliques au voisinage de l'électrode de travail dans le cas d'un dépôt en régime continu [1,6, 25].

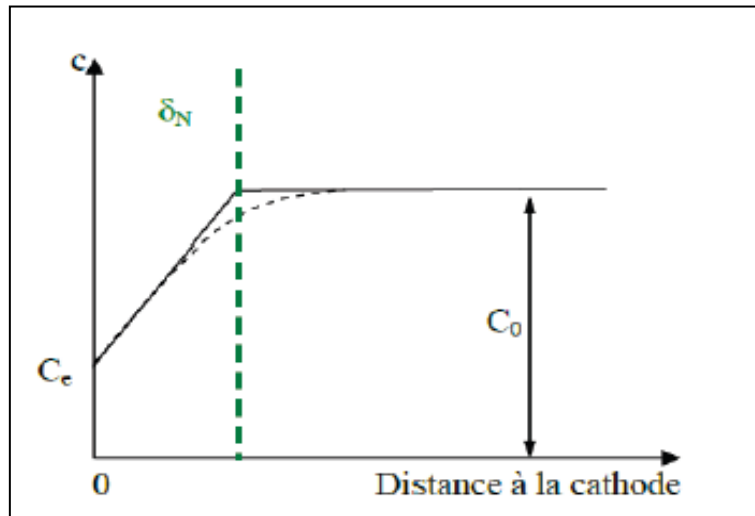


Figure (I.6). Profil de concentration au voisinage de la cathode en régime continu (en pointillé noir profil réel).

δ_N : Epaisseur de la couche de diffusion de Nernst.

C_0 : Concentration au sein de la solution.

C : Concentration.

C_e : Concentration au niveau de l'électrode.

La diminution de la concentration en espèce métallique à la surface de l'électrode a pour conséquence de limiter le transfert des cations métalliques et donc de diminuer la densité de courant. L'équation de Butler-Volmer devient alors :

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha \times Z \times F}{R \times T}\right) \times \eta - \frac{C_e}{C_0} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \times Z \times F}{R \times T}\right) \times \eta \right\} \quad (I.10)$$

I.5. Interface électrode-électrolyte

Les réactions électrochimiques sont les phénomènes qui ont lieu à l'interface de deux systèmes conducteurs (électronique et ionique) lors du transfert de charge composé d'un ou de plusieurs électrons. Ces transferts de charges s'accompagnent de modification des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction) et donc de leur nature physico-chimique (dépôt métallique, évolution de gaz, formation d'espèces radicalaires, réactions chimiques couplées...). La réaction électrochimique agit en tant que commutateur entre les deux types de conductivité et permet à un courant électrique de passer à l'interface. En l'absence d'une

réaction électrochimique, l'interface bloque le transport de charge, se comportant comme un condensateur qui peut être chargé ou déchargé [26].

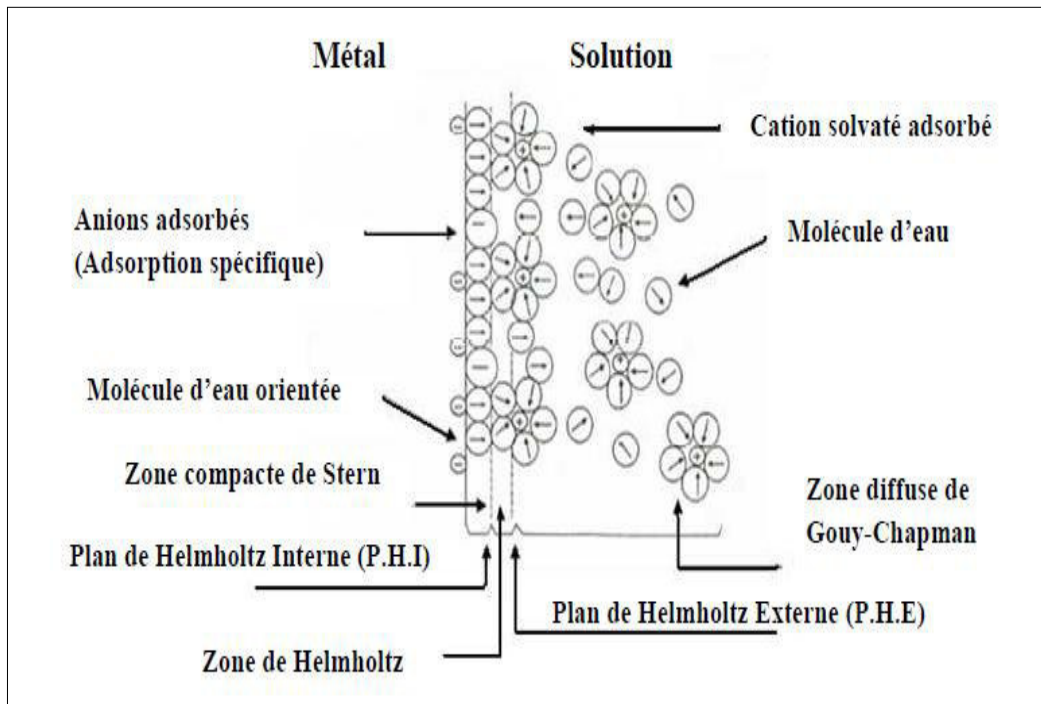


Figure (I.7). Structure de la double couche électrique. Interface métal-solution [27].

L'interface électrode -électrolyte est donc le cœur de l'électrochimie. C'est l'endroit où le transfert de charge a lieu, où les gradients de potentiel et de concentration constituent la force d'entraînement à des réactions électrochimiques. L'approche classique de Helmholtz (1874) décrit la double couche électrique d'une interface métal-électrolyte comme un condensateur plat de dimensions moléculaires Figure (I.7). Le premier plan est la surface de métal avec sa charge excessive, les autres plans sont constitués par les ions solvatés à l'approche la plus étroite. Les ions solvatés qui forment le plan externe de Helmholtz (OHP) et qui sont retenus par les forces purement électrostatiques sont principalement des cations solvatés. Cependant le plan interne de Helmholtz (IHP) est déterminé par les anions spécifiquement adsorbés. La double couche électrochimique est caractérisée par sa grande capacité qui s'étend entre 20 et 50 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$.

I.6. Effet des particules céramiques sur l'électrodéposition des métaux et des alliages

En pratique, lors de l'électrodéposition de métaux et d'alliages, il est bien connu que l'introduction des quantités de particules céramiques dans le bain d'électrolyse conduit à des changements plus ou moins importants sur le dépôt élaboré. Durant les travaux de développement d'un matériau magnétique performant, de nombreuses études ont été réalisées sur l'influence de certaines particules tels que : les nanotubes de carbone (CNT) [28], TiO₂ [29], SiC [30-32], Al₂O₃ [33-35], qui pourraient considérablement améliorer les propriétés de la couche composite renforcée de Ni-Co.

I.7. Electrodeposition des alliages Ni-Co

I.7.1. Electrolytes utilisés

Les types d'électrolytes et les particules utilisés pour la préparation de l'alliage Ni-Co par voie électrochimique ont fait l'objet de plusieurs recherches. Le tableau (I.2) rassemble les sels porteurs, les agents tampons et les particules céramiques les plus mentionnés dans la littérature [29, 33, 36-39].

Tableau (I.2). Composition chimique des différents électrolytes utilisés pour le dépôt de l'alliage Ni-Co [39, 33, 36-39].

	Bain citrate (mol/l)	Bain sulfamate (mol/l)	Bain acétate (mol/l)	Bain sulfate (mol/l)	Bain chlorure (mol/l)	Bain Watt (mol/l)
Ni-sulfamate		0.93-1.1				
Co-sulfamate		0.62-0.93				
CH ₃ NO		20				
Al ₂ O ₃	0.26-0.8	0.26-1.86				
Ni-acétate			0.7			
Co- acétate			0.07			
H ₃ BO ₃			0.46	0.5	0.4	0.4
NiCl ₂ .6H ₂ O	0.25		0.19			0.16
TiO ₂			0.025-0.1			
NiSO ₄ .6H ₂ O				0.022-1.14		0.91
CoSO ₄ .7H ₂ O	0.21					0.0180.14
C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄				0.016		0.0007
saccharine				0.022	0.0075	
CoSO ₄ .6H ₂ O						
NiSO ₄ .7H ₂ O	1.06					
Citrate	0.26					
NiCl ₂					0.05-0.2	
CoCl ₂					0.01-0.16	

I.6.2. Mécanisme de l'électrocristallisation de l'alliage Ni-Co

Wang et al. [40] ont montré que la teneur en Co dans le film Ni-Co augmente avec l'augmentation du Co dans la solution comme l'indique la figure (I.8), et le pourcentage du cobalt dans le film est plus élevé que le pourcentage du Co dans l'électrolyte. Cela indique que la codéposition de l'alliage Ni-Co est de type anormale [40,41], où le métal le moins noble (Co) se dépose préalablement [42-44]. C'est le cas, notamment du dépôt d'alliage binaire de métaux du groupe de fer.

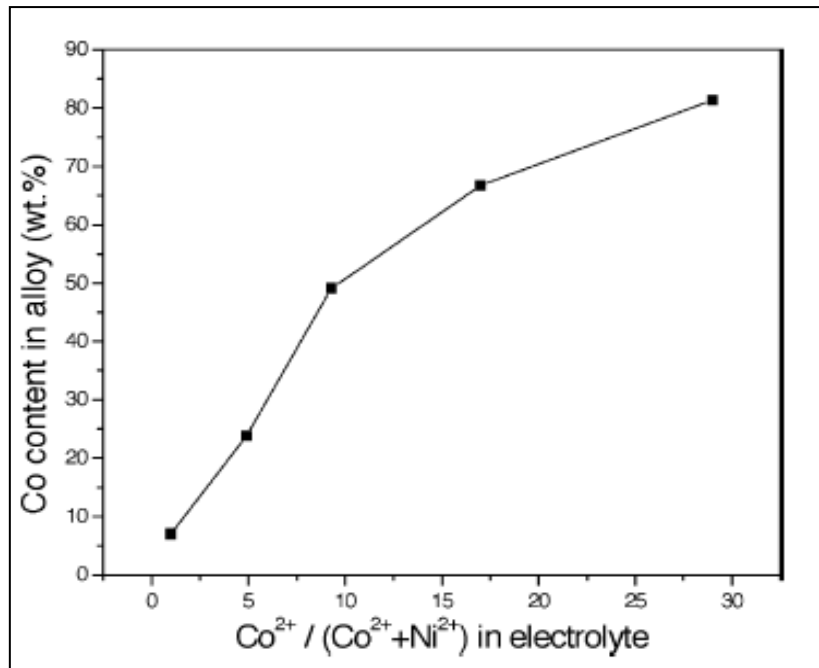
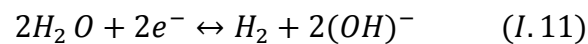
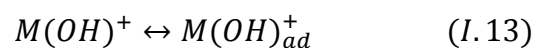
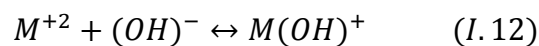


Figure (I.8). Compositions des alliages en fonction des concentrations de Co^{2+} dans les bains [40]

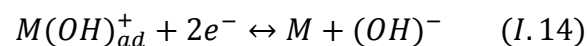
Selon Bai et al. [45], la capacité d'adsorption de Co(OH)^+ sur la surface de la cathode est supérieure à celle de Ni(OH)^+ et par conséquent la réduction du cobalt est favorisée, ce qui explique le phénomène de la codéposition anormale de l'alliage Co-Ni. Il est bien connu que le pourcentage du Co dans l'alliage Co-Ni a une influence significative sur la résistance à la corrosion, la morphologie, la structure de phase et les propriétés magnétiques. En général, le mécanisme proposé pour ce comportement d'électrodéposition est basé sur la formation et l'adsorption des ions des métaux sur le substrat qui peut être exprimé comme suit [45] :



A la cathode :

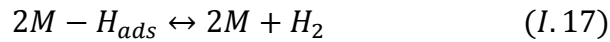
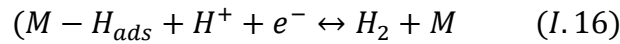
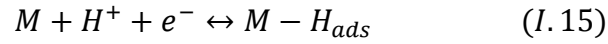


Par la force électrostatique à la cathode :



Le renouvellement de OH^- dans l'équation (I.14) favorise la formation et l'adsorption de $\text{M}(\text{OH})^+$.

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



Où M représente les atomes de Co et de Ni.

Wang et al. [40] ont signalé que les morphologies de surface de l'alliage Ni-Co change en morphologie pyramidale, à sphérique, à ramifiée avec l'augmentation de la concentration de Co^{2+} dans le bain comme le présente la figure (I.9).

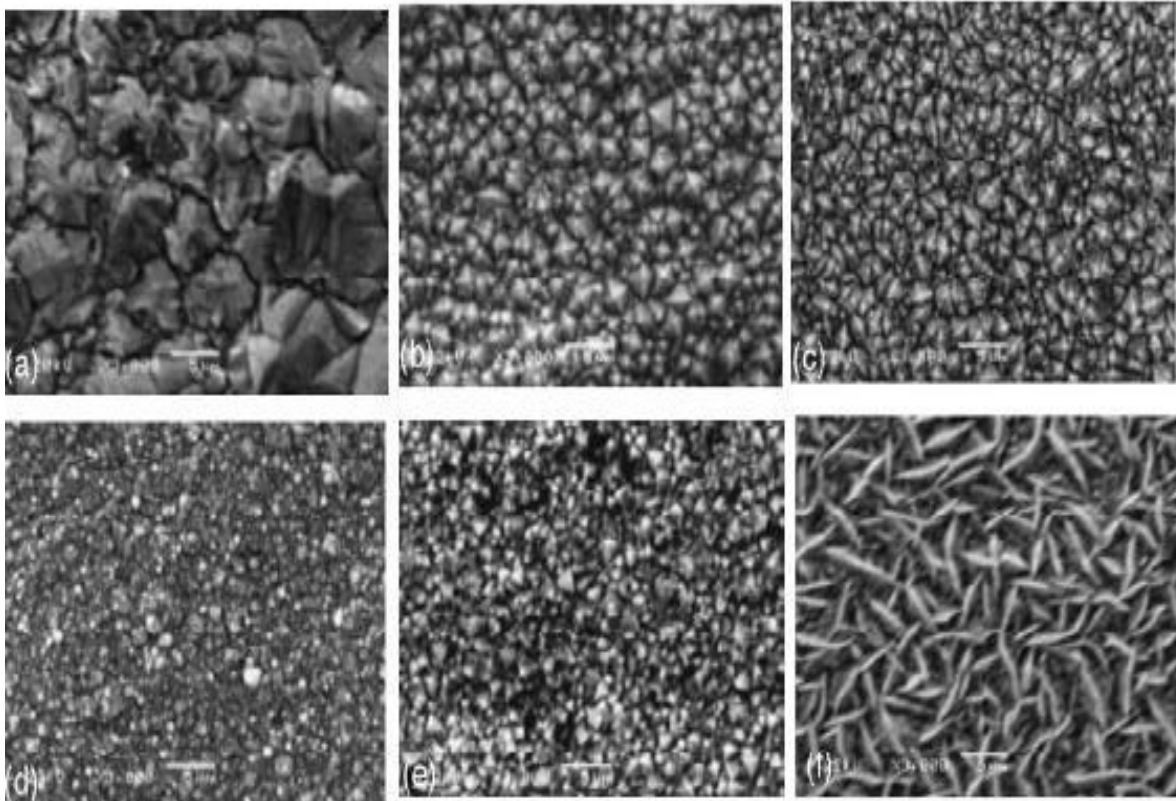


Figure (I.9). Morphologies MEB des dépôts en alliage Ni-Co avec leur Co contenu

(a) 0 (p.m); (b) 7 (p.m), (c) 27 (p.m), (d) 49 (p.m) , (e) 66 (p.m), (f) 81(p.m) [40].

I.7.3. Résistance à la corrosion

Bakhit et al. [46] ont réalisé des courbes de polarisation pour l'alliage Ni-Co en variant la quantité de cobalt dans le film de 0 à 45 %, les dépôts obtenus sont testés dans une solution corrosif de 3.5 % NaCl à la température ambiante figure (I.10). Ces derniers ont trouvé que la composition de l'alliage Co-Ni (17 % en Co) présente une densité de courant de corrosion la plus basse, une résistance de polarisation la plus élevée et expose la vitesse de corrosion la plus faible, dans la gamme étudiée.

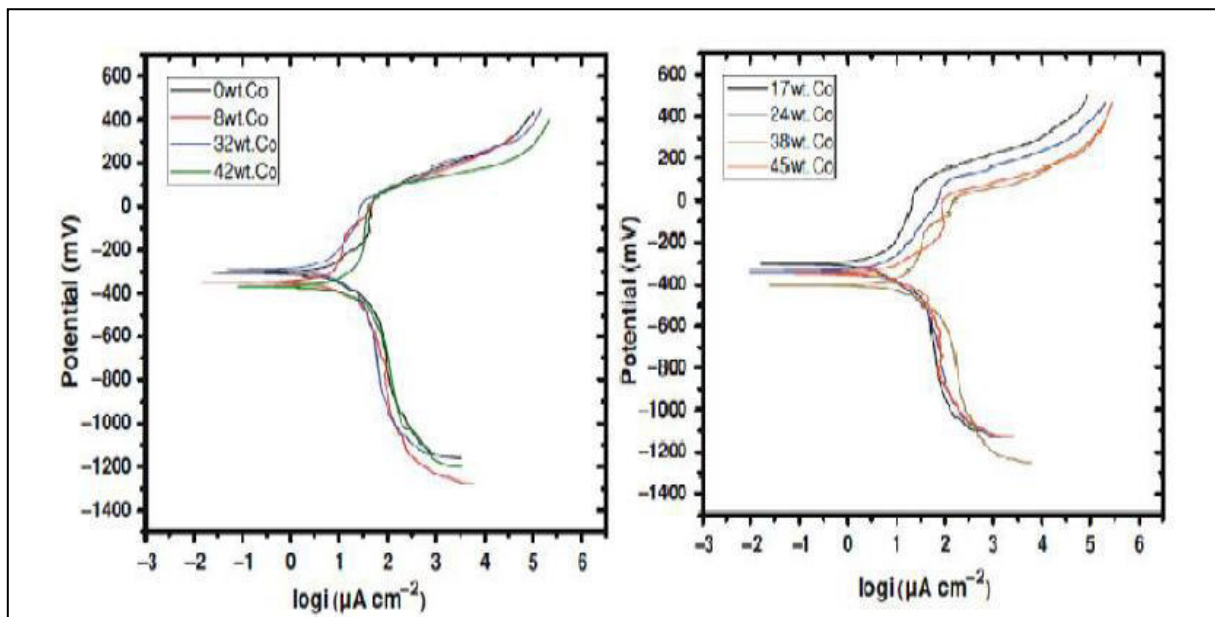


Figure (I.10). Courbes de polarisation pour l'alliage Co-Ni [46].

Egalement, Myung et al. [38] ont étudié également la résistance à la corrosion des alliages Ni-Co préparés à partir des bains de chlorure avec différentes concentrations de cobalt comme le montre la figure (I.11); la résistance à la corrosion a augmenté légèrement avec l'augmentation du cobalt jusqu'à ce qu'elle atteigne le maximum à 70 % puis elle a diminué brusquement. En effet, les dépôts riches en nickel avec une structure cfc ont une résistance à la corrosion plus élevée que les dépôts riches en cobalt avec une structure hcp.

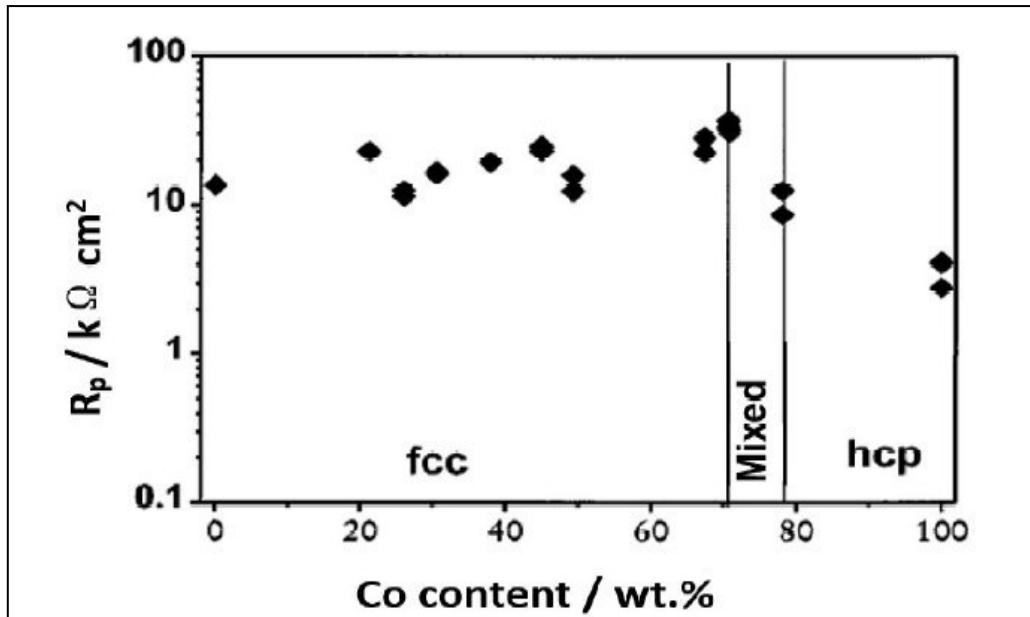


Figure (I.11). Résistance à la corrosion de l'alliage Co-Ni testé dans 0.5 M NaCl [38].

I.6.4. Structure cristalline de l'alliage Co-Ni

D'après le diagramme de phases binaires de Ni et de Co [47], et suite à leurs diamètres atomique semblables, l'alliage Ni-Co forme une solution solide de substitution. Basée sur ces considérations, la formation d'une structure mixte est possible où le Ni cubique à face centré (cfc) est construit dans la matrice du Co hexagonale compacte (hcp) ou bien Co cfc est construit dans la matrice du Ni cfc [48, 49] comme le montre la figure (I.12).

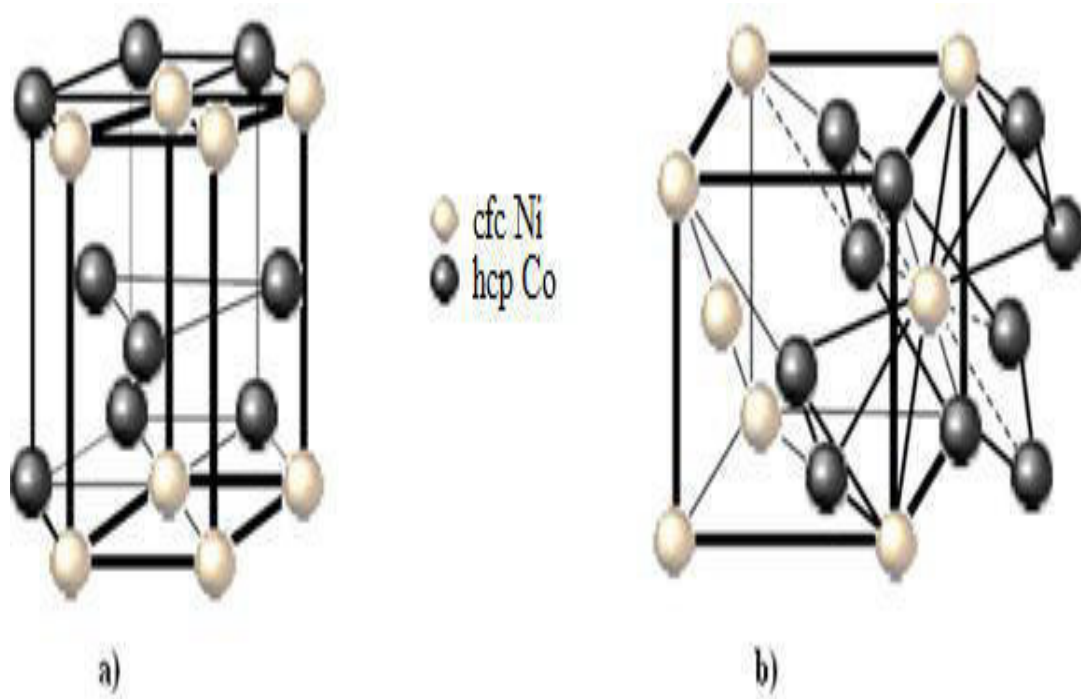


Figure (I.12). Structures cristallines de l'alliage Co- Ni : a) Ni cfc est construit dans le Co hcp et b) Co cfc est construit dans le Ni cfc [48, 49].

Selon Wang et al. [40], la texture de l'alliage Ni-Co dépend de la teneur en cobalt, et la phase change progressivement de la phase cfc à la phase hcp avec l'augmentation de la teneur en cobalt comme il est montré sur la figure (I.13). Une teneur de 66 % en Co présente une structure mixte cfc-hcp. En arrivant à la teneur 81 %, la phase hcp avec les orientations (200), (100) et (101) similaire à celle du cobalt pur est obtenue. Myung et al. [38] ont signalé que la transition de la phase cfc à la phase hcp se produit dans la gamme de 72-78 % en cobalt.

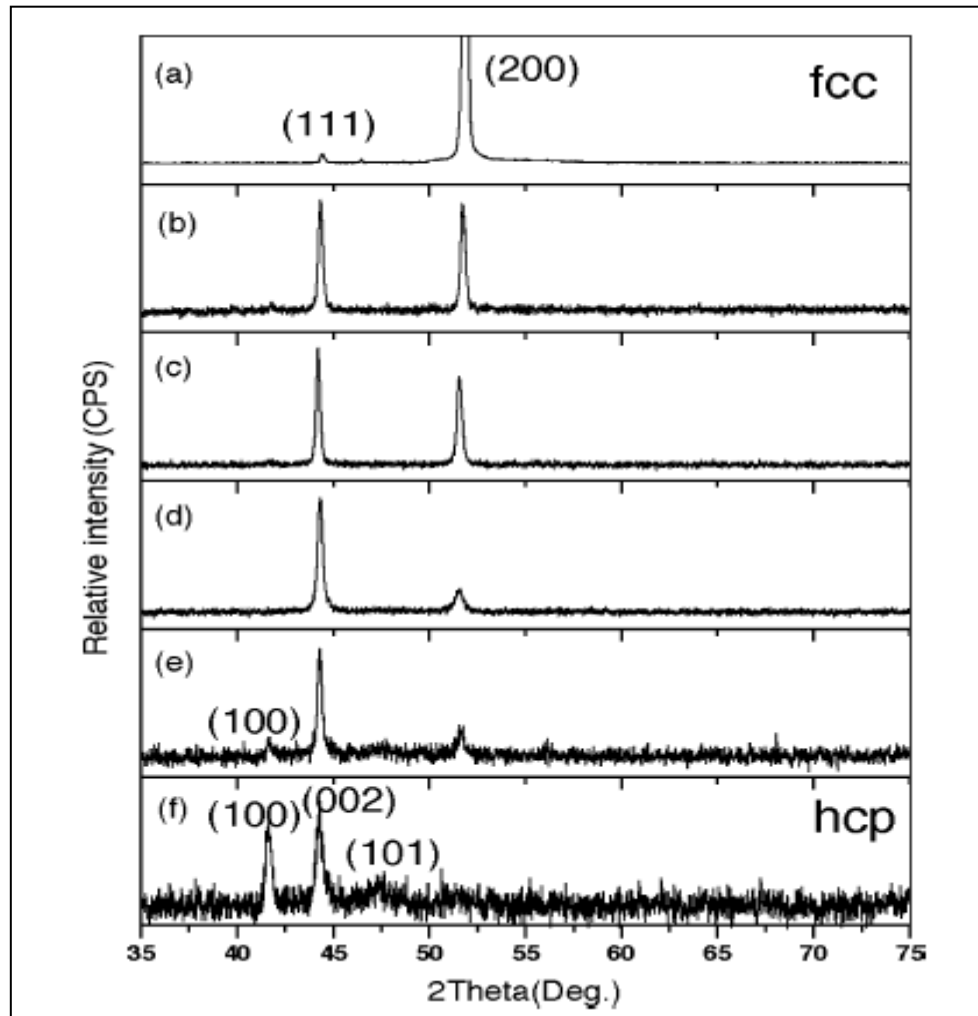


Figure (I.13). Texture de l'alliage Co-Ni en fonction de la quantité de cobalt dans le film:
 (a) 0 %, (b) 7 %, (c) 27 %, (d) 49 %, (e) 66 et (f) 81 % en cobalt [40].

I.7.5. Taille des grains

N. V. Myung et K. Nobe [38] ont étudié également la taille des grains des alliages Ni-Co préparés à partir des bains de chlorure avec différentes concentrations de cobalt comme le montre la figure (I.14); la taille des grains était assez constante, la teneur en Co étant passée de 0 à 50 % Co. Cependant, la taille des grains a considérablement diminué dans la région de phase mixte (72-78% Co). Les dépôts de cobalt pur (hcp) avaient une taille des grains plus gros. Selon Bai et Hu [45] au cours de l'électrodéposition, les ions Co(II) et Ni(II) réagissent avec l'ion OH^- , entraînant la formation de mono-hydroxydes métalliques qui s'adsorbent sur la surface de dépôt. Normalement, en raison de la plus grande adsorption de Co(OH)^+ , la teneur en Co dans l'alliage était plus élevée, ce qui a conduit à la formation de gros grains et une structure fibrillaire (comme -Co).

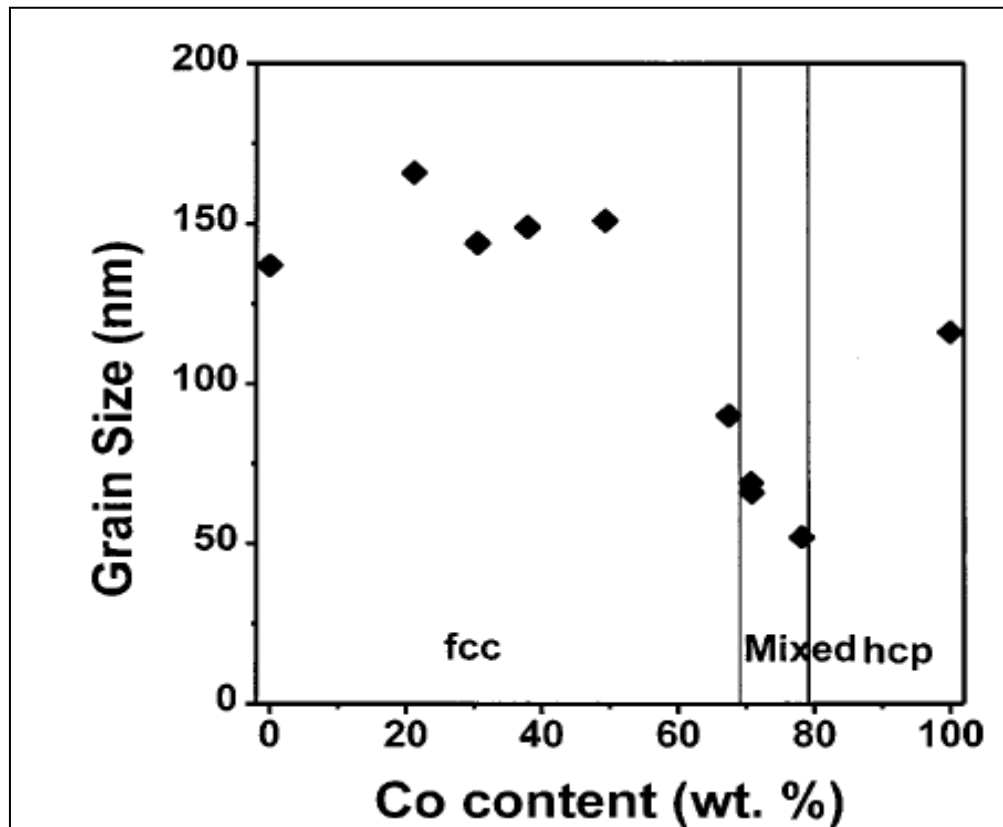


Figure (I.14). Variation de la granulométrie des revêtements Ni-Co en fonction de cobalt [38].

I.7.6. Rôle de nanoparticules

K. Arunsunai Kumar et al [50] ont montré une diminution du courant de corrosion pour tous les revêtements nanocomposites Ni-W-TiN électrodéposés par rapport aux revêtements en l'absence de particules de TiN figure (I.15).

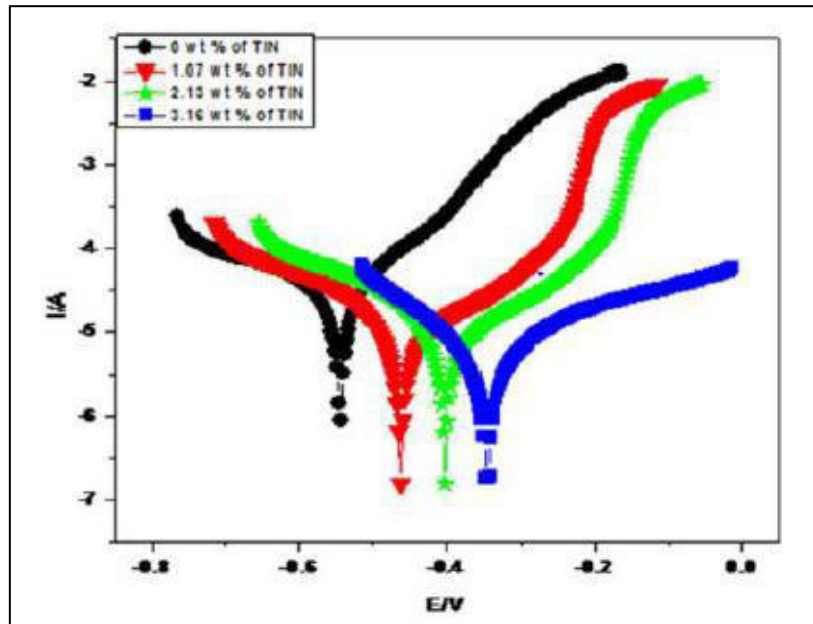


Figure (I.15). Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'alliage Ni-W et Ni-W-TiN [50].

Aussi, K. Arunsunai Kumar et al. [50] ont trouvé des valeurs de résistance de transfert de charge des revêtements Ni – W – TiN plus élevées que ceux des revêtements en alliage Ni – W figure (I.16).

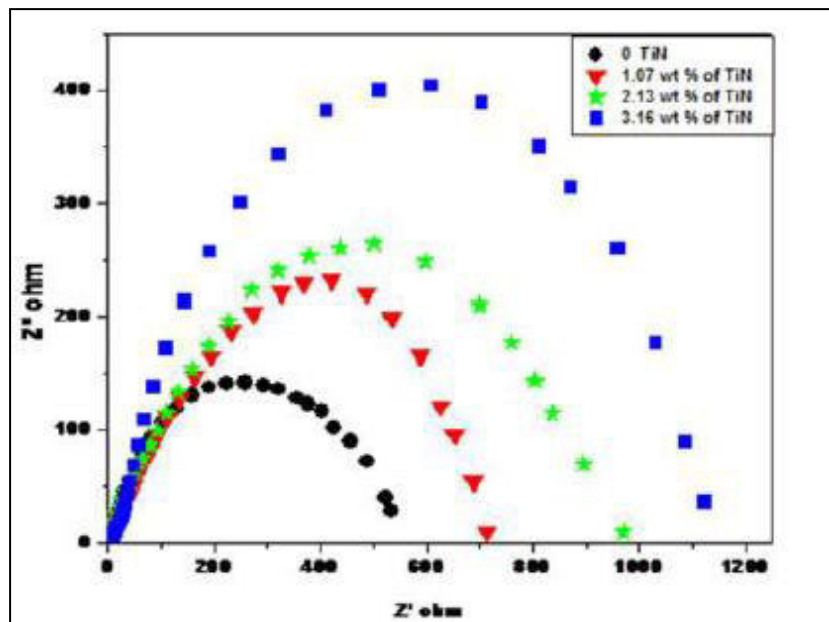


Figure (I.16). Les courbes de Nyquist obtenues pour l'alliage Ni-W pour diverses quantités de TiN incorporées dans la matrice Ni-W [50].

Yingwu Yao et al [51] ont relevé que la microdureté des revêtements nanocomposites Ni – W/SiC augmente avec le pourcentage de poids des nanoparticules SiC codéposées la pris figure (I.17).

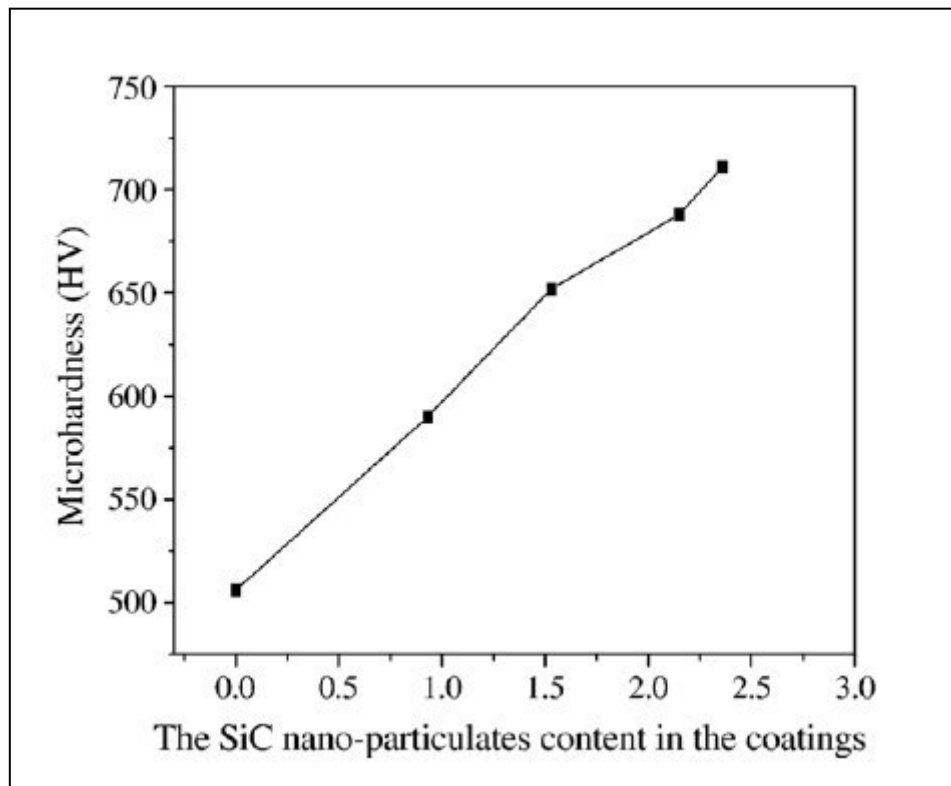


Figure (I.17). Variation de la microdureté avec le pourcentage de poids du SiC nanoparticules codéposées dans les revêtements nanocomposites [51].

L.M. Chang et al [35] ont préparé les revêtements composites Ni-Co et Ni-Co/nano- Al_2O_3 selon les méthodes du courant inverse d'impulsion (PRC) et du courant continu (dc) respectivement.

Les deux revêtements en alliage Ni – Co et en composite présentent une seule phase de la matrice Ni avec une structure cristalline cubique à face centrée (cfc), et l'orientation cristalline du revêtement composite Ni-Co/ Al_2O_3 a été transformée de la face cristalline (200) à (111) par rapport aux revêtements en alliage, en raison de l'introduction de nanoparticules Al_2O_3 figures (I.18) et (I.19).

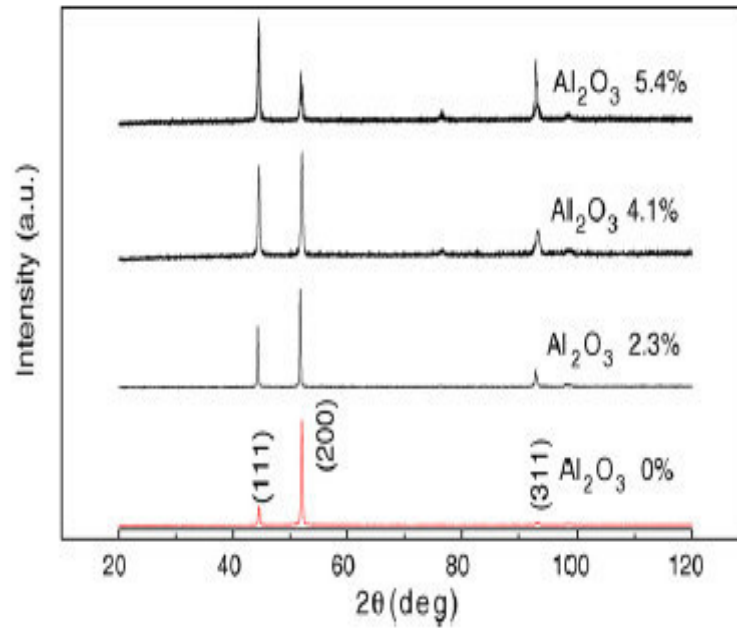


Figure (I.18). Effet de la teneur en Al₂O₃ dans les revêtements sur la structure de phase de Ni – Co/ Al₂O₃ composites préparés par un courant CC [35].

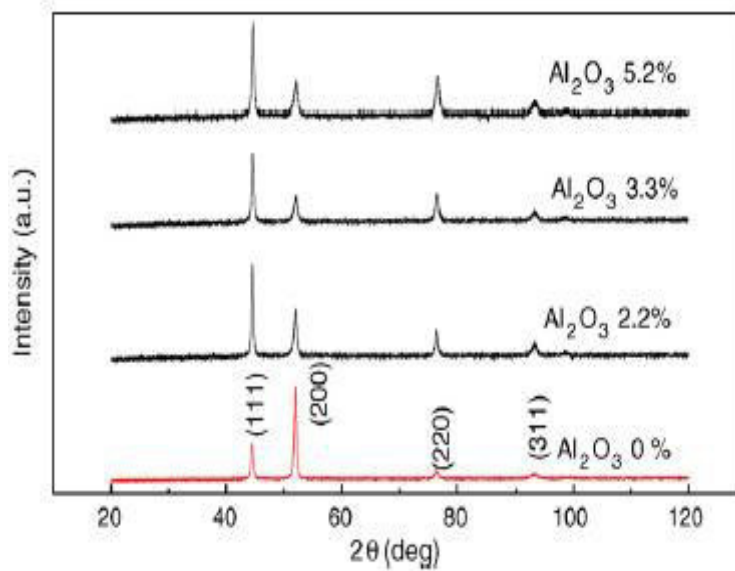


Figure (I.19). Effet de la teneur en Al₂O₃ dans les revêtements sur la structure de phase du revêtements composites Ni – Co/ Al₂O₃ préparés par électrodéposition par un courant CRP [35].

Tableau (I.3). Propriétés et comportement de dépôt Ni-Co déposés en utilisant différents électrolytes et conditions d'élaboration.

Conditions de dépôt	Densité de courant et géométrie de l'électrode	Epaisseur du revêtement	comportement de co-dépôt	morphologie avec Co	Dureté (HV)	densité de courant de corrosion	Ref
Bain watts 45C° PH 4.3	dc 2A/dm ² Horizontal	30µm	Anormale	pyramidale à sphérique	=511(45 wt% Co)	2.41µA/cm ² (17wt% Co)	46
Bain watts 45C° pH 4	Dc 3 A/dm ² Vertical	50 µm	Anormale	pyramidale à sphérique structure ramifiée	=462(49 wt% Co)	/	40
Bain sulfamate Ph 3 à 5	Dc 1.5 A/dm ² Vertical	45 µm	Anormale	pyramidale à sphérique structure ramifiée	=470 (50 wt% Co)	0.455 µA/cm ² (à 20Wt%)	52
Bain Watts 43 C° pH 4.3	Dc 2A/dm ² Vertical	80µm	/	Pyramidal	=191 Hv (50wt% Co)	/	53
bain de chlorure 55C° Ph 3	verticale	/	Anormale	structure ramifiée	/	0.15 µA/cm ² (à 55wt%Co)	54
Bain de chlorure PH 3	verticale	/	Anormale	/	/	/	55
Bain chlorure Ph 4.1-5	voltammétrie de balayage linéaire Verticale	0.005-0.07µm	regulièrement	nodulaire à fibrillaires	/	/	56

Suite du tableau (I.3).

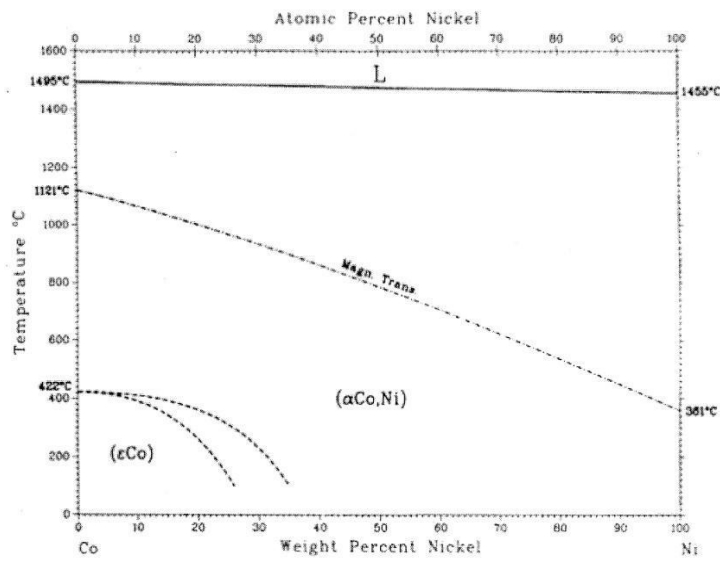
Bain sulfamate Ph 3 et 5	Dc 0.8 A/dm ² Verticale	55µm	/	pyramidale à sphérique à structure ramifiée	420(47wt% Co)	/	57
/ 40 C° Ph 3.6	Dc 5 A/dm ² Verticale	25µm	/	Pyramidal	/	0.16 µA/cm ² (à 19-21 wt% Co)	58
Bain chlorure 35C°	pc 0.5 et 1 A/cm ² verticale	/	/	granulé fine, chou-fleur, granulé, fibrille	/	/	59
Bain sulfamate Bain Watts Bain chlorure		15 µm	/	Granulé Granulé mixte	340 Hv(5wt%Co) 370Hv(14wt%Co) 600 Hv(16wt%Co)	/	60
bain gluconate 5-60 C° pH 5	Dc 2-14 mA/cm ² verticale	/	Anormale	/	/	/	61

I.8. Diagramme de phase de Ni-Co

Co₂Nd₅ ~85.9 mC28 C2/c

Co-Ni (Cobalt - Nickel)

T. Nishizawa and K. Ishida, 1991



Co-Ni phase diagram

Co-Ni crystallographic data

Phase	Composition, wt% Ni	Pearson symbol	Space group
(αCo,Ni)	0 to 100	cF4	Fm $\bar{3}$ m
(εCo)	0 to 35	hP2	P6 ₃ /mmc

Figure (I.20). Diagramme de phase nickel-cobalt [62].

I.9. Conclusion

Dans cette partie nous avons décrit quelques notions d'électrochimie des métaux et nous avons donné les notions nécessaires pour comprendre le mécanisme de l'électrodéposition des métaux sur une électrode. Nous avons également mentionné la classification des systèmes de co-déposition selon Brenner. Egalement, l'effet des nanoparticules sur l'électrodéposition des métaux et des alliages a été abordé.

Aussi, une étude bibliographique concernant les alliages Ni-Co et leur électrodéposition a été illustré, en particulier l'effet de l'alumine sur la codéposition de l'alliage Ni-Co.

Chapitre II : technique expérimentale

- [1] Ouahiba Herzallah, Hachemi Ben Temam, Characterization of Ni–Co coatings electrodeposited from electrolytes with different Co concentrations, *Courrier du Savoir*, V.23, Juin 2017.
- [2] P. Beneben, F. Durut, Nickelage électrolytique : mise en oeuvre, *Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques*, M 1611.
- [3] L. Lacourcelle, traité de galvanotechnique, Galva-conseils ed (1997).
- [4] J. P. Eberhart, "*Analyse structurale et chimique des matériaux*", Dunod, Paris, (1997) 191.
- [5] B.D. Cullity, "*Elements of X-ray Diffraction*", Second ed., Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [6] Alok Kumar Chaudhari, V.B. Singh, A review of fundamental aspects, characterization and applications of electrodeposited nanocrystalline iron group metals, Ni-Fe alloy and oxide ceramics reinforced nanocomposite coatings, *Journal Alloys and Compounds* 45728, April 2018.
- [7] C.E. Benouis, M. Benhaliliba, F. Yakuphanoglu, A. Tiburcio Silver, M.S. Aida, A.Sanchez Juarez, *Synth. Metals* 161, 1509-1516, (2011).
- [8] L. Jaubert, Thèse de doctorat, Université de la Lyon–France (2004).
- [9] Y. Surme, A.A. Gurten, E. Bayol et E. Ersoy, *J. Alloy Comp.*, 485, 98, (2009).
- [10] B. Trachli, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Université Ibn Tofail (Maroc), (2001).
- [11] P.KEMPE, Nano-indentation et micro-rayage en environnement contrôlé Colloque, SF2M Section –Ouest : Surfaces et Interfaces, indentation, rayage et abrasion, Angers, 16 et 17 mars 2005.

Ce deuxième chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux utilisés lors de la réalisation de ce travail. La technique d'électrodéposition par courant direct (dc) a été utilisée pour l'élaboration de nos dépôts.

La technique de spectroscopie impédance électrochimique a été appliquée pour l'étude de l'interface solide/liquide. Les courbes de polarisation sont utilisées pour évaluer la résistance à la corrosion de nos dépôts. Pour l'étude des propriétés morphologiques et structurales de ces dépôts, nous avons utilisé la diffraction des Rayons X et la microscopie électronique à balayage.

II.1 Montage électrochimique

Le montage utilisé lors de l'électrodéposition de nos dépôts est montré sur la figure II. 1.

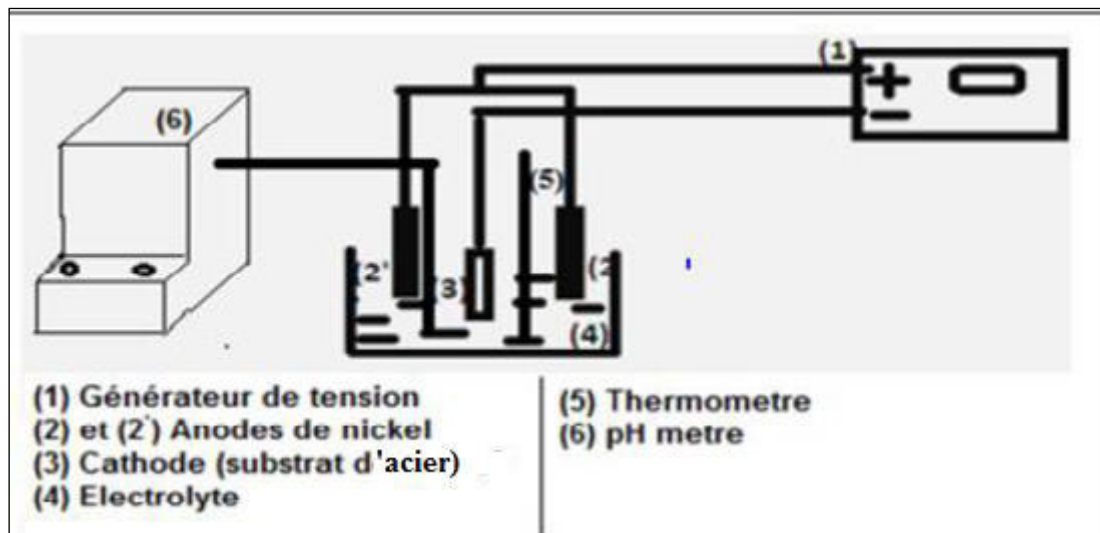


Figure (II.1). Schéma d'électrodéposition.

II.1.1.Substrat utilisé

Comme substrat, nous avons utilisé l'acier de nuance A60 de forme rectangulaire, de dimensions (L, l, e) (17, 4, 4,) mm, sa composition chimique est présentée dans le tableau II.1.

Tableau II.1 Composition chimique du substrat.

C	S	Mn	P	S	N
Non communiqués	0.045 maxi	Non communiqués	0.045 maxi	Non communiqués	0.009 maxi

II.1.2. Caractéristique mécanique de substrat

Les caractéristiques mécaniques sont indiquées dans le tableau ci- dessous :

Tableau II.2 caractéristiques mécaniques du substrat (Métaux Détail Services).

Résistance mécanique R_m (N/mm ²)	Limite d'élasticité R_e (N/mm ²)	Allongement à la rupture A(%)
590/770	305/355	6/16

II.2. Plaque de Nickel

Comme anode, nous avons utilisé deux plaques de nickel rectangulaires d'une part et d'autre de la cathode, 99.7% environ de pureté.

II.3. Particules solides utilisées

Les particules solides utilisées sont de fines particules de dioxyde d'alumine (Al₂O₃) avec les propriétés suivantes tableau (II.3):

Tableau (II.3) : Différentes propriétés d' Al_2O_3 .

Propriétés	Valeur
Masse volumique (g/cm ³)	3,9
Poids molaire (g/mole)	102
Température maximale d'utilisation sous air (°C)	1700-18009
Dureté (Mohs)	9
Module de Young (GPa)	300-400
Coefficient de Poisson	0,25
Résistance à la flexion (MPa)	380
Ténacité (MPa m ^{1/2})	2-3

II.4.Procédures expérimentales

Avant toute déposition, les substrats ont subi une préparation de surface. La préparation des surfaces des pièces à revêtir est une étape primordiale qui améliore la qualité du revêtement (adhérence, recouvrement et uniformité). La taille de particules d' Al_2O_3 sont de quelques dizaines de nanomètres. La solution est soumise à l'agitation pendant 48h pour assurer une bonne dispersion des particules. Les conditions d'élaboration sont déterminées en fonction des propriétés recherchées.

II.4.1. Préparation des substrats**II.4.1.1. Polissage mécanique**

Le polissage mécanique de substrats a été réalisé par papier abrasif sur une polisseuse rotative, à l'aide de papiers abrasifs de (100, 240, 400, 600, 800, 1200).

II.4.1.2. Dégraissage électrolytique

Le substrat à nettoyer (l'acier) est mis comme cathode dans l'électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du carbonate de sodium Na_2CO_3 (Tableau II.4). Une densité de courant d'environ 3 A/dm^2 est appliquée pour une durée de 3 mn à une température de $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau (II.4). Conditions opératoires et composition chimique du bain

Compositions (g/l)	NaOH	10
	Na_2CO_3	30
Conditions Opératoires	Densité du courant (A/dm^2)	3
	Temps (min)	3
	Température ($^\circ\text{C}$)	modérée
	Agitation	

II.4.1.3. Décapage chimique

Le décapage chimique des substrats a été réalisé dans l'acide chlorhydrique à 10% (en volume). Les plaquettes d'acier ont été totalement immergées dans la solution d'acide pendant 2 min.

II.4.1.4. Rinçage

Une fois, les opérations de dégraissage et décapage achevées, les échantillons sont soumis à un rinçage à l'eau distillée puis à l'acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

II.5. Préparation des bains d'électrodéposition

La préparation d'un revêtement par voie électrochimique dépend de plusieurs paramètres d'électrodéposition tels que le type d'électrolyte (chlorure, sulfate ou Watt), la concentration de chaque ion métallique pris individuellement, le rapport de proportions des ions métalliques à déposer ou (le pourcentage d'ions dans le bain à déposer), l'additif, l'agitation mécanique, le pH du milieu, la température, le potentiel ou le courant imposé et la nature du substrat. Notre étude est divisée par deux parties

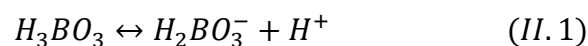
Partie A : étudier l'effet du cobalt sur la matrice de nickel

Partie B : étudier l'effet de l'alumine sur le revêtement de Nickel-Cobalt

Les revêtements de Ni-Co sont électrodéposés à partir du bain choisi [1], avec des conditions proprement fixées. Le chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et chlorure de cobalt $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont utilisés comme sources de Ni^{+2} et Co^{+2} respectivement.

Au cours de la réaction cathodique, le dégagement d'hydrogène peut conduire à la précipitation d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ si on ne maintient pas le pH au-dessous de 5.

Pour éviter ce phénomène néfaste pour la qualité des dépôts, on contrôle le pH par addition d'acide borique (H_3BO_3) qui permet de compenser la perte en protons, puisqu'il se décompose selon la réaction :



Son action étant, d'après la littérature, maximale vers pH 4, l'acide borique est donc très couramment utilisé comme agent tampon dans les bains de nickelage dont on veut maintenir le pH entre 3 et 5 [2]. Il pourrait également avoir un rôle catalytique en diminuant la surtension de déposition du nickel [3]. NH_4Cl et NaCl sont utilisés afin d'augmenter la conductivité électrique des bains électrolytiques.

Dans notre étude, le pH de la solution est fixé à 4.75. Le pH est ajusté par ajout de l'hydroxyde sodium concentrée NaOH et l'acide chlorhydrique concentré HCl .

II.5.1. Bain d'électrodéposition de revêtement nickel-cobalt

La préparation d'un revêtement par voie électrochimique dépend de plusieurs paramètres d'électrolyse, comme mentionné précédent. Pour étudier l'influence de la concentration des éléments à déposer nous avons choisi cinq rapports de concentration (Ni^{2+}/Co^{2+}) : (0/4), (1/4), (2/4), (3/4) et (4/4) cela correspond aux pourcentages suivantes 0, 25%, 50%, 75% et 100% de cobalt. La composition du bain électrolytique est donnée dans le tableau II.5.

Les nanoparticules d' Al_2O_3 sont utilisées pour améliorer les propriétés de la couche composite renforcée de Ni-Co, la dureté et la résistance à la corrosion par rapport à la matrice de Ni-Co.

Le tableau (II.5) récapitule la composition et les concentrations utilisées pour les différents dépôts électrolytiques :

Tableau (II.5). Composition chimique du bain électrolytique de revêtement Ni-Co

Composition du bain	Ni-Co (0/4)	Ni-Co (1/4)	Ni-Co (2/4)	Ni-Co(3/4)	NiCo(4/4)
$\frac{Co^{+2}}{(Co^{+2}+Ni^{+2})} \cdot 100$	0%	25%	50%	75%	100%
NiCl ₆ -6H ₂ O (mol/l)	0.1	0.075	0.05	0.025	0
CoCl ₂ -6H ₂ O (mol/l)	0	0.025	0.05	0.075	0.1
H ₃ BO ₃ (mol/l)	0.3				
NH ₄ Cl (mol/l)	0.4				
NaCl (mol/l)	0.1				

II.5.2. Bain d'électrodéposition d'alliage Nickel-Cobalt-Alumine

Nous avons choisi le bain qui offre les meilleures propriétés chimiques en ajoutant 5, 10, 15, 20 g/l d' Al_2O_3 respectivement.

Tableau (II.6). Composition chimique du bain électrolytique Ni-Co- Al_2O_3 .

Bain de codépositon Ni-Co- Al_2O_3		Condition de travail	
Composition	Concentration (mol/l)		
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.075	pH	4.7
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.025	T(C °)	48
H_3BO_3	0.3	Agitation	/
NH_4Cl	0.4	Anode	
Al_2O_3	(5g/l, 10g/l, 15g/l et 20g/l)	Cathode	Acier (A60)

II.6. Caractérisation des dépôts

II.6.1. Test d'adhérence

La qualité d'un dépôt n'est efficace que si l'adhérence au substrat est meilleure. La réalisation d'un dépôt de bonne qualité est subordonnée avant tout à son adhérence.

La mesure de l'adhérence des couches électrodeposées a été effectuée par la méthode du choc thermique (chauffage des dépôts 300C° pendant 30 min, puis trempé à l'eau à température ambiante).

II.7. L'épaisseur

Épaisseur des dépôts électrodeposés comme l'ensemble de celle des revêtements de surface peut être mesurée par la méthode suivante:

II.7.1 Méthode pondérale

$$e = \frac{m}{\rho_{(Ni,Co)} \times S} \quad (II.2)$$

Où

$e(\text{cm})$: épaisseur de dépôt.

$\rho(\text{g/cm}^3)$: masse volumique du nickel.

$S(\text{cm}^2)$: surface soumise à test.

$m(\text{g})$: masse de dépôt.

$$m_{\text{dépôt}} = \Delta m = m_f - m_i \quad (II.3)$$

$m_f(\text{g})$: masse de l'échantillon après revêtement.

$m_i(\text{g})$: masse de l'échantillon avant revêtement.

II.8. Méthode d'analyse

La méthode de caractérisation chimique de surface (comme la diffraction des rayons X) est souvent indispensable pour étudier la structure de la surface.

II.8.1. Diffraction des rayons X**II.8.1.1. Principe**

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

Dans le cas d'un objet diffusant périodiquement, on observe une diffusion intense dans des directions discrètes. Cette forme particulière de diffusion est appelée diffraction. Pour qu'il y ait diffraction dans une direction donnée, il faut que toutes les mailles du cristal diffusent un rayonnement en phase dans cette direction. En admettant que la partie irradiée contienne un très grand nombre de cristallites, il existe toujours parmi eux un certain nombre qui présentent au faisceau une famille de plan (hkl) (Figure II.2) donnée sous une incidence θ , compatible avec une réflexion sélective d'ordre n . Ceci est exprimé par la condition de Bragg [4] :

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d(hkl)} \quad (II.4)$$

Où :

λ : est la longueur d'onde.

n : l'ordre de diffraction (n est un nombre entier).

d : est la distance interréticulaire.

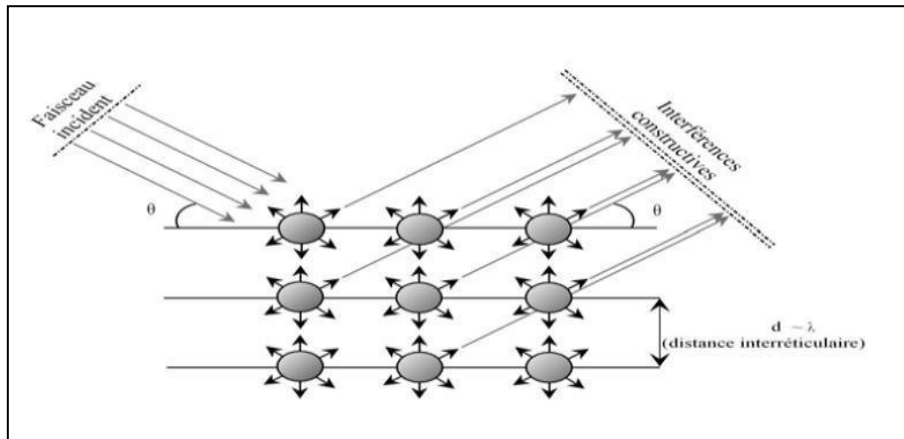


Figure (II.2).Réflexion sélective sur une famille de plans réticulaires (hkl).

a. Dispositif expérimental

La figure (II.3) montre le schéma de principe de la technique DRX.

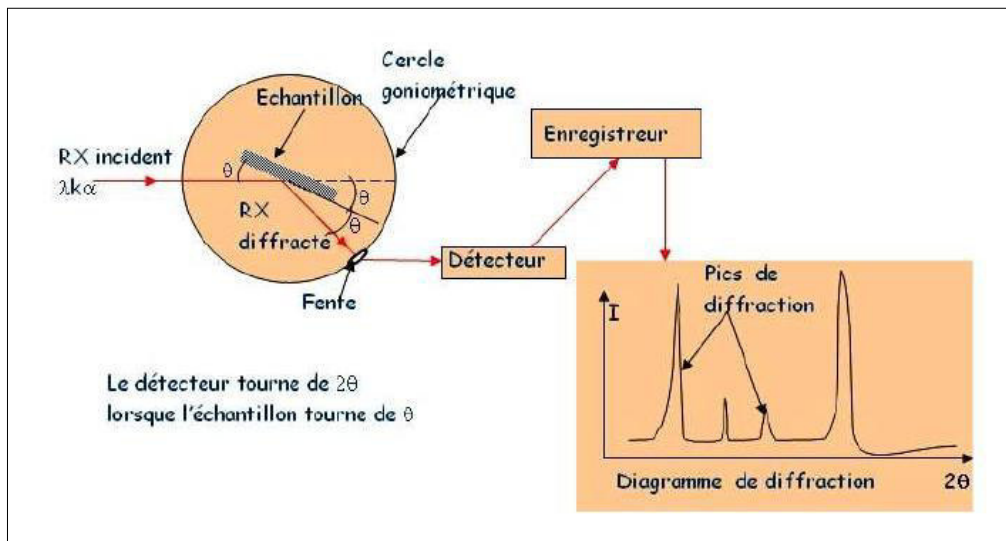


Figure (II.3).Schéma de principe de la technique DRX.

II.8.1. 2. Détermination de la taille des cristallites (grains)

Par la technique de DRX, on peut déterminer la distance inter-réticulaire et la taille moyenne des cristallites (D) selon l'axe de croissance, suivant la relation classique de Scherrer [5]:

$$D = 0.94\lambda / \beta \cos \theta \quad (II.5)$$

Sachant que θ est l'angle de Bragg, pour la réflexion (hkl) choisie, λ est la longueur d'onde utilisée en Å, β est la largeur angulaire à mi hauteur du pic, exprimée en radian.

II.8.1. 3. Détermination des contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter-réticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections [6].

La relation qui relie les contraintes (σ_{ij} [Pa]), les déformations (ε_{ij} [Pa]) et les constantes d'élasticité (C_{ijkl}) est donnée par la formule suivante :

$$\sigma_{ij} = \varepsilon_{kl} \cdot C_{ijkl} \quad (II.6)$$

La déformation ε peut être calculés par la formule suivante [6] :

$$\varepsilon = \frac{\beta_G}{4 \cdot \tan \theta} \quad (II.7)$$

β_G : (largeur à mi-hauteur).

Θ : l'angle de diffraction.

II.8.1. 4. Coefficient de texture T_C (hkl)

Le coefficient de texture T_C (hkl) représente la texture du plan particulier, et c'est à partir de la déviation de l'unité qui implique la croissance préférée. Les différents coefficients de texture T_C (hkl) ont été calculée à partir des données de rayons X en utilisant la formule suivante [7] :

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum I_{(hkl)}} \quad (II.8)$$

Où : $I_{(hkl)}$: est l'intensité relative mesurée d'un plan (hkl).

N : est le nombre de réflexion.

II.9. Métallographie

Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de type: JEOL-JSM6360LV(CDTA). (Université Mohamed Khider Biskra); les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK α , ayant une longueur d'onde de 1.541838 Å, avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA.

II.9.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour réaliser des micrographies de la surface des échantillons, afin de caractériser les différents dépôts et la corrosion des surfaces.

Les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye comme une sonde point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés: Les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusés, électrons transmis, rayons X émis sont captés de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon [8].

L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface du solide provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible, inférieure à 50 eV, sont détectés par un détecteur couplé à une console vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau incident (Figure II.4). L'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité de l'écran de télévision donnant des images en noir et blanc.

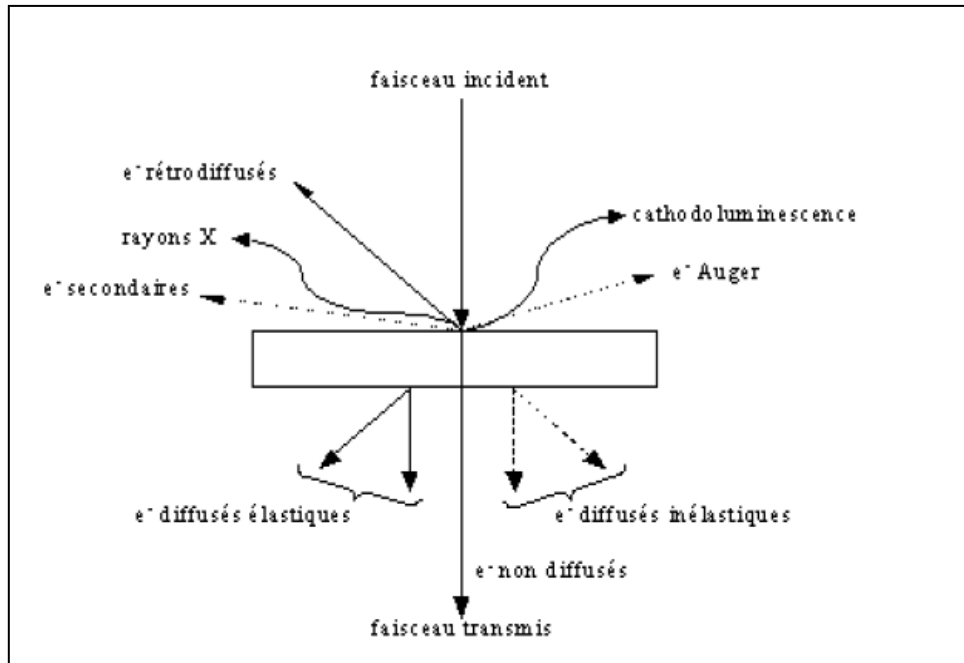


Figure (II.4). Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur de rayons X(EDS).

II.9.2. La spectrométrie à sélection d'énergie (EDS) (*Energy Dispersive Spectrometry*)

Dans notre travail on a utilisé la technique EDS pour obtenir la composition élémentaire d'un échantillon. Pendant l'EDS, un échantillon est exposé à un faisceau d'électrons à l'intérieur d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB). C'est électrons se heurtent ave les électrons d'échantillon, et faire d'échapper certains d'entre eux de leur orbites. Les positions évacuées sont remplies par des électrons d'énergie très élevée qui émettent les rayons X dans le processus. Par l'analyse des rayons X émis, la composition élémentaire de l'échantillon peut être déterminée.

L'analyse élémentaire EDS des échantillons a été réalisée à l'aide d'un microscope JEOL-JSM6360LV(CDTA).

II.10. Essais (tests) de la corrosion

Afin d'étudier le comportement des revêtements composites réalisés dans le milieu de 3,5 % NaCl, de différentes méthodes à savoir : la méthode de la masse perdue, la méthode de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

II.10.1. Méthode de la masse perdue

Cette méthode de caractérisation consiste à plonger dans chaque béccher contenant le milieu agressif (3.5%NaCl) un échantillon obtenu après l'électrodéposition pendant une durée de 18 jours, à la température ambiante, le pH du milieu est fixé à environ 6,48. La partie nue, de chaque échantillon, est enrobée d'une couche de vernis pour ne pas être attaqué par le milieu agressif. Après cette période d'immersion, les échantillons sont retirés de la solution, rincés à l'eau distillée et l'acétone, puis séchés à l'air chaud. Finalement, les échantillons sont pesés afin de déterminer la masse perdue et le taux de corrosion pour chaque revêtement.

II.10.2. Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

II.10.2.1. Méthode des droites de Tafel

Les mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (SCE). Cette cellule, présentée dans la figure II.5, est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode pour une vitesse de balayage 1 mV.S^{-1} . Les mesures électrochimiques ont été conduites en utilisant un Potentiostat/Galvanostat PGP Model 201. Les courbes de polarisation ont été réalisées à l'aide du logiciel voltamaster 4.

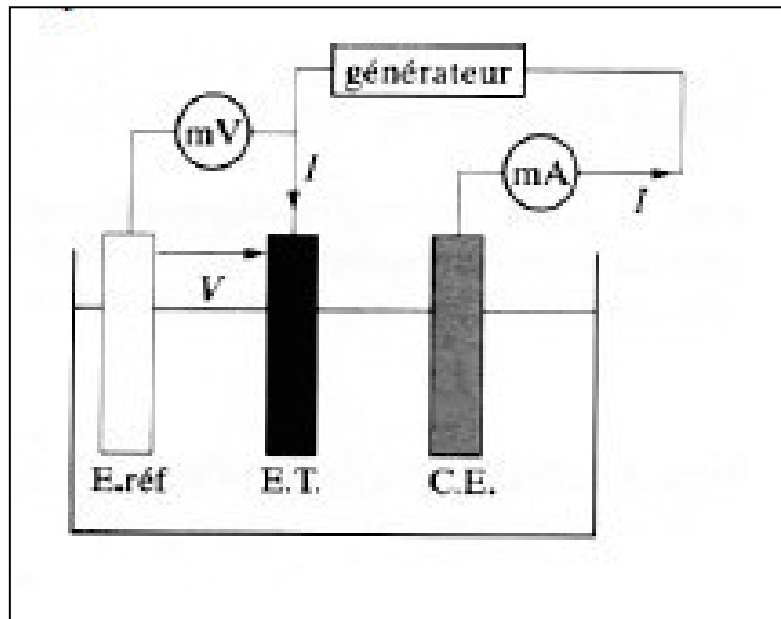


Figure (II.5). Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.

Cette méthode est utilisée lorsque le système électrochimique est fortement polarisé, c'est-à-dire les portions pour lesquelles les surtensions $\eta \gg 100$ mV (domaine anodique) et $\eta \ll 100$ mV (domaine cathodique).

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension (η), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution due à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité du courant (I) par la relation suivante:

$$I = I_R + I_{OX} = I_0 \left[e^{-\alpha \frac{nF}{RT} \eta} - e^{(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta} \right] \quad (II.9)$$

I_0 est le courant d'échange, avec I_a et I_c les densités de courant d'oxydation et de réduction respectivement et η_a et η_c représentent les surtensions anodique et cathodique.

On notera en outre que si la surtension (en valeur absolue) est élevée, l'une des réactions devient négligeable et l'équation II.9 peut être simplifiée. Ainsi, pour une valeur de surtension très négative, η_c , le processus est cathodique et l'équation de *Bulter-Volmer* peut s'écrire :

$$i_c = i_0 e^{-\alpha \frac{nF}{RT} \eta_c} \quad (II.10)$$

Où :

$$i_a = -i_0 e^{(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta_a} \quad (II.11)$$

En passant par les logarithmes supérieurs, ces deux dernières relations deviennent :

$$\text{Log}(i_c) = \text{Log}i_0 - \alpha \frac{nF}{2.3RT} \eta_c \quad (\text{II.12})$$

Où :

$$\text{Log}(i_a) = \text{Log}(i_0) - (1 - \alpha) \frac{nF}{2.3RT} \eta_a \quad (\text{II.13})$$

La figure (II.6) illustre la relation de Tafel, à partir du moment où une seule réaction intervient (anodique ou cathodique), chaque courbe est une droite correspondant aux droites de Tafel.

En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion et du courant de corrosion.

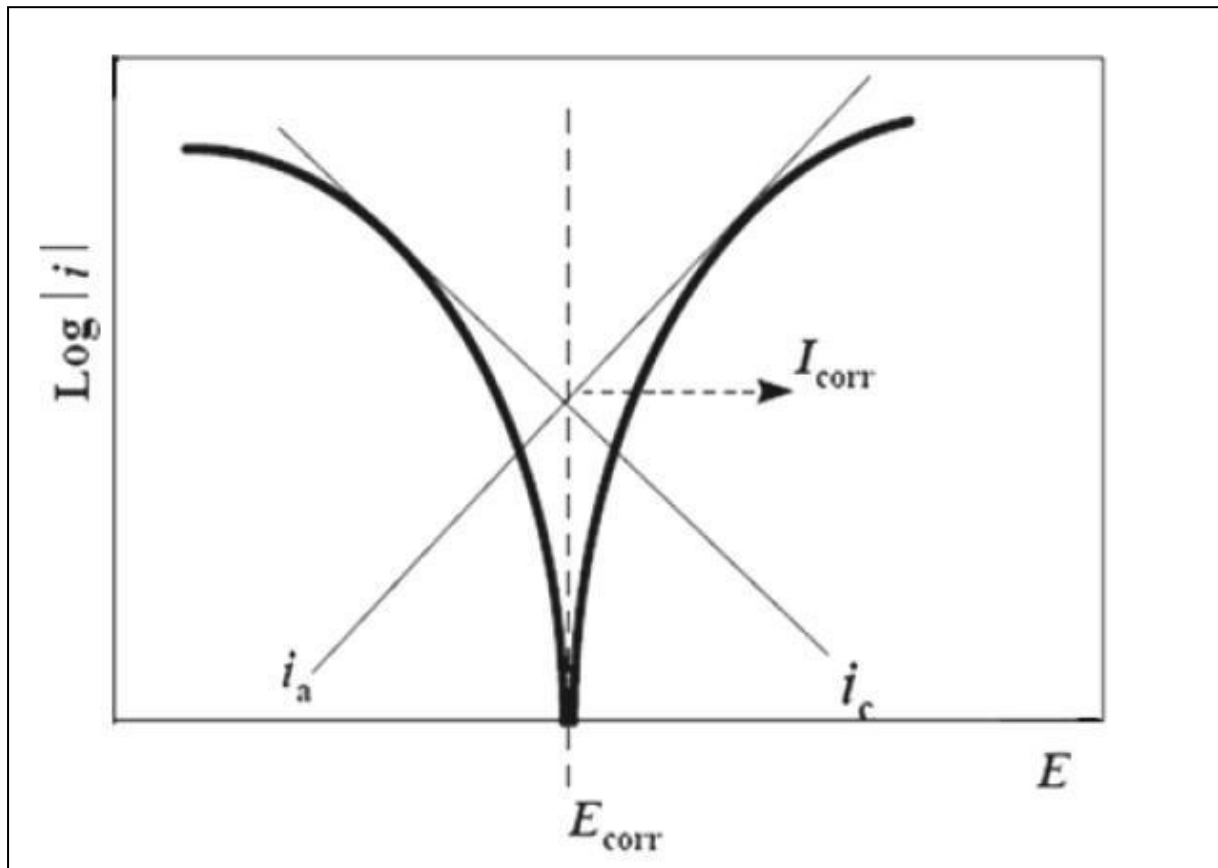


Figure (II.6). Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

II.10.2.2. Techniques de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie du solide et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode- solution. La spectroscopie d'impédance électrochimique peut nous donner des renseignements sur les différents phénomènes électrochimiques tels que le comportement anodique des métaux, la résistance à la corrosion, les électrodes modifiées par un film de polymère redox. Elle permet l'étude des électrolytes solides et l'estimation de l'état de charge des piles et des accumulateurs.

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel (ΔE) en fonction de la fréquence (f).

$$\Delta E = |\Delta E| \sin \omega t \quad (II.14)$$

Ici, $|\Delta E|$ désigne l'amplitude et $\omega=2\pi f$ la pulsation. Un signal d'excitation de faible amplitude permet de rester sur un domaine pseudo linéaire. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel.

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (II.15)$$

Quand on trace ces deux signaux par l'intermédiaire d'un enregistreur X-Y, on obtient un cycle de Lissajous Figure (II.7).

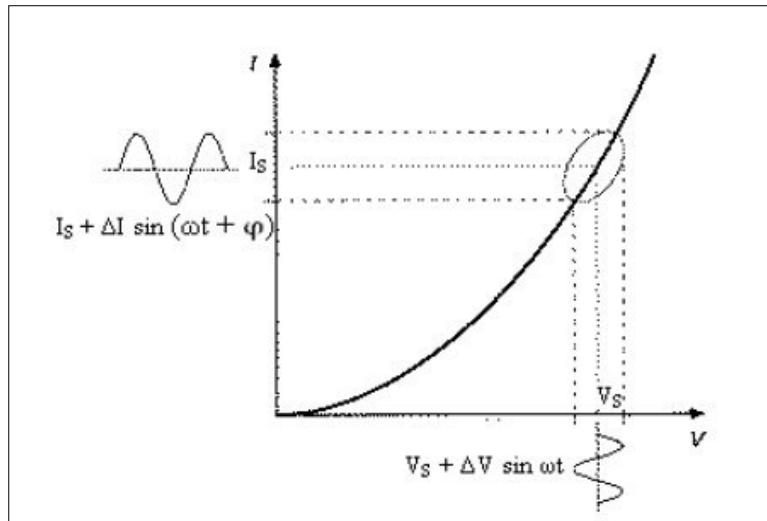


Figure (II.7). Représentation d'un cycle de Lissajous.

L'impédance $Z(\omega)$ du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant, et peut être définie par un nombre complexe :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| \cdot e^{j\omega t}}{|\Delta I| \cdot e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| \cdot e^{j\varphi} = |Z| \cos \varphi + |Z| \sin \varphi \quad (\text{II. 16})$$

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ (diagramme de Bode) ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire (diagramme de Nyquist).

A l'interface électrode/solution, le passage du courant peut s'effectuer suivant deux voies :

- La production d'une réaction électrochimique par transfert d'électron à travers l'interface, donnant naissance au courant faradique I_F .
- La variation de charge inter-faciale, donne naissance à un courant capacitif I_C .

L'analyse du comportement électrochimique par les méthodes d'impédance Électrochimique consiste à modéliser l'impédance du système électrochimique par un circuit électrique équivalent.

• *Transfert de charge*

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique I_F et le courant de charge de la double couche I_C peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant I traversant le système, soit :

$$I = I_C + I_F \quad (II.17)$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (figure II.8) [9, 10]. La résistance R_e du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée C_d). La résistance de transfert de charges R_t est, quant à elle, traversée par le courant faradique.

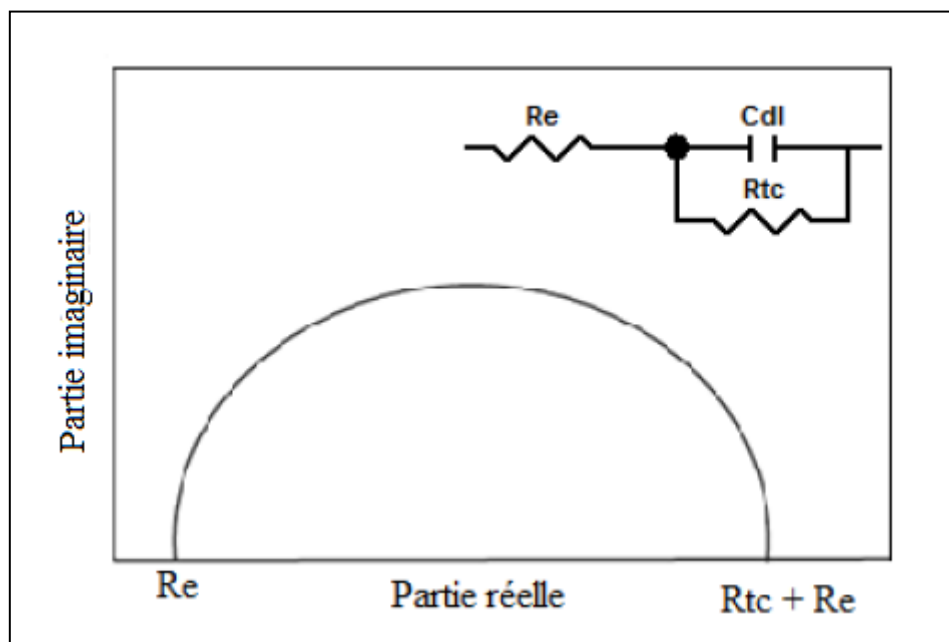


Figure (II.8). Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [9].

- **Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie**

Ce circuit comprend une résistance de l'électrolyte (R_e), une impédance faradique caractérisée par résistance de transfert de charge (R_t) et une impédance de diffusion (Warburg impédance, Z_w) parallèle avec une capacité de la double couche (C_{dl}). Le phénomène de diffusion se traduit par une droite d'angle 45° dite de Warburg aux basses fréquences.

L'extrapolation de la droite à 45° représentant l'impédance de Warburg dans le plan complexe Figure (II.9).

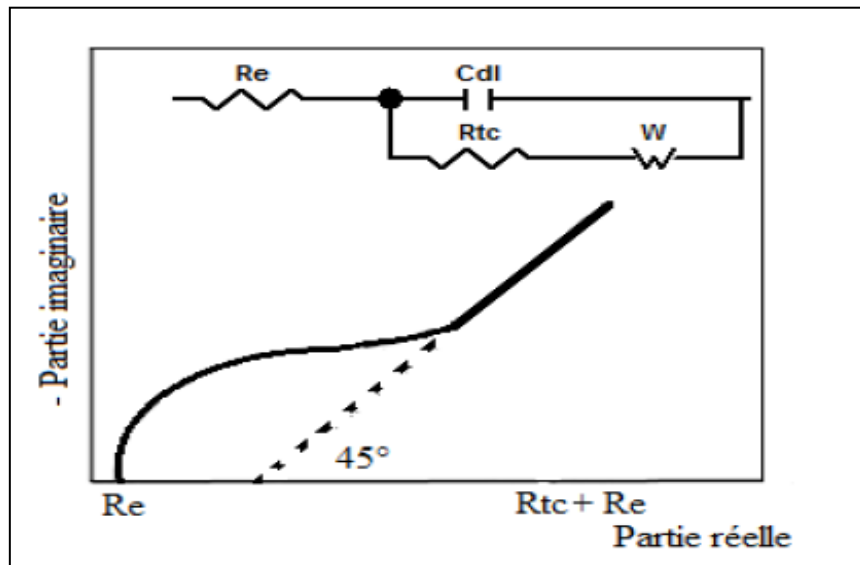


Figure (II.9). Diagramme de Nyquist pour une couche de diffusion d'épaisseur infinie [9].

- **Etape d'adsorption**

Aux basses fréquences, une étape intermédiaire d'adsorption des espèces a lieu sur la surface de l'électrode substrat. Celle-ci se manifeste par une boucle inductive. Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L , en prenant en considération la résistance de l'électrolyte, la résistance de transfert de charge et la capacité du double couche Figure (II.10).

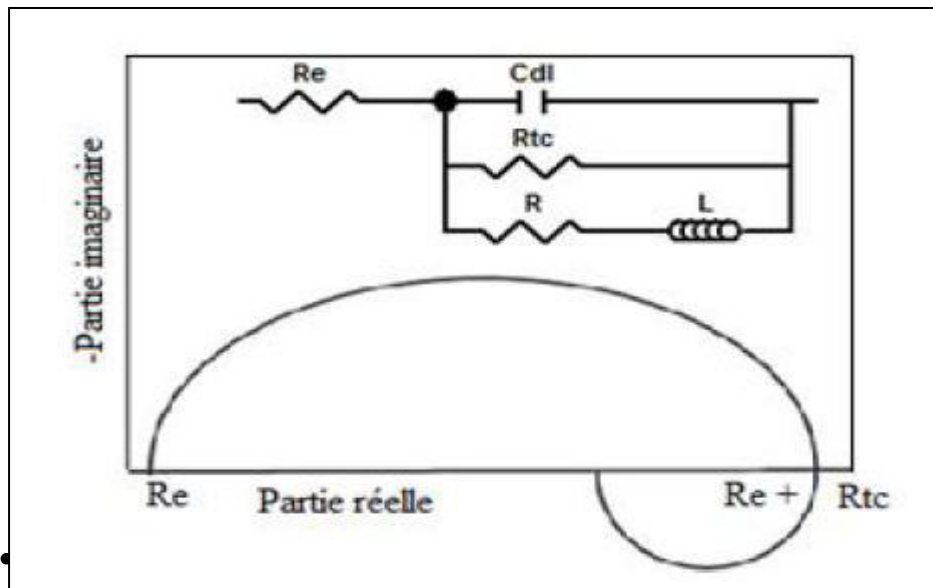


Figure (II.10). Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent [10].

- **Inhomogénéité de surface**

Il est à noter que dans le cas d'inhomogénéité de la surface, la capacité de la double couche (Cdl) est remplacée par un élément à phase constante (CPE). Ce phénomène se manifeste sur le demi-cercle dans le plan de Nyquist, représentant la résistance de transfert de charge et la capacité de la double couche, qui devient aplati [11].

L'élément $\frac{C}{|}$ est remplacé par $\frac{CPE}{\rightleftarrows}$ dans les circuits équivalents. L'impédance d'un CPE est donnée par l'équation suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C} (j\omega)^{-\alpha} \quad (II.11)$$

Z_{CPE} : Impédance d'élément à phase constante ; C : Capacité ; ω : Pulsation ; J : Nombre complexe ; α : Déphasage.

Si α est égal à 1, l'utilisation du CPE n'est pas nécessaire, et il peut être remplacé par une capacité.

Le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique a été effectué à l'aide d'un potentiostat / galvanostat de type PGZ301 associé au logiciel Volta Master4 et avec une amplitude de signal 10 mV. Le domaine de fréquence exploré varie de 100KHZ à 100mHZ. Pour tous les essais électrochimiques réalisés, nous avons utilisé une cellule à trois électrodes: l'acier comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire et une électrode

au calomel saturé(ECS) comme électrode de référence. Cette dernière est placée en face de l'électrode de travail.

Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction

Ce chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux de notre recherche concernant l'élaboration et la caractérisation des revêtements composites nickel-cobalt-Alumine sur des substrats d'acier, préalablement traités.

Nous présentons ces résultats et leur interprétation en deux parties : la première partie est consacrée à la caractérisation morphologique, structurale et la composition chimique des dépôts Ni-Co électrodéposés.

Quant à la deuxième partie, elle traite l'effet d'addition de l'alumine au bain électrolytique sur les différentes propriétés des dépôts composites Ni-Co-Al₂O₃ élaborés par voie électrolytique.

1^{er} Partie : Dépôts Nickel-Cobalt**III.1. Caractérisation des dépôts obtenus****III.1.1. Test d'adhérence de dépôt**

La qualité d'adhérence des différents dépôts électrodéposés dans ce travail a été vérifiée par la méthode du choc thermique qui repose sur un chauffage du dépôt à une température jusqu'à 250 C° pendant 30 minutes, suivi d'une trempe rapide dans l'eau à température ambiante.

Les tests de choc thermique réalisés sur les différentes couches élaborées au sein de cette étude révèlent une très bonne adhérence.

III.1.2. Mesure de l'épaisseur de dépôt

Pour estimer l'épaisseur de chaque dépôt on applique pour chaque masse du dépôt après revêtement la formule approximative suivante:

$$e (\mu m) = \frac{m_{dépôtée}}{\rho_{(Ni,Co).S.}} \quad (III. 1)$$

$m_{dépôtée}$ (g): masse obtenue après revêtement.

ρ (g.cm⁻³): masse volumique de cobalt ou de nickel.

S (mm²): surface de l'échantillon après revêtement.

Le calcul de l'épaisseur des différents revêtements pour chaque concentration de Cobalt dans le bain électrolytique sont regroupés dans le tableau (III.1).

Tableau (III.1). Evolution de l'épaisseur de revêtement Ni-Co en fonction de la concentration de Co^{2+} .

Pourcentage de Co^{2+} dans l'électrolyte	Epaisseur (μm)
0	25,292
25	26,822
50	26,974
75	31,022
100	49,656

Pour visualiser les résultats du tableau (III.1) nous représentons sur la figure (III.1) l'évolution de l'épaisseur de revêtement Ni-Co en fonction de la concentration de Co^{2+} dans le bain électrolytique. L'addition du cobalt dans le bain électrolytique provoque une légère augmentation du dépôt Ni-Co. A partir de la valeur de concentration 50 % du cobalt dans le bain, on constate une croissance significative de l'épaisseur du dépôt jusqu'à la valeur de 49,656 (μm) pour une concentration de 100 % en Co où on remarque que la couche déposée est presque le double de l'épaisseur du revêtement obtenu sans ajout de cobalt, qui est de 25,292 (μm). Cela s'explique d'une part, du phénomène anormal du processus du dépôt, d'autre part, de la structure hexagonale compact du cobalt comparativement à la structure cubique à face centrée du nickel. Ces résultats sont en accord avec l'étude réalisée par Kang et al. [1] qui souligne que la présence de Cobalt dans le bain électrolytique augmente l'épaisseur de revêtement d'une manière remarquable.

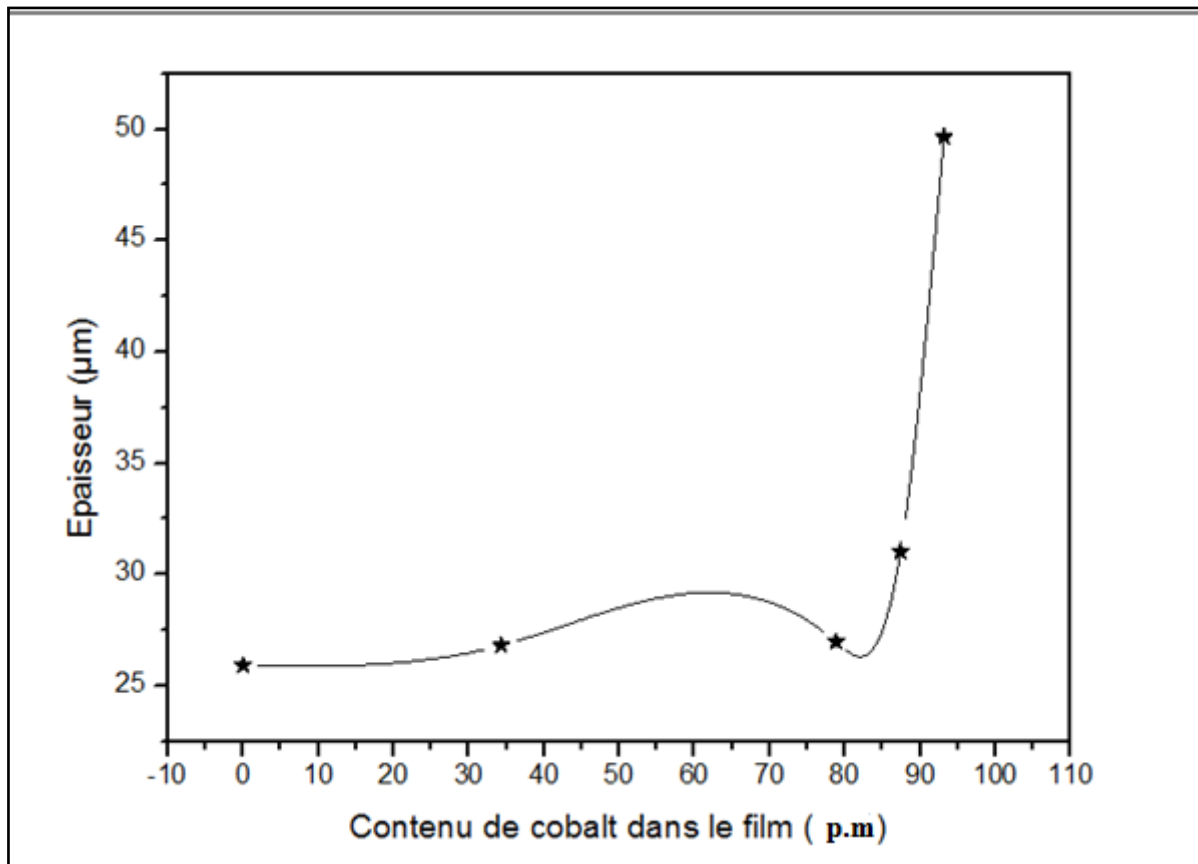


Figure (III. 1). Evolution de l'épaisseur de dépôt en fonction de la teneur en cobalt pour les films Ni-Co déposés à partir des bains d'électrolyte à différentes concentrations de Co^{2+} .

III.2. Caractérisation morphologique et structurale des dépôts de Ni, Co et Ni-Co sur le substrat en acier :

III.2.1. Morphologie par MEB et EDS des dépôts de Ni, Ni/Co et Co sur un substrat en acier :

L'examen au microscope électronique à balayage montre que le dépôt de nickel pur présente une morphologie granulaire compacte et les grains sont présentés sous forme de grappes de tailles diverses, et que tout le substrat est recouvert de façon homogène (figure III.2).

Quant aux dépôts composites, les observations au MEB, des différents dépôts Ni-Co montrent que la morphologie des films examinés est significativement influencée par l'addition de la concentration de Co^{2+} dans le bain de plaquage, (figure III.3-6) respectivement.

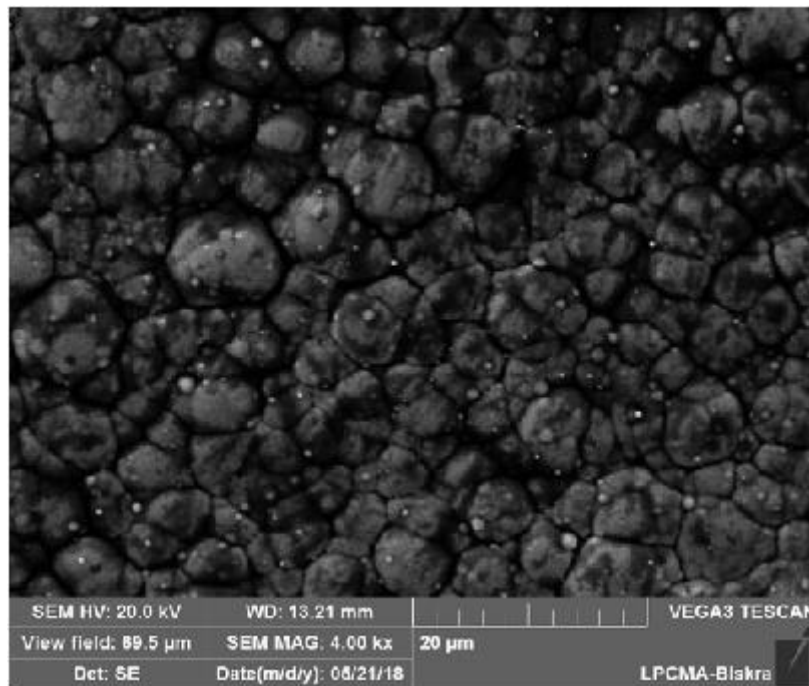


Figure (III.2). Micrographie MEB de revêtement de Ni pur.

La Fig (III.2) montre que lorsque la teneur en cobalt est de 34.32 (p.m), le dépôt présente une morphologie en amas de grain sphériques qui couvre la totalité de la surface du substrat d'une manière uniforme, figure (III.3).

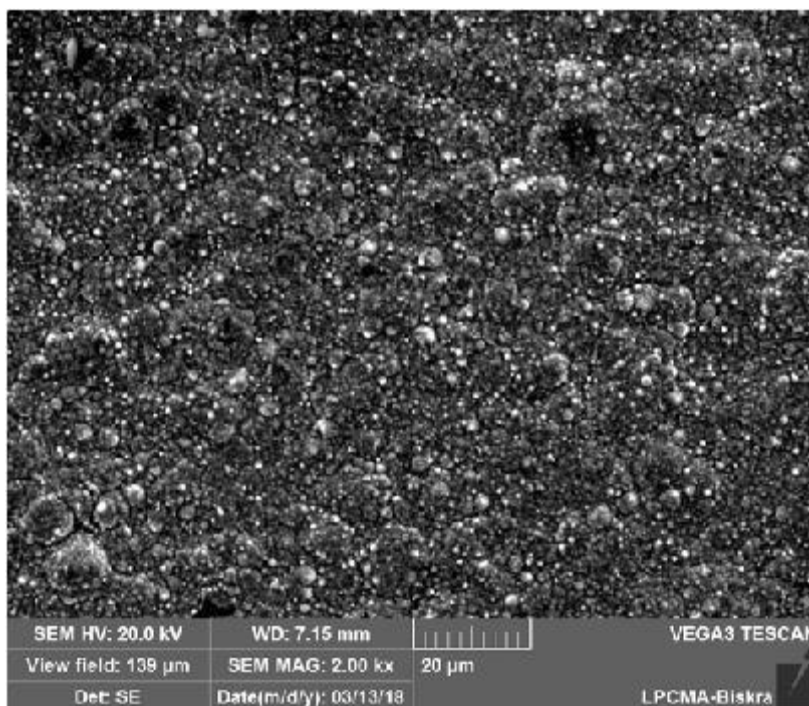


Figure (III.3). Micrographie MEB de revêtement de Ni-34.32 (p.m) Co.

Quand la teneur en cobalt est égale à 78.84 (p.m) figure (III.4), le dépôt présente un changement morphologique en passant de la forme sphérique à la forme pyramidale.

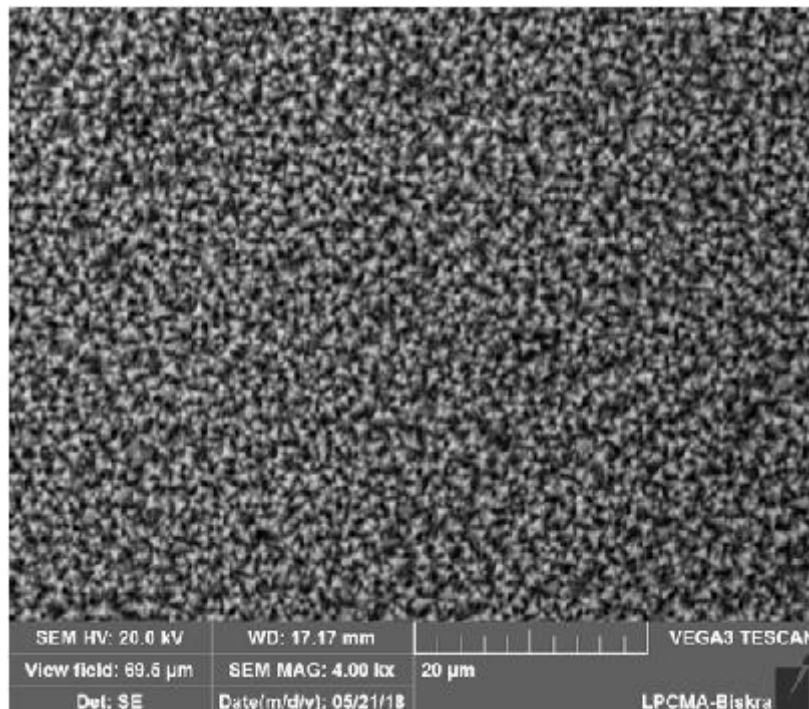


Figure (III.4). Micrographie MEB de revêtement Ni-78.84 (p.m) Co.

Pour les dépôts obtenus avec une concentration de 87.38 (p.m) Co figure (III.5), on constate une même allure de la morphologie que celle obtenue avec un pourcentage de 50% en Co. De plus, on remarque un début de formation des aiguilles dans quelques zones de la surface du dépôt (zones entourées), cela s'explique par le taux élevé du cobalt incorporé dans l'alliage Ni-Co.

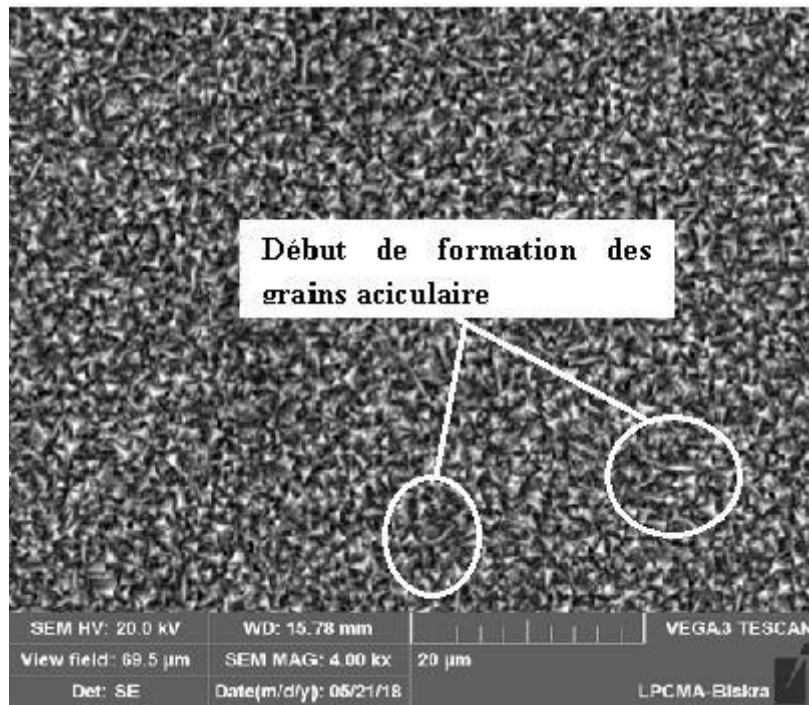


Figure (III.5). Micrographie MEB de revêtement Ni-87.38 (p.m) Co.

Dans la figure (III.6), on constate un changement radical de la morphologie de revêtement de Ni-93.17 (p.m) Co où les grains deviennent sous forme des aiguilles et qui présentent un aspect aciculaire régulièrement ramifiée.

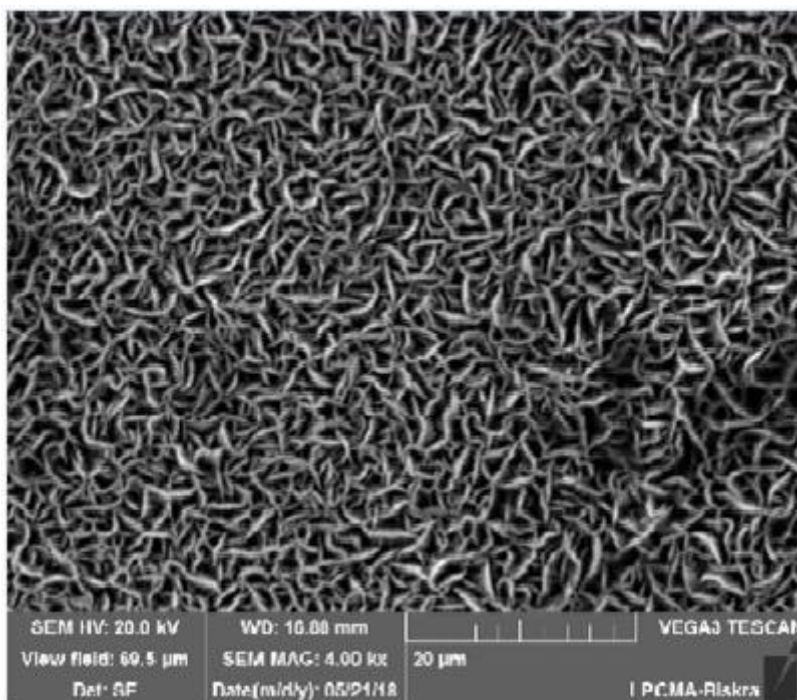


Figure (III.6). Micrographie de revêtement de Ni-93.17 (p.m) Co.

L'ensemble des micrographies MEB présente l'évolution de la surface de revêtement en fonction de la concentration de cobalt dans le bain indique un changement de morphologie qui est passée des grappes sphériques à une structure aciculaire régulièrement ramifiée en passant par une forme pyramidale.

Ce changement de morphologie est lié au changement de la structure cristalline qui passe de la phase cubique à face centrée (cfc) du nickel pur à la phase hexagonale compacte (hcp) de cobalt pur.

Des observations similaires ont été faites par Golodnitsky et al. [2] pour les alliages Ni-Co obtenus à partir de bains de sulfamate non modifiés et d'anions modifiés. Gomez et al. [3] et Wang et al. [4] ont également observé des changements morphologiques similaires pour les alliages Ni – Co déposés respectivement dans le bain de sulfate – citrate et de Watt.

III.2.2. Analyse par EDS des dépôts de Ni, Co et Ni-Co sur un substrat d'acier

La microanalyse du revêtement de nickel pur (0 % Co), cette analyse indique des valeurs de 99,03 (p.m) et 0,97 (p.m) en poids de nickel et des oxydes respectivement. Fig(III.7)

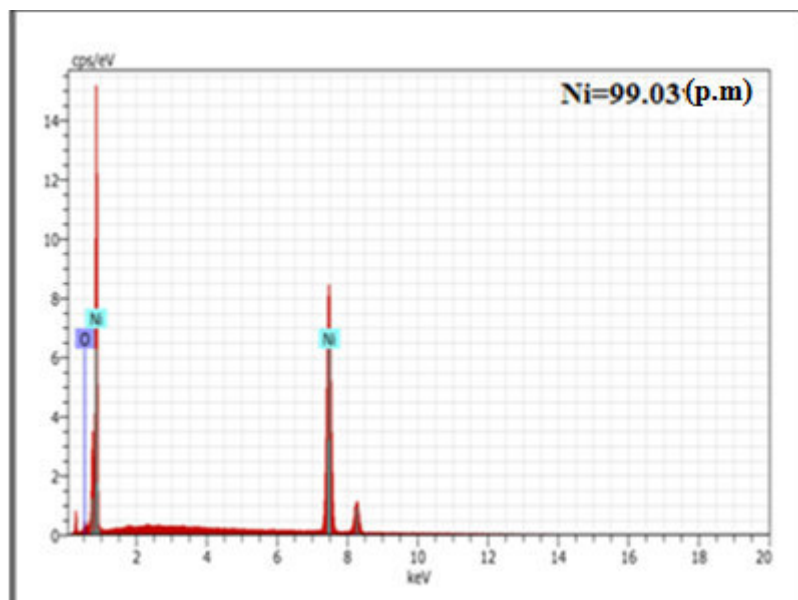


Figure (III.7). Microanalyse du dépôt de nickel pur.

La figure (III.8) présente un changement élémentaire de la composition de dépôt (Ni-Co ; 25 % Co), où on note un pourcentage en poids de 65,37 (p.m) et (34.32) p.m de Nickel et de Cobalt respectivement.

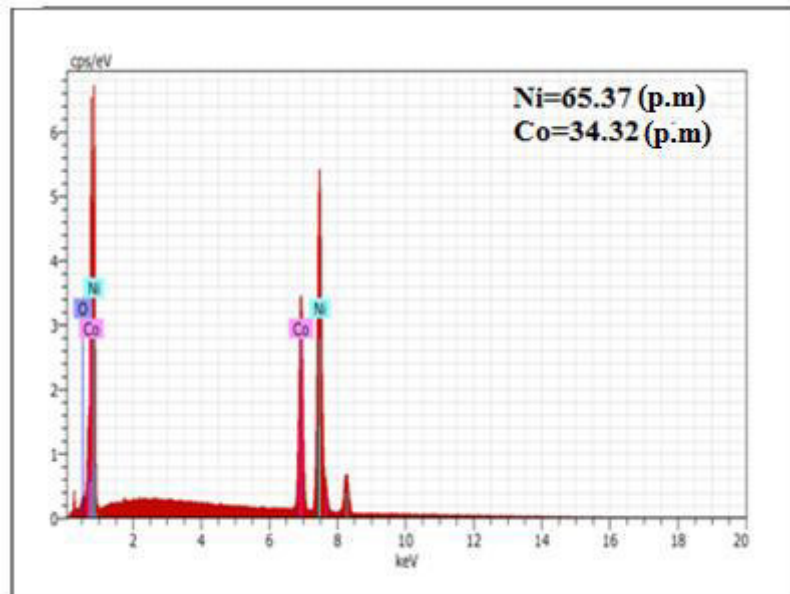


Figure (III.8). Microanalyse de dépôt Ni-34.32 (p.m) Co.

La figure (III.9) présente un taux élevé de cobalt dans le dépôt dont le pourcentage en poids est de 20.45 (p.m) et 78,84 (p.m) de Nickel et de Cobalt respectivement.

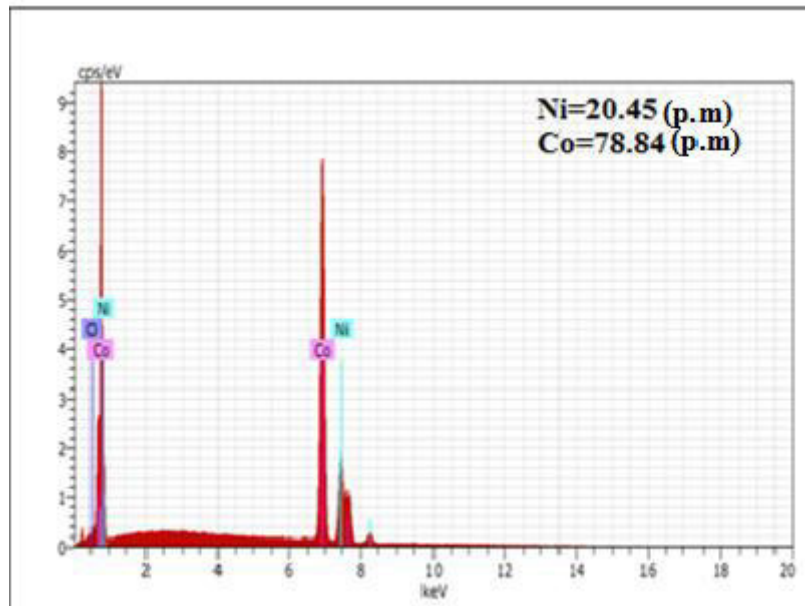


Figure (III.9). Microanalyse du dépôt Ni-78.84 (p.m) Co .

Les dépôts Ni-Co obtenu avec une teneur de 75 % en Co figure (III.10) présente un pourcentage en poids de 11.55 (p.m) de Nickel et 87.38 (p.m) de Cobalt respectivement.

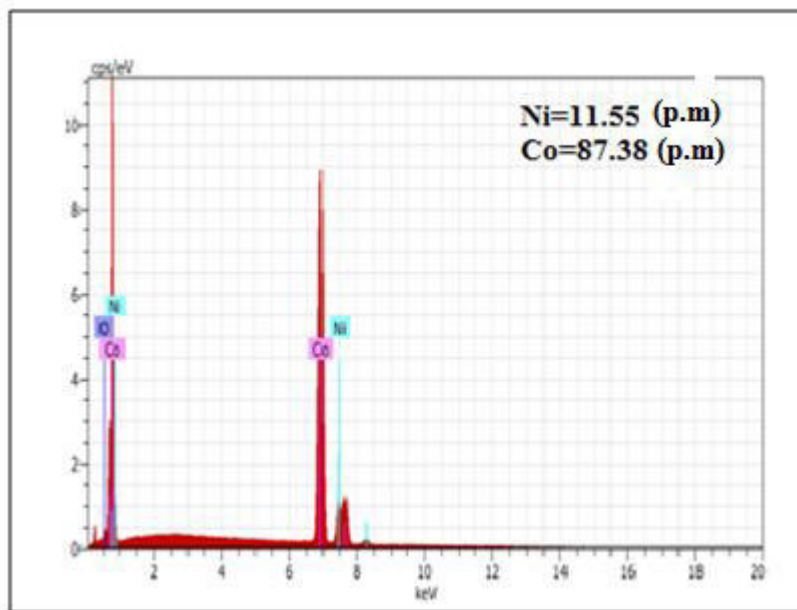


Figure (III.10).Microanalyse du dépôt Ni-87.84 (p.m) Co.

La figure (III.11) présente la composition élémentaire de dépôt de Cobalt pur réalisé par l'analyse EDS. Où on note un pourcentage en poids de 4.31% et 93.17% de Nickel et de Cobalt respectivement.

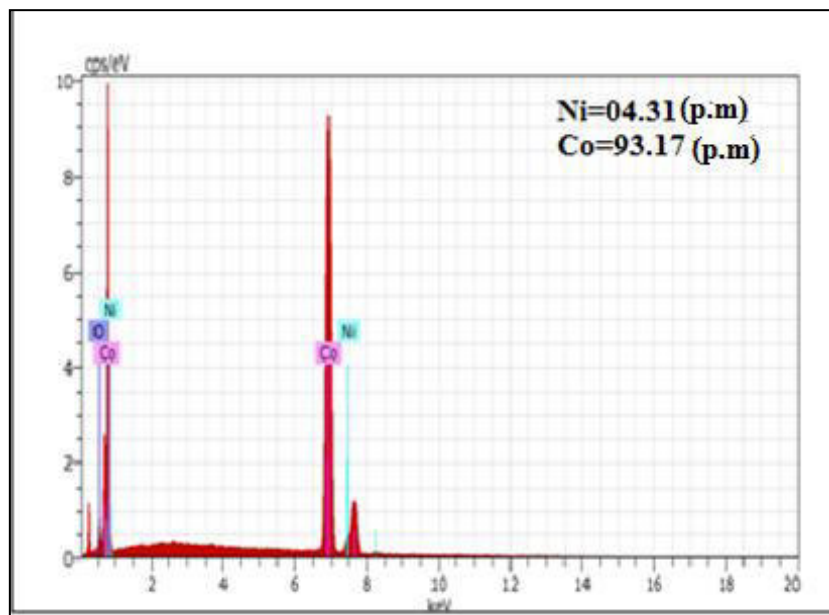


Figure (III.11). Microanalyse du dépôt Co pur.

L'absence du fer dans tous les spectres EDS montre que toute la surface du substrat est entièrement recouverte par le dépôt. De plus, des résultats obtenus révèlent que le cobalt se dépose préférentiellement que le nickel car il s'agit d'une co-déposition anormale des ions de nickel et du cobalt. Ces résultats sont confirmés par de nombreuses études [5-7].

Tableau (III.2). Les données obtenues à partir des mesures compositionnelles.

Concentration de Co (%) dans le bain	EDS		
	Pourcentage atomique de Ni (at%) dans l'alliage	Pourcentage atomique de Co (at%) dans l'alliage	Pourcentage massique de cobalt dans le film (p.m)
00	96.54	00.00	00.00
25	64.92	33.95	34.32
50	20.13	77.31	78.84
75	11.27	84.92	87.38
100	04.05	87.25	93.17

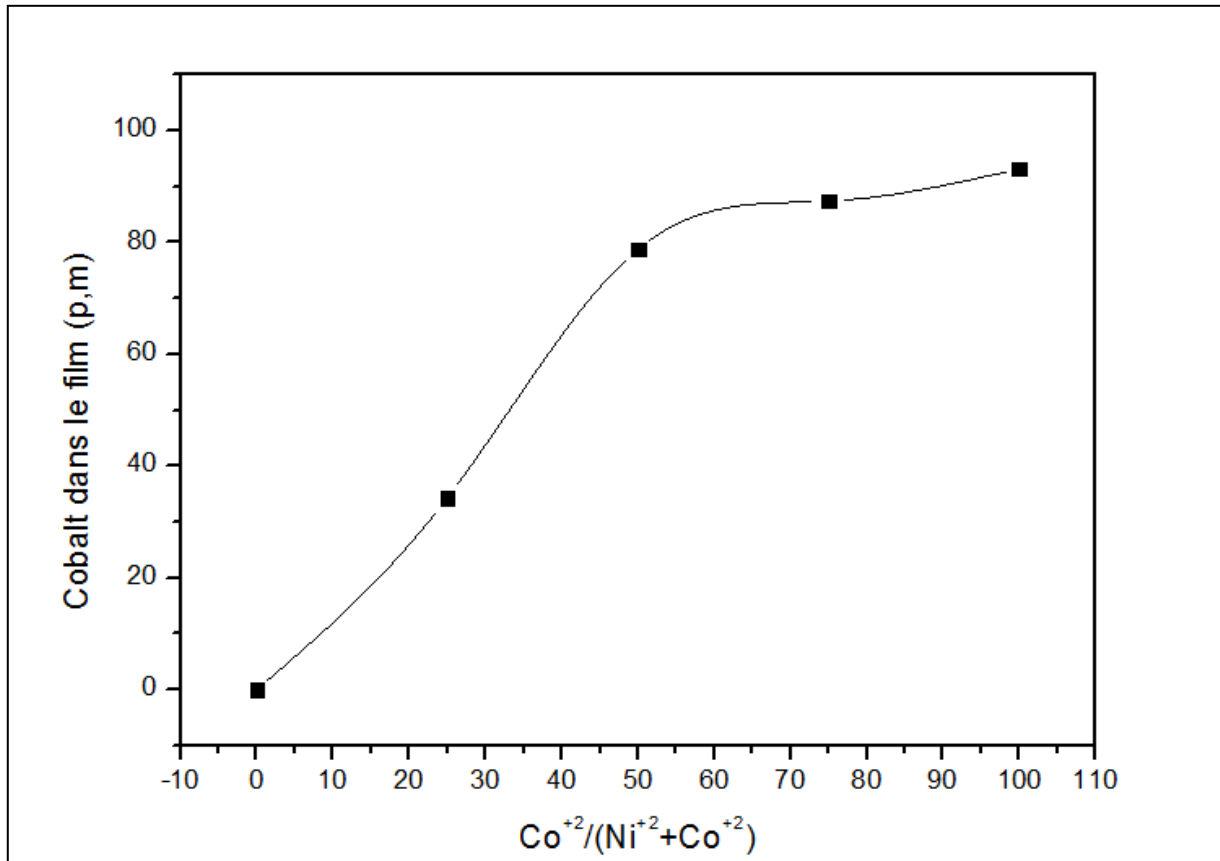


Figure (III.12). Composition des dépôts en fonction de Co dans les bains.

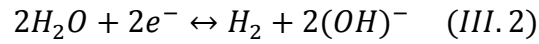
Les figures (III.8-11) des alliages Ni-Co, ne contiennent que du cobalt et de nickel ainsi que quelques traces d'oxygène considérées comme négligeable.

D'après ces résultats, on note que le pourcentage du cobalt dans le dépôt augmente graduellement avec l'augmentation de la concentration de Co dans le bain électrolyte. Il s'agit de la co-déposition anormale des ions Nickel et Cobalt. C'est-à-dire, les ions de Co moins nobles que le Ni se déposent préférentiellement à la surface de la cathode.

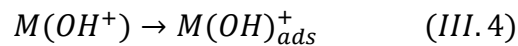
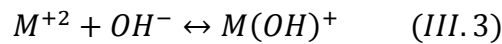
Nos résultats sont en accord avec plusieurs études [8-11] réalisées sur l'électrodéposition des alliages Ni – Co et qui confirment que la déposition de Nickel et Cobalt est de type anormal.

La capacité d'adsorption de $\text{Co}(\text{OH})^+$ sur la surface de la cathode est supérieure à celle de $\text{Ni}(\text{OH})^+$ et par conséquent la réduction du cobalt est favorisée, ce qui explique le phénomène de la codéposition anormale de l'alliage Ni-Co ce qui est en accord avec la littérature [12]. Il est bien connu que le pourcentage de Co dans l'alliage Ni-Co possède une influence significative sur la résistance à la corrosion, la morphologie, la structure de phase et les

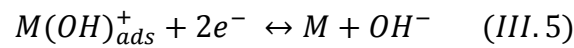
propriétés magnétiques. On générale, le mécanisme proposé pour ce comportement d'électrodéposition est basé sur la formation et l'adsorption des ions des métaux sur le substrat [12] qui peut être exprimé comme suit:



A la cathode :

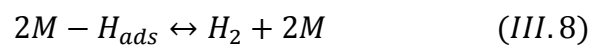
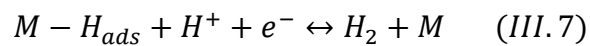
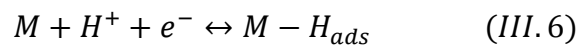


Par la force électrostatique à la cathode :



Le renouvellement de OH^- dans l'équation (III.5) favorise la formation et l'adsorption de $M(OH)^+$.

L'électrodéposition de l'alliage Ni-Co est accompagnée par la réaction concurrente du dégagement d'hydrogène qui se produit souvent sur la surface de la cathode qui peut être résumé en trois étapes [13] :



Où M représente des atomes de Co ou Ni.

III.3.3. Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X

La figure (III.13). Rassemble les diffractogrammes (DRX) des revêtements électrodéposés au sein de cette étude, après comparaison avec les fiches ASTM on peut noter les remarques suivantes :

Le dépôt avec 0 % Co représenté sur la figure (III.13.a) montre un spectre comprenant quatre pics à 44.5, 52, 76.5 et 92.5 °, avec une intensité décroissante, correspondant aux directions (111) (200) (220) (311) respectivement de la structure cubique à face centrée (cfc) de nickel pur. Ce qui nous permet de dire que la croissance des grains de Ni pur a été préférentiellement déposée suivant la direction (111).

Avec la codéposition de Co, la solution solide Ni-Co a été formée. Comme le montre la figure (III.13 b-e), la structure cristalline dépend principalement de la teneur en cobalt des alliages.

Pour l'alliage riche en Ni dont la teneur en cobalt est égale à 34.32 (p.m) Co, présenté sur la figure (III.13.b), le spectre de DRX affiche les mêmes pics de dépôt précédent mais avec une augmentation dans l'intensité de tous les pics comparativement avec les pics de dépôt Ni pur. De plus, on constate un léger décalage du pic (111) vers la gauche cela est due à la présence du cobalt de manière significative.

En ce qui concerne le revêtement dont le pourcentage en Co est 78.84 (p.m), correspondant au spectre de la figure (III.13.c). À côté des deux pics correspondants aux directions (111) (311) de Nickel, déjà détecté dans les deux revêtements précédent, on note également l'apparition de trois nouveaux pics aux positions 42 47.2 et 76 ° correspondants aux directions (100) et (101) et (220) de Cobalt au détriment des pics correspondants aux directions (200) (220) Nickel qui ont disparues totalement.

Quant aux spectres présentés sur les figures (III.13.d),(III.13.e) et qui correspondent aux revêtements dont le pourcentage en cobalt est 87.38 (p.m) et 93.17 (p.m) respectivement, on ne trouve que les quatre pics de cobalt orientés suivants les directions (100) (002) (101) (220), où on note que l'intensité des deux pics orientés vers (100) et (220) Co sont plus prononcés dans le dépôt 93.17 p.m Co comparativement au revêtement 87.84 p.m Co.

D'après toutes ces constatations, on peut dire que la structure des dépôts Ni-Co a progressivement changé de cfc en hcp avec l'augmentation de Co contenu dans le revêtement.

En effet, pour les alliages riches en Nickel dont la teneur en cobalt est égale à 34.32 (p.m), le spectre ne montre que la structure cfc avec une augmentation de l'intensité par rapport au dépôt 0 % Co, ce qui est en accord avec les résultats [2,14].

Ensuite, l'apparition des pics de Cobalt suivant les directions (100) et (101) et (220) dans le dépôt 78.84 p.m Co révèle la formation initiale de la structure hexagonale compacte (hcp) à partir de la structure cristalline cfc. De ce fait on peut dire que le dépôt composite Ni-Co est passé d'une structure entièrement cfc 34.32 (p.m) Co à une structure mixte dont la majorité est hcp et la minorité est cfc pour le dépôt 78.84 (p.m) Co.

Enfin, les dépôts riches en cobalt 87.38 (p.m) et 93.17 (p.m) Co ne montrent que la structure hcp. En effet les changements détectés dans la structure cristalline dans ce travail, ont été également observés dans des études antérieures [8,9, 15, 16].

En revanche, une autre étude réalisée sur des revêtements contenant jusqu'à 79% de Co dans le bain a montré que les spectres DRX de ces dépôts obtenus ne montrent que la structure cfc, et d'une structure cristalline mixte de cfc + hcp a été signalée pour une teneur de 83% en Co ces différentes observations dans la structure cristalline en fonction de la teneur en Co peuvent être dûes aux différentes conditions expérimentales telles que le pH, la surface du substrat et la composition de bain électrolytique. [17].

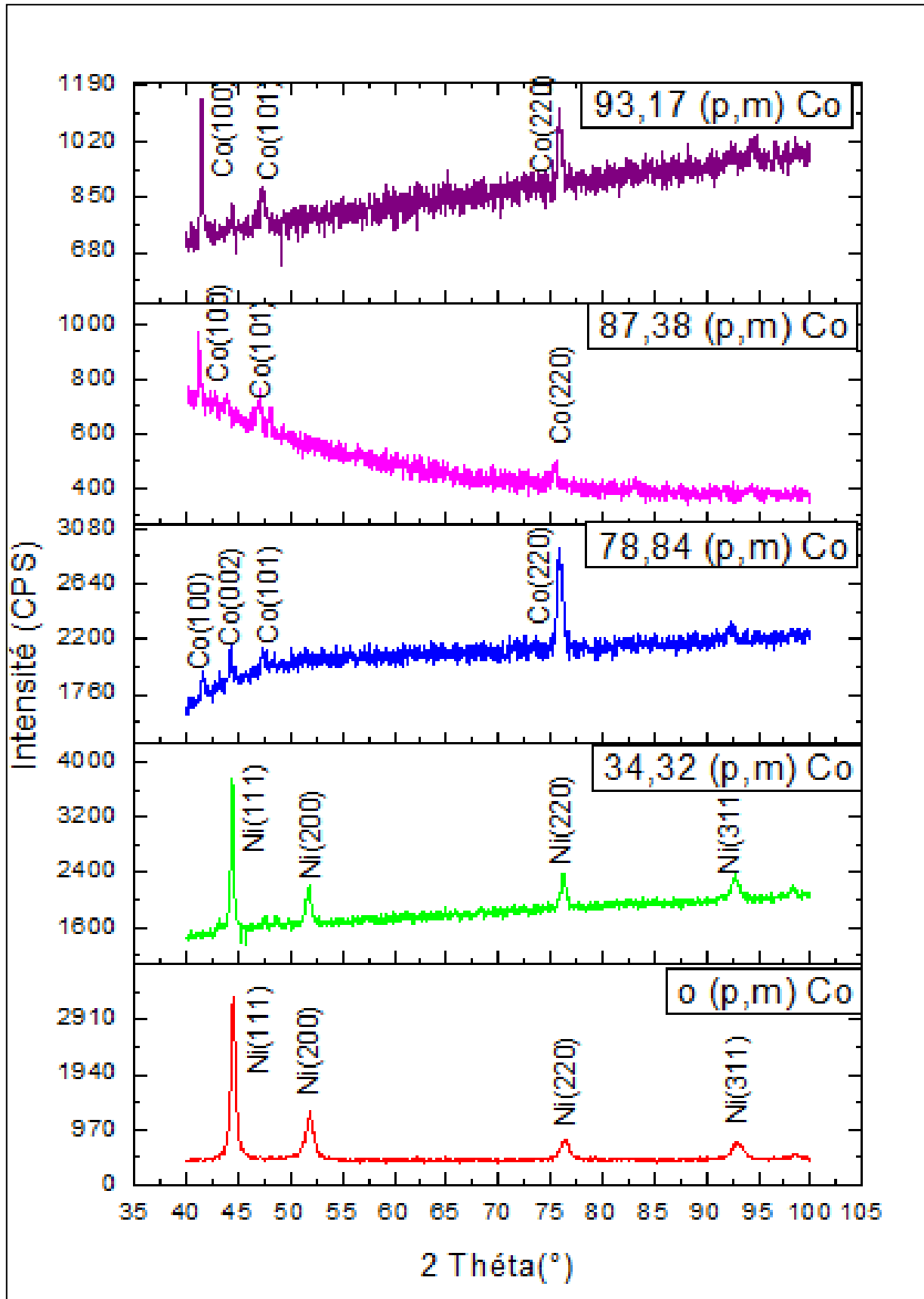


Figure (III. 13). Diffractogramme des rayons X de s dépôts composites Ni-Co avec leur contenu Cobalt de (a) 0 (p.m) , (b) 34.32 (p.m) , (c) 78.84 (p.m) , (d) 87.38 (p.m), (e) 93.17 (p.m)

III.3.4. La taille des grains

Tableau (III.3). Taille des grains des dépôts composites de Ni-Co.

Pourcentage de Co dans le bain (%)	Position (2 Θ)	β (rad)	Taille de grain D (nm)
0	44.70	$5.23 \cdot 10^{-3}$	29.67
25	44.40	$5.58 \cdot 10^{-3}$	28.30
50	75.92	$5.34 \cdot 10^{-3}$	19.12
75	43.83	$8.26 \cdot 10^{-3}$	18.89
100	41.50	$4.58 \cdot 10^{-3}$	33.81

La figure (III.14) montre la relation entre la teneur en cobalt et la taille des grains des revêtements Ni-Co. La taille des grains des revêtements déposés a été déduite à partir de la formule classique de Scherrer, on peut déterminer la taille moyenne des cristallites selon l'axe de croissance [18] :

$$D = \frac{0.94 \cdot \lambda}{\beta_G \cdot \cos \theta} \quad (III.9)$$

La figure suivante (III.14), montre que la taille des grains dépend des conditions d'électrodéposition et de la composition des dépôts. Dans la phase cfc riche en nickel, la taille du grain est d'environ 29,67 nm était assez constante puisque la teneur en Co est passée de 0 à 34,22 % Co. Cependant, la taille du grain a considérablement diminué jusqu'à la valeur de 18,89 nm dans la région de la phase mixte (78,84 - 87,38 % Co). Au-delà de cet intervalle, les ions Co(II) et Ni(II) réagissent avec l' OH^- , entraînant la formation de mono-hydroxydes métalliques qui s'adsorbent sur la surface de dépôt. En raison de la plus grande adsorption de Co(OH)^+ , la teneur en Co dans l'alliage était plus élevée, ce qui a conduit à la formation de gros grains et une structure fibrillaire hcp du cobalt pur dont la taille des grains devient 33,81 nm (Tableau III.3). Ces résultats sont accord avec les études antérieures [19-23].

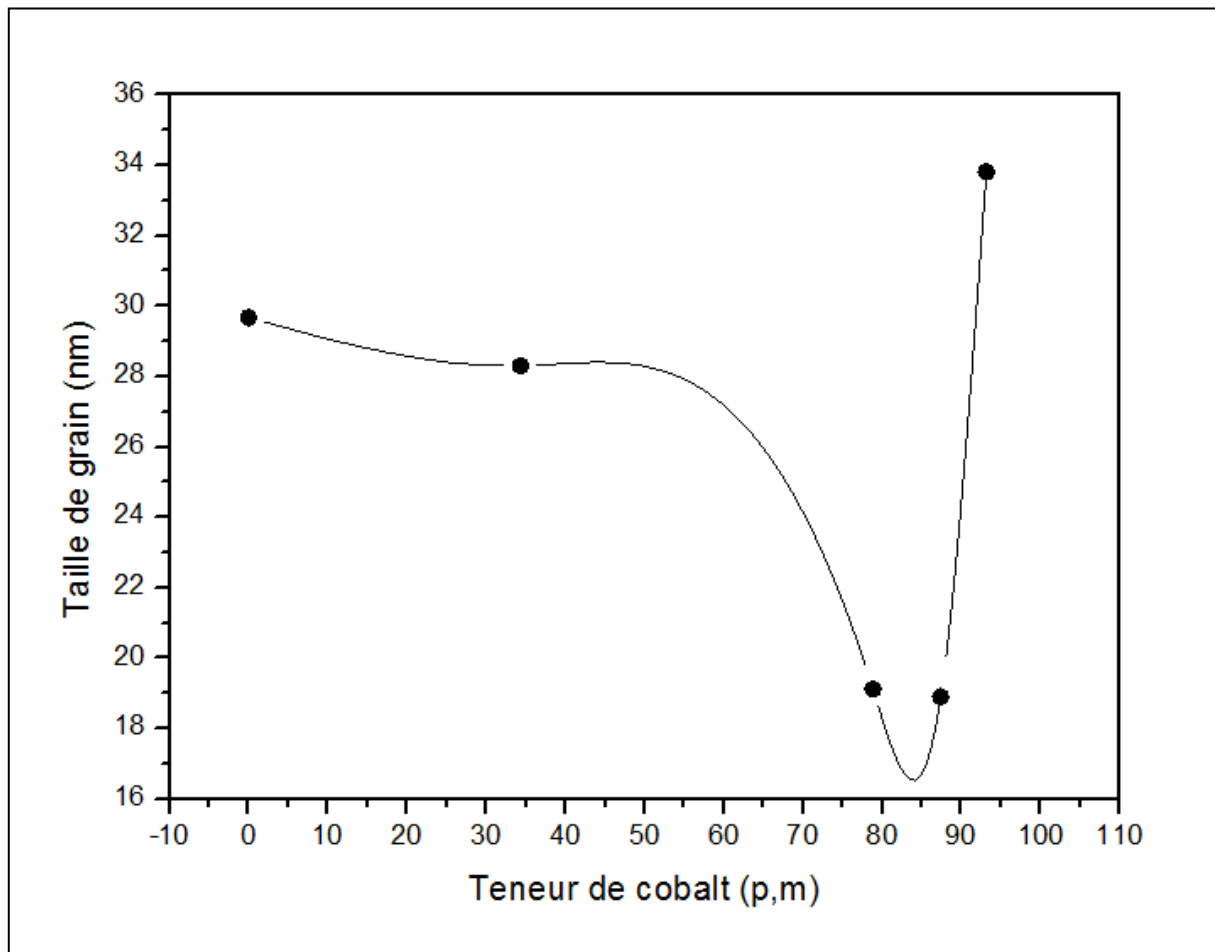


Figure (III.14). Variation de la granulométrie des revêtements Ni-Co en fonction

III.3.5. Calcul de coefficient de texture

Pour mieux comprendre les orientations sous lesquelles la croissance est favorisée, on fait appel aux taux de textures $T_C(hkl)$. Toutes les valeurs de coefficient de texturation $T_C(hkl)$ des couches minces en fonction de pourcentage de Co^{2+} sont présentées dans le tableau (III.4), les coefficients de texturation $T_C(hkl)$ ont été calculés à partir des données de rayons X selon la formule qui mentionné dans la partie (II.7.1. 4).

Tableau (III.4). Coefficient de texture (T_C) des alliages Ni-Co.

Co dans le dépôt Ni-Co (p.m)	$T_C(100)$	$T_C(111)$	$T_C(101)$	$T_C(200)$
0	---	2.68	---	0.73
34,32	---	2.48	---	0.61
78,84	0.68	0.94	0.33	---
87,38	2.0	0.42	0.93	---
93,17	2.07	0.37	0.47	---

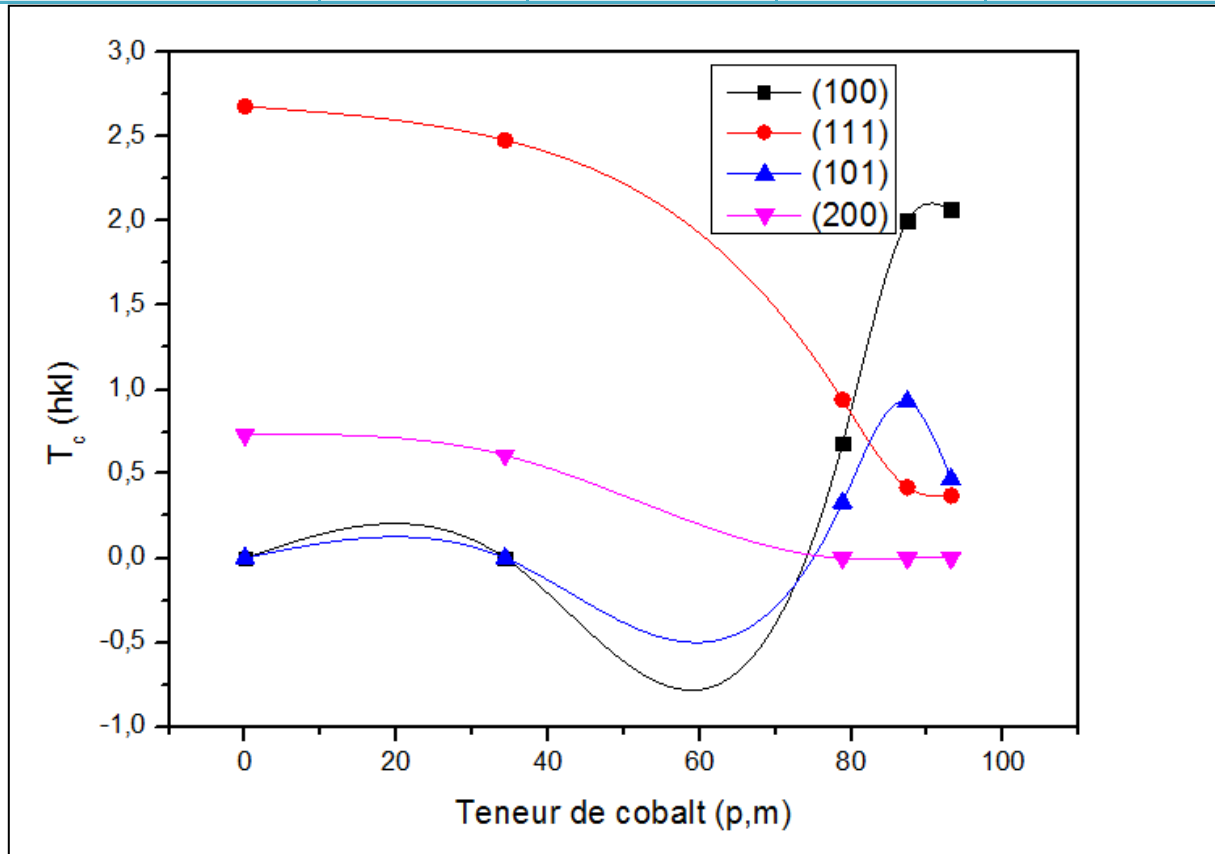


Figure (III.15). Variation de T_C (hkl) en fonction de la teneur en cobalt

Comme on le voit dans la figure (III.15), les coefficients de texture (111) et (200) diminuent et les coefficients de texture (100) et (101) augmentent avec l'augmentation de la concentration de Co^{+2} . Il semble que l'addition de cobalt dans la matrice de nickel empêche la croissance des grains primaires habituellement orientés dans les plans (111) et (200) et fournit des sites de nucléation pour la croissance de nouveaux grains aléatoires orientés vers (100) et (101). La disparition des directions préférentielles (111) et (200) qui correspondent à la structure cfc et l'apparition des directions (100) et (101) qui correspondent à la structure hcp indiquent qu'il y a eu plus de dépôts de cobalt que de nickel. Par conséquent, on peut conclure que la structure des dépôts composites Ni-Co est progressivement passée de cfc à hcp avec l'augmentation de la teneur en Co comme indiqué dans la figure (III.15). Ces résultats ont été confirmés par d'autres chercheurs [19].

III. 4. Etude de la corrosion des dépôts Ni, Co et Ni-Co

III.4.1. Méthode de la masse perdue

Cette technique a été réalisée par l'immersion des différents dépôts élaborés Ni/Co dans une solution agressive de 3,5% NaCl pendant 18 jours à température ambiante. Les échantillons ont été retirés du milieu corrosif rincés, séchés puis pesés afin de déterminer la masse perdue.

Le taux de corrosion de chaque échantillon était calculé par la formule suivante :

$$T = \frac{\Delta m}{S.t} \times 365 \quad (III. 10)$$

T : le taux de corrosion est exprimé en ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{an}$).

$$\Delta m = m_i - m_f$$

m_i : masse de l'échantillon avant le test en (g).

m_f : masse de l'échantillon après le test en (g).

S : surface de l'échantillon en (mm^2).

t: temps de l'exposition en (jours).

Tableau (III.5). Taux de corrosion des dépôts électrolytiques Ni/Co dans le milieu agressif 3,5% NaCl

Co dans le dépôt Ni-Co (p.m)	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)	S (mm ²)	Taux de corrosion (g/mm ² .an)
0	3.9777	3.9596	0,0181	245,15	$1,497.10^{-3}$
34.32	3,3356	3,3286	0,007	202,14	$0.702.10^{-3}$
78.87	4,0370	4,0255	0,0115	217,22	$1,073.10^{-3}$
87.38	4,3188	4,2989	0.1990	212,26	$1,901.10^{-3}$
93.17	4,8044	4,7755	0,0289	223,72100	$2,6194.10^{-3}$

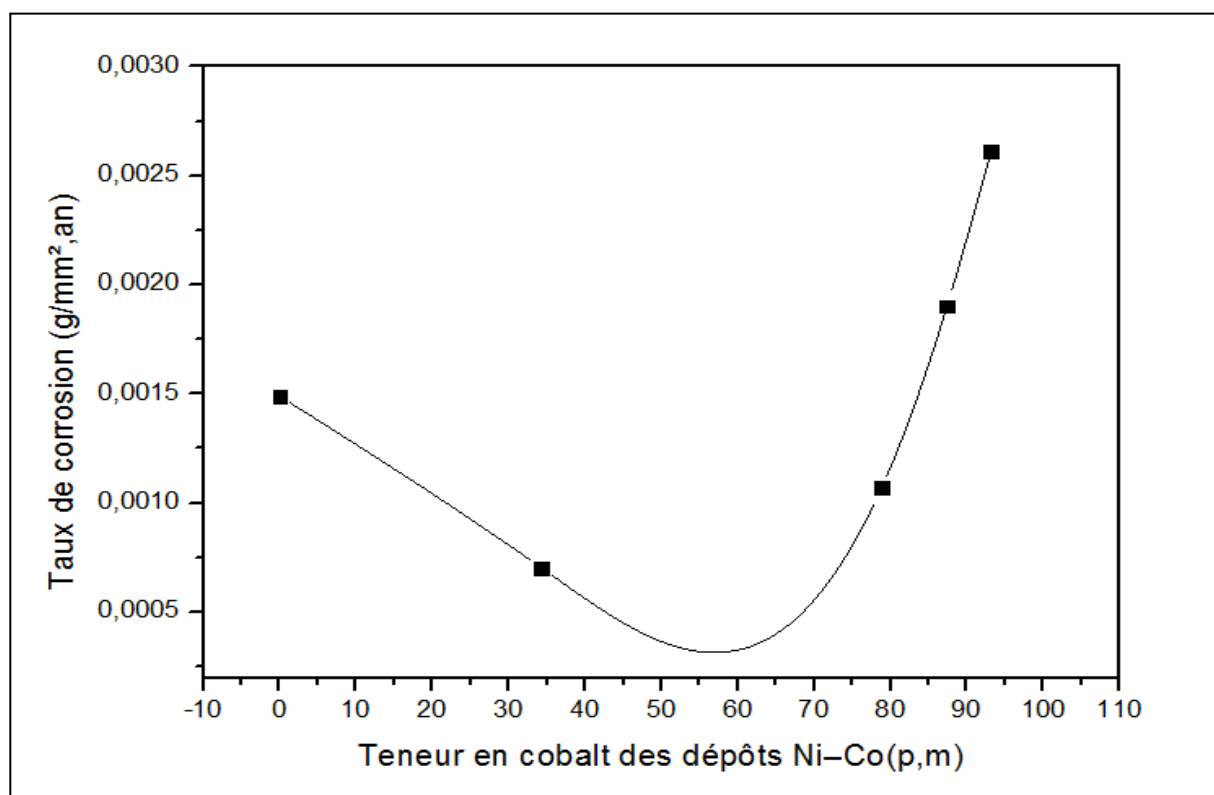


Figure (III.16). Taux de corrosion des dépôts de Ni-Co en fonction du cobalt contenus dans le dépôt

Le tableau (III.5) présente le taux de corrosion des dépôts de Ni, Co et les dépôts composites Ni-Co ces résultats montrent que le taux de corrosion est relativement proportionnellement par rapport à la concentration de cobalt dans l'électrolyte.

Le dépôt de Ni-Co avec un pourcentage de 25 % Co indique le taux de corrosion le plus bas ($0,702 \cdot 10^{-3}$ g/mm².an) cela est dû à la petite taille des grains qui améliore la résistance à la corrosion du matériau. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Yang et al. [24], où il a trouvé que l'addition d'environ 20 % Co dans le revêtement de nickel pur diminue la taille des grains du revêtement Ni-Co et rend la surface plus fine, ce qui peut être bénéfique pour l'amélioration de la résistance à la corrosion du revêtement de l'alliage.

En ce qui concerne le revêtement du cobalt pur, le taux de corrosion indique la valeur la plus élevée comparé au revêtement précédent. Ceci est dû à l'existence de nombreux vides dans la microstructure (voir la figure III.6) [25]. Il est possible que le lieu privilégié pour la corrosion soit situé aux points de raccordement des particules. Par conséquent, la résistance à la corrosion d'un nanomatériau pourrait être améliorée en minimisant les vides, les agglomérats et la taille des particules.

III. 4. 2. Méthode d'analyse électrochimique

III.4.2.1.Polarisation potentiodynamique

La figure (III.17) montre les courbes de polarisation potentiodynamique enregistrées lors des essais de corrosion dans le même milieu corrosif NaCl à 3,5 % à température ambiante. Les données électrochimiques des revêtements extraites des courbes sont résumées dans le tableau III.6.

Tableau (III.6). Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni-Co.

Co dans le dépôt Ni-Co (p.m)	E_{corr} (mv)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	R_p ($K\Omega.cm^2$)	T_{corr} ($\mu m/an$)	E%
Acier	-644.7	15.0	1.2	175	
0	-365,7	1,280	28,34	14,97	91.4
34,32	-443.5	0,225	57.66	02,63	98.5
78,84	-422.2	0,608	49.58	07,115	96
87,38	-477,0	0,926	25,56	10,83	93.8
93,17	-433,2	5,31	05.36	62,20	64.6

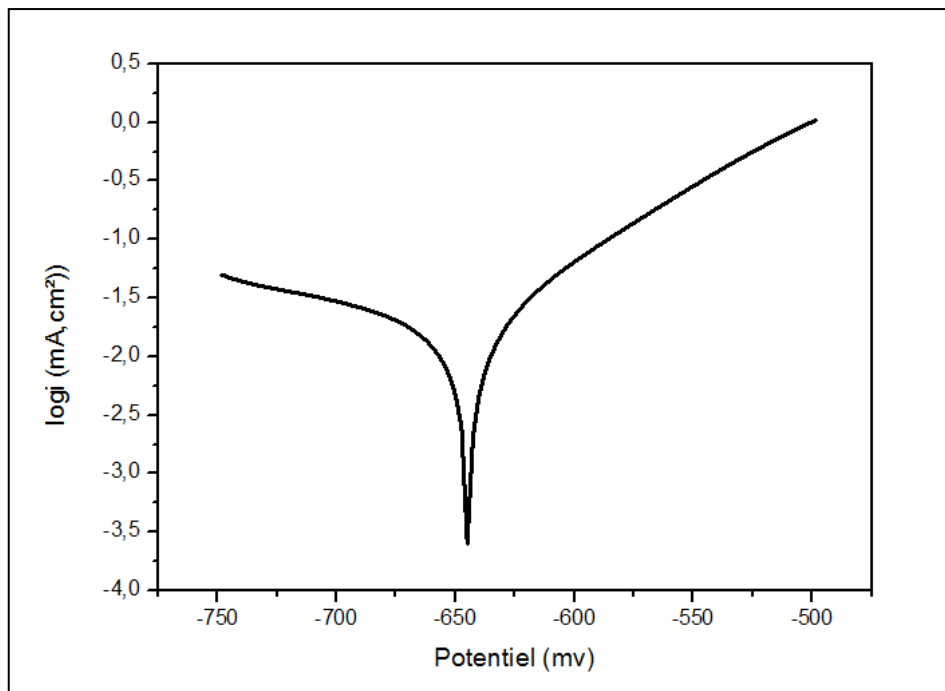


Figure (III.17). Courbe de polarisation de l'acier utilisé comme substrat

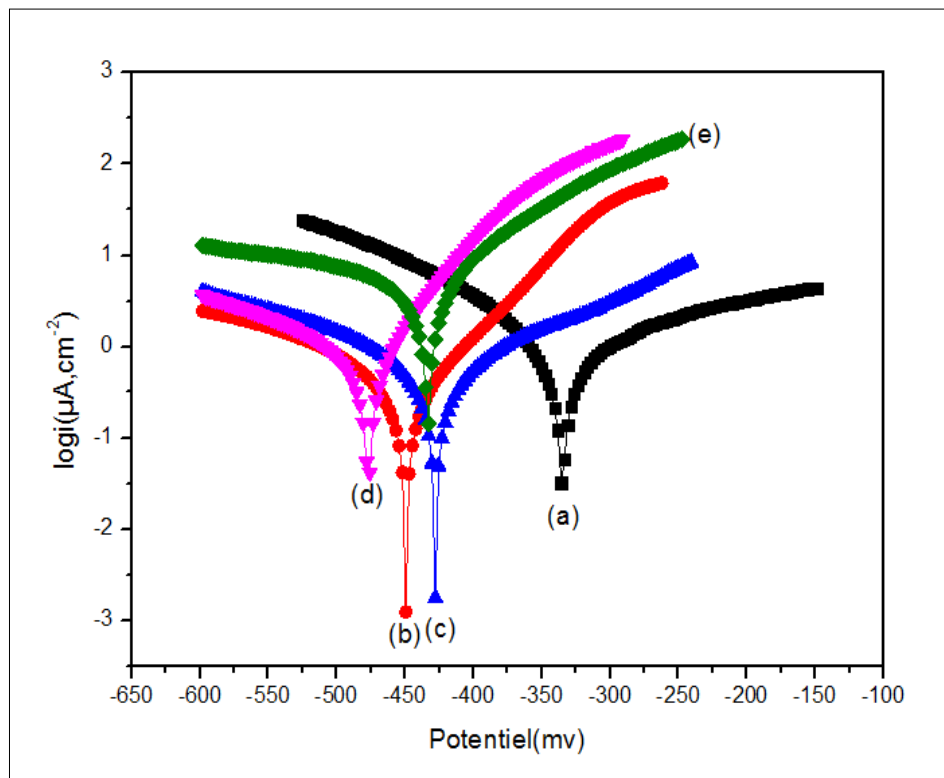


Figure (III.18). Courbe de polarisation potentiodynamique des dépôts Ni-Co en fonction du cobalt (wt %) contenu dans le dépôt: (a) 0 (p.m) Co, (b) 34,32 (p.m) Co, (c) 78.84 (p.m) Co, (d) 87.38 (p.m) Co, (e) 93.17 (p.m) Co.

D'après le tableau (III.7) la densité du courant de corrosion de l'acier est de $15.0 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ qui diminue brusquement jusqu'à la valeur de $1,28 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le Nickel pur. En augmentant la teneur en Cobalt dans le bain d'électrodéposition, on note que la meilleure valeur correspond au revêtement Ni-Co est de 34,32 p.m Co qui atteignant une densité de courant de corrosion la plus faible ($0.225 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

En plus, un paramètre utile qui peut souvent être extrait des courbes de polarisation potentiodynamique est la résistance de polarisation (R_p). Selon les données de tableau (III.7), la résistance de polarisation des revêtements à un comportement réversible à la densité de courant, où on remarque que la valeur de la résistance R_p diminue de 57.66 à 05.36 ($\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$) en augmentant la teneur en cobalt.

La résistance à la corrosion des revêtements déposés peut être corrélée à plusieurs facteurs importants tels que la composition chimique, la structure, la texture ou l'orientation préférée,

la taille de grain, les contraintes résiduelles, les défauts (porosité), la morphologie de surface et la rugosité.

On pourrait supposer que l'addition de Co détériorait la résistance à la corrosion des revêtements composites Ni-Co et que la résistance à la corrosion diminue avec une augmentation du cobalt contenu dans le dépôt. La diminution de la résistance à la corrosion des revêtements composites Ni-Co pourrait être due à plusieurs facteurs. Premièrement, la présence du cobalt dans le revêtement Ni-Co entraîne une diminution de la résistance à la corrosion en changeant la noblesse des matériaux car, le Co est plus actif que le Ni et l'activité électrochimique de le revêtement Ni-Co devrait être supérieure à celle du Ni pur, ceci est en accord avec la littérature [26-28]. Deuxièmement, la formation de la structure hcp du Cobalt a également détériore la résistance à la corrosion du revêtement. En généralement, les structures à deux phases sont moins résistantes à la corrosion que les structures monophasées, car les cellules galvaniques peuvent être facilement formées entre les phases avec des noblesses différentes [29]. En outre, la diminution de la taille des grains a également améliorée la tenue à la corrosion des revêtements. Il est reconnu que les limites des grains sont sujettes à des attaques de corrosion, en particulier pour les matériaux de structure multiphasique [22].

La résistance à la corrosion supérieure du dépôt élaboré (Ni- 34,32 p.m Co) peut être corrélé à (i) la taille modérée du grain, (II) la structure de la cfc et (III) la prédominance relative de l'orientation préférée (111) dans cette structure.

Le tableau (III.7) donne aussi le pourcentage d'efficacité de protection ($E\%$) des dépôts dont l'expression est la suivante :

$$E\% = \frac{i_{corr}(acier) - i_{corr}(dépôt)}{i_{corr}(acier)} \times 100 \quad (III.11)$$

La différence entre les dépôts ne réside que dans la morphologie des dépôts et notamment la taille des grains qui affecte la porosité des dépôts.

I.4. Conclusion

La première partie de ce travail, concerne l'étude de la cinétique de l'électrocristallisation des revêtements Ni-Co, montre que :

- La co-déposition de l'alliage Ni-Co est de type anormale, le Co qui est moins noble se dépose avant le Ni qui est plus noble.
- Les ions du métal le moins noble Co^{2+} ont une influence plus importante sur le comportement de la déposition que l'ion Ni^{2+} .
- La structure de la phase des revêtements Ni-Co est progressivement passée de cfc à hcp avec l'augmentation de Co contenu dans le dépôt.
- Le revêtement Ni-34,32 (p.m) Co présente la résistance à la corrosion la plus élevée.

2^{ème} Partie : Elaboration des dépôts nickel-cobalt-nanoparticules Al₂O₃**III.5. Caractérisation électrochimique des dépôts Ni-Co**

Nous avons constaté que le dépôt composite Ni-Co avec 25 % de Co et qui conduit à un pourcentage massique de 34.32 wt % en Co a permis à l'obtention de la meilleure résistance contre la corrosion. Nous avons maintenu ces conditions opératoires de Ni-Co afin d'obtenir les dépôts composites Ni-Co-Al₂O₃ à différentes concentrations des nanoparticules d'alumine (Al₂O₃).

III .6. Observations par microscope électronique à balayage (MEB)

Il est important d'observer la morphologie de nos dépôts et d'examiner les modifications engendrées par l'addition de l'alumine.

La figure (III.18) montre les images MEB obtenues pour le revêtement Ni-Co électrodéposé en absence et en présence d'alumine tout en gardant la même concentration du cobalt (25%). Comme le montre cette figure, les nanoparticules Al₂O₃ sont dispersées de façon homogène dans la matrice métallique et incorporées dans les revêtements. L'incorporation de particules Al₂O₃ n'a pas affecté fortement l'aspect macroscopique des dépôts. Cependant, microscopiquement, il est clair que la morphologie des dépôts change d'aspect avec l'augmentation de la concentration des particules Al₂O₃ incorporées. Ainsi, les surfaces des dépôts composites étaient plus lisses et avec des grains cristallins de plus petite taille que dans le cas des revêtements sans alumine (Ni – Co). [30].

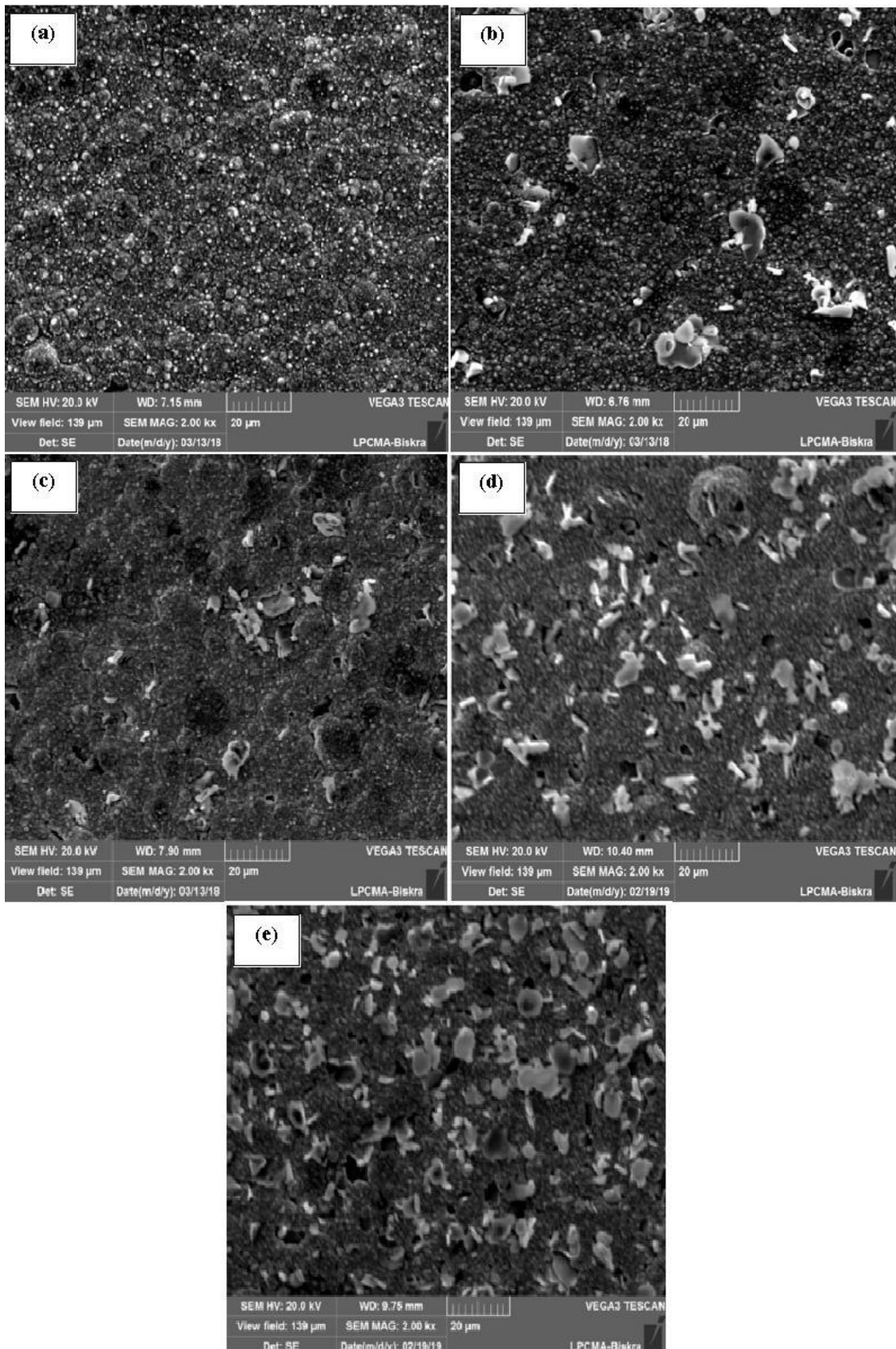


Figure (III.19). Morphologie des dépôts Ni-Co-Al₂O₃ électrodéposés à différentes concentrations d'alumine examinés par MEB (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15 et (e) 20 g/l.

L'addition de la concentration de particules d'alumine dans le bain électrolytique Ni-Co, 25 % Co, augmente l'incorporation des particules d'alumine quantitativement dans les revêtements comme il est illustré dans la figure (III.20). Toutefois, l'augmentation de la quantité de particules d'alumine incorporées n'est pas comparable quantitativement à la quantité de particules chargées à l'électrolyte. Par exemple, en augmentant la quantité de particules de 5 à 20 g/l avec quatre fois, la concentration de particules dans la couche déposée a été augmentée seulement de 2,25 fois. Farrokhzad *et al.* [31] ont signalé que les molarités des particules Al_2O_3 et TiO_2 sont proportionnelles au volume de particules dans le revêtement. Cependant, Gul *et al.* [32] ont constaté que l'augmentation du volume d' Al_2O_3 dans le revêtement n'est pas comparable à l'augmentation de la concentration des particules Al_2O_3 dans l'électrolyte ; une augmentation de six fois d' Al_2O_3 dans l'électrolyte n'a fait qu'augmenter de moins de trois fois la concentration d' Al_2O_3 dans le revêtement. Nguyen *et al.* [33] ont également rapporté des résultats similaires par l'augmentation de la concentration de cendres volantes dans l'électrolyte de 20 à 50 g/l, il pourrait produire des revêtements avec une concentration de particules plus élevée de 2,5 %. La codéposition d' Al_2O_3 par la technique d'électrodéposition peut être attribuée à l'adsorption de particules Al_2O_3 sur la surface cathodique, qui pourrait être expliquée par le modèle de Guglielmi's d'adsorption à deux pas (étapes). Une fois la particule adsorbée, le métal commence à se construire autour de la cathode lentement, encapsuler et incorporer les particules [34], 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 [35].

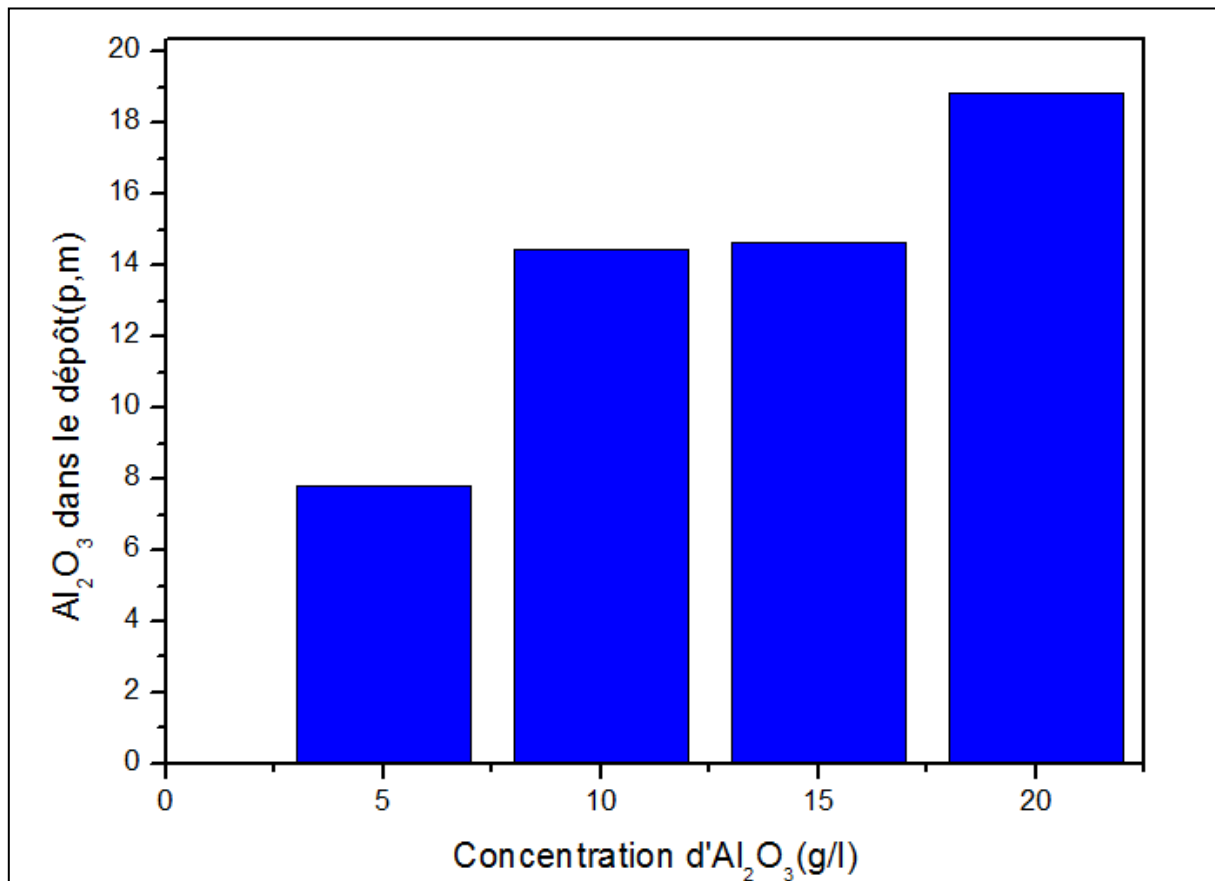


Figure (III.20). L'effet de la concentration des particules Al_2O_3 dans l'électrolyte sur les dépôts Ni-Co- Al_2O_3

L'analyse élémentaire de la composition des différents revêtements Ni- Co réalisées en présence et en absence d'alumine (Figure III.21) effectuée par Energie Dispersive de rayons X (EDX) associée au MEB confirment que le Ni, le Co et l' Al_2O_3 sont les éléments qui constituent nos dépôts.

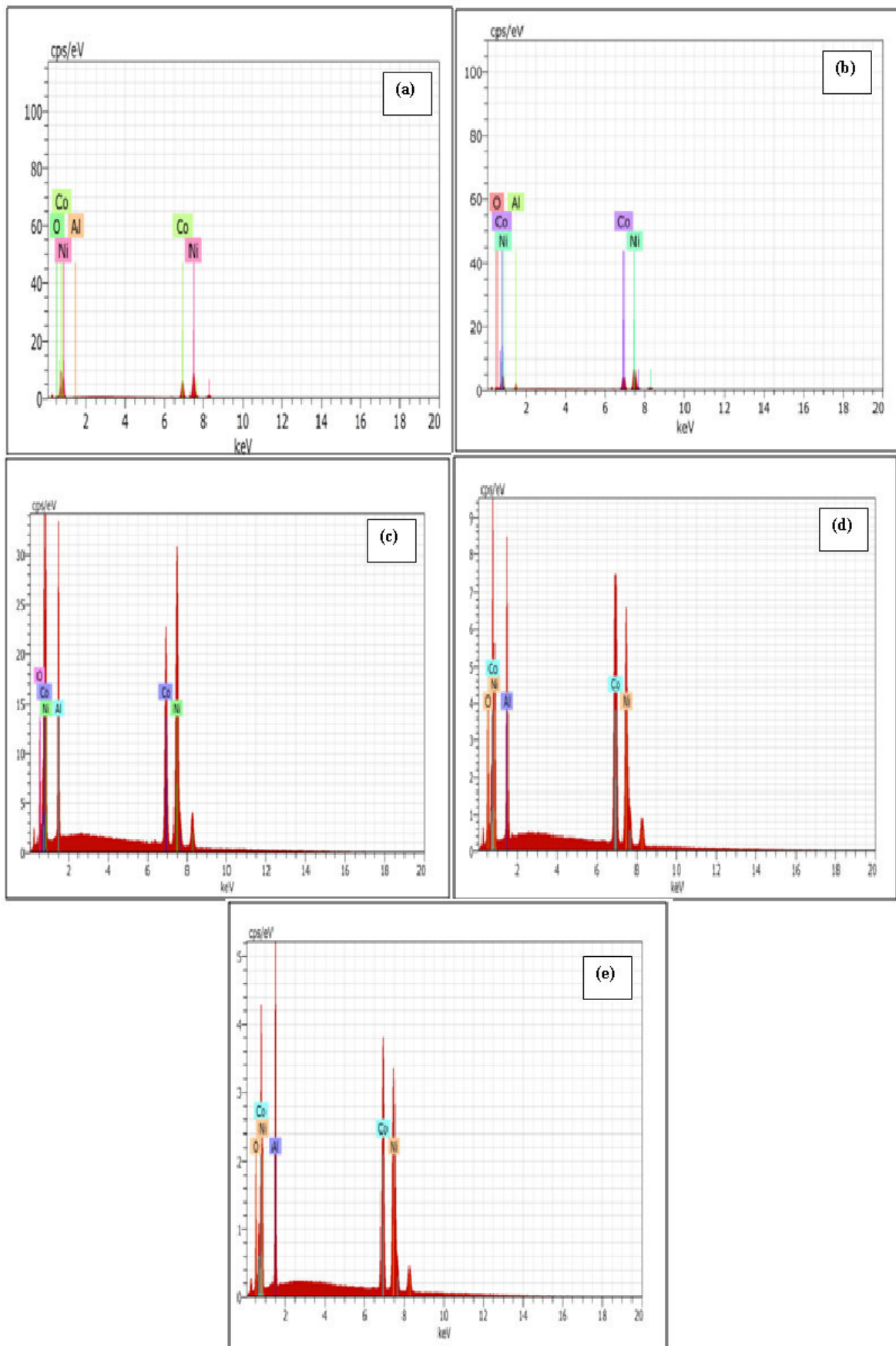


Figure (III.21). Spectres EDS des revêtements composites Ni-Co- Al₂O₃ pour différentes concentrations d'Al₂O₃: (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15 et (e) 20g/l.

Egalement, la composition chimique des revêtements nano-composites est représentée dans le tableau (III.7).

Tableau (III.7): Composition chimique des revêtements composites de Ni-Co-Al₂O₃ obtenue par EDS.

	Pourcentage de Co ²⁺ dans le bain (%)	Al ₂ O ₃ dans l'électrolyte (g.cm ⁻³)	Ni (p.m) dans le dépôt	Co (p.m) dans le dépôt	Al ₂ O ₃ dans le dépôt (p.m)
Dépôt Ni-Co	25	0	65,37	34,32	0
Dépôts composites Ni-Co/ - Al₂O₃	25	5,0	58,12	30,53	7.81
		10	49.27	29.31	14.46
		15	38,97	38,64	14.63
		20	36,88	35,70	18.82

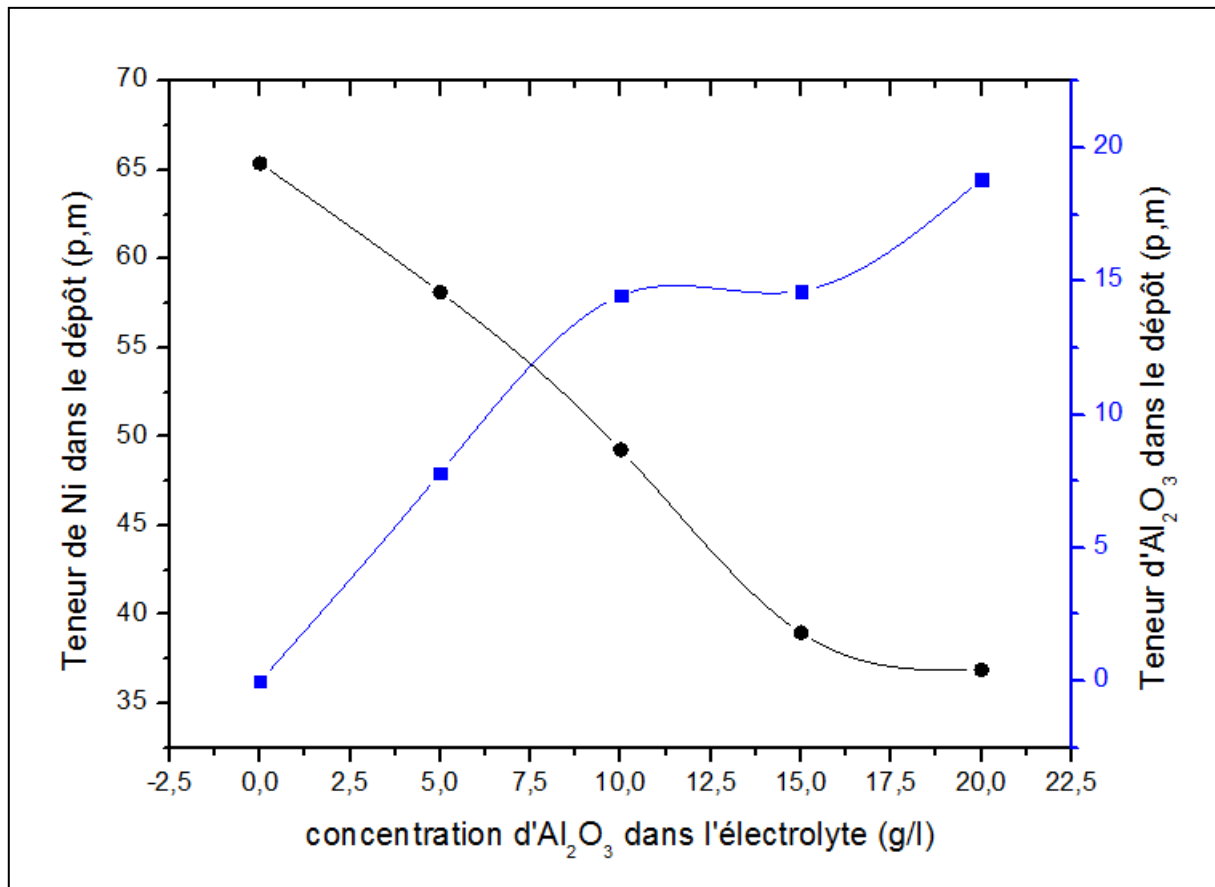


Figure (III.22). Effet de la concentration de nanoparticules Al_2O_3 sur la composition des revêtements.

On remarque que la quantité d' Al_2O_3 dans le revêtement a augmenté avec l'augmentation de la concentration de particules dans l'électrolyte, ceci, confirme l'analyse précédente sur l'effet de la concentration de particules Al_2O_3 incorporés dans le revêtement électrodéposé. En outre, une nette diminution du nickel contenu dans le revêtement déposé est observée avec l'augmentation de la concentration de particules d' Al_2O_3 dans l'électrolyte comme le montre la figure (III.22).

La figure (III.22) expose l'effet de la concentration de Al_2O_3 dans l'électrolyte sur la composition des revêtements composites Ni-Co / Al_2O_3 . On remarque qu'en présence d'alumine, le taux du nickel et du cobalt diminue dans le dépôt. Cette diminution du taux est due à l'insertion des particules d'alumine dans le dépôt. Cependant la valeur critique du cobalt (38,64 p.m Co) correspond au processus anormal relatif au cobalt. Donc, la présence de particules d'alumine limite la croissance des grains Ni et Co pendant l'électrodéposition et induit la formation de surfaces plus fines et plus compactes figure (III.19). les même

constations ont été signalé par Geta Cârâc et al.[30]. Toutefois, Tian et al. [36] ont constaté que l'incorporation de particules d' Al_2O_3 dans le revêtement composite a amélioré la codéposition de Ni et de Co.

Le tableau (III.8) montre également que les teneurs en cobalt dans les revêtements composites étaient significativement élevées. De plus, cela peut être expliqué que la présence d'alumine dans l'électrolyte n'a pas modifié le phénomène de la codéposition anormale. Ces résultats ont été également constatés dans d'autres études [37-39].

III.7. Caractérisation structurale par DRX

Le diffractogramme de la poudre de nanoparticules confirme la structure cristalline de type Rhombohedral d' Al_2O_3 où tous les pics de diffraction caractéristiques d' Al_2O_3 sont observés figure (III.23).

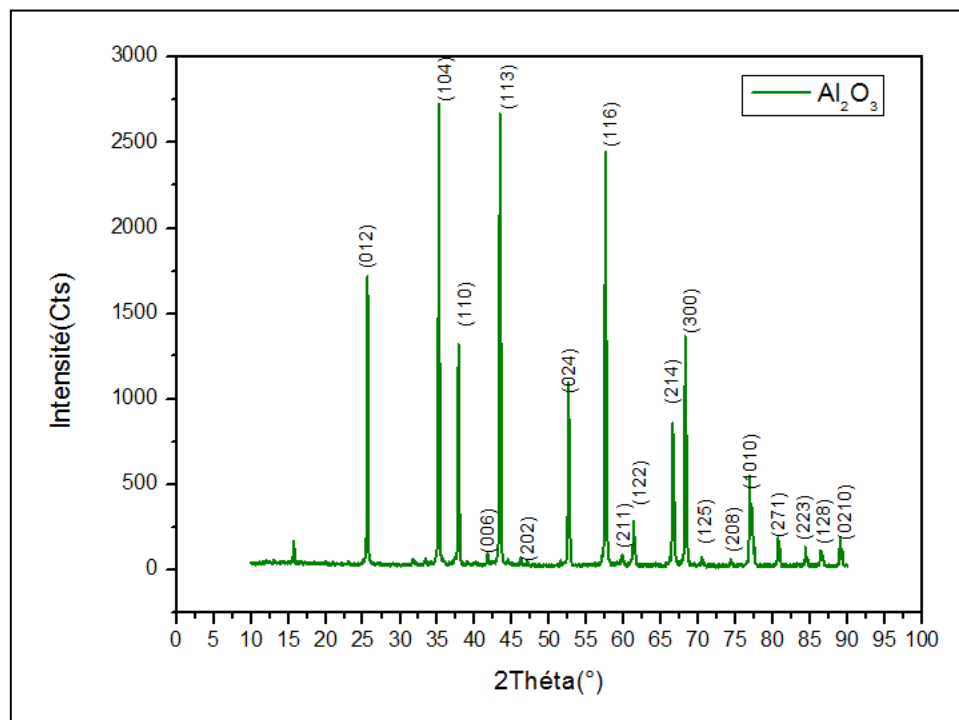


Figure (III.23). Diffractogramme des rayons X d' Al_2O_3 .

Les pics les plus intenses associée aux plans (104), (113) localisé a environ 35.2° et 43.37° respectivement, permet d'accéder aux paramètres de la maille d' Al_2O_3 ($a = 4.7592 \text{ \AA}$, $b = 4.7592 \text{ \AA}$, $c = 12.9920 \text{ \AA}$) cohérent avec la fiche JCPDS (00-043-1484). Ces pics seront ultérieurement utilisés comme preuve de la présence d' Al_2O_3 pour les revêtements. Un calcul de la taille moyenne de grain D (mentionné à la partie II.7.1.2) par la formule de

Scherrer peut également être déterminé à partir du diffractogramme.

La taille des particules estimée grâce à cette méthode est de 40.0 nm. Afin de confirmer l'incorporation d' Al_2O_3 et étudier l'influence des nanoparticules sur la microstructure des dépôts. Nous avons également mené une étude par diffraction des rayons X sur le dépôt Ni-Co, le diffractogramme (figure III.24) correspondant révèle la présence des pics de nickel d'orientation (111), (200), (220) et (311) respective et le pic d'orientation préférentielle (111) possède l'intensité la plus élevée (2056.65) à 2θ $44,4^\circ$ de structure cristalline cubique à face centrée .

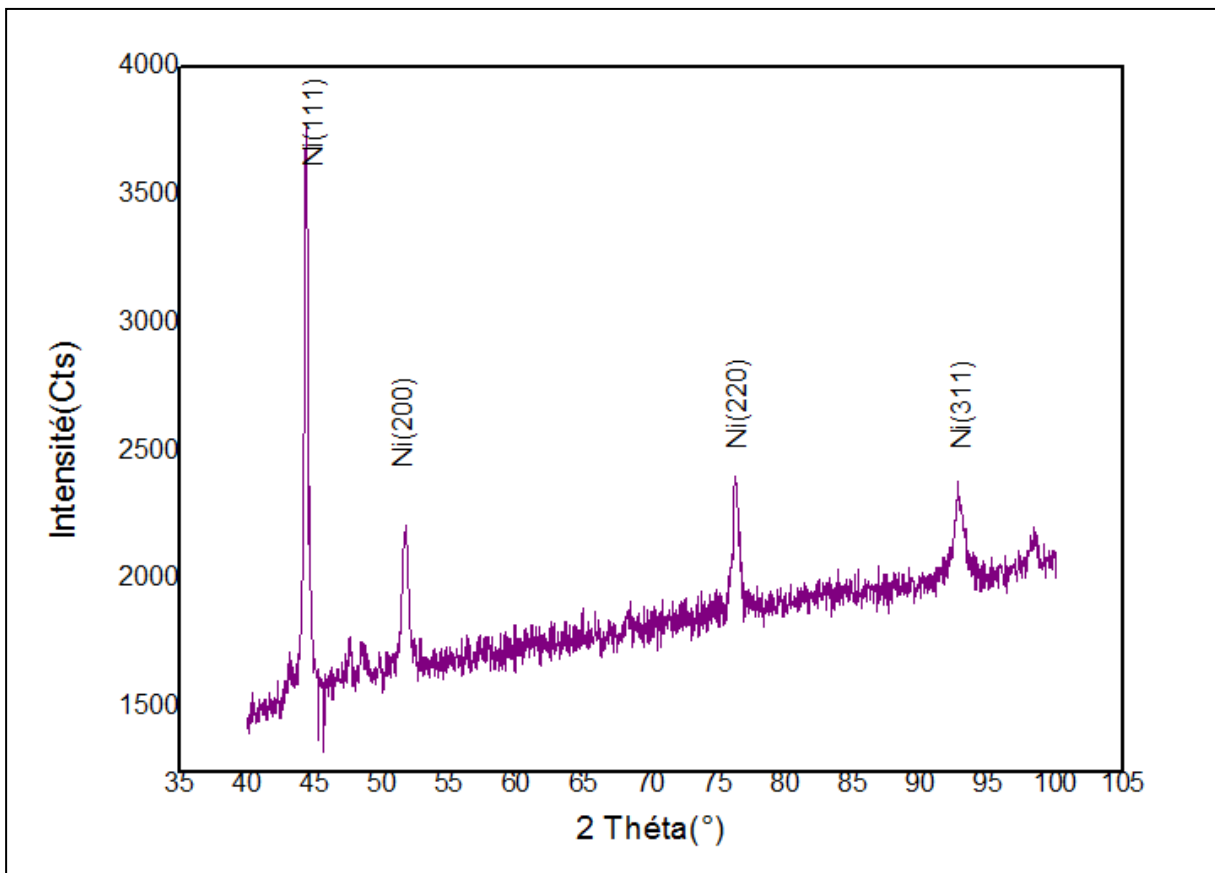


Figure (III.24). Diffractogramme de diffraction des rayons X des revêtements Ni-Co.

Les diffractogrammes obtenus pour des dépôts réalisés avec différentes concentrations en particules d'alumine dans le bain électrolytique sont présentés dans figure (III.25), et les valeurs des différents paramètres sont récapitulées dans le tableau (III.9).

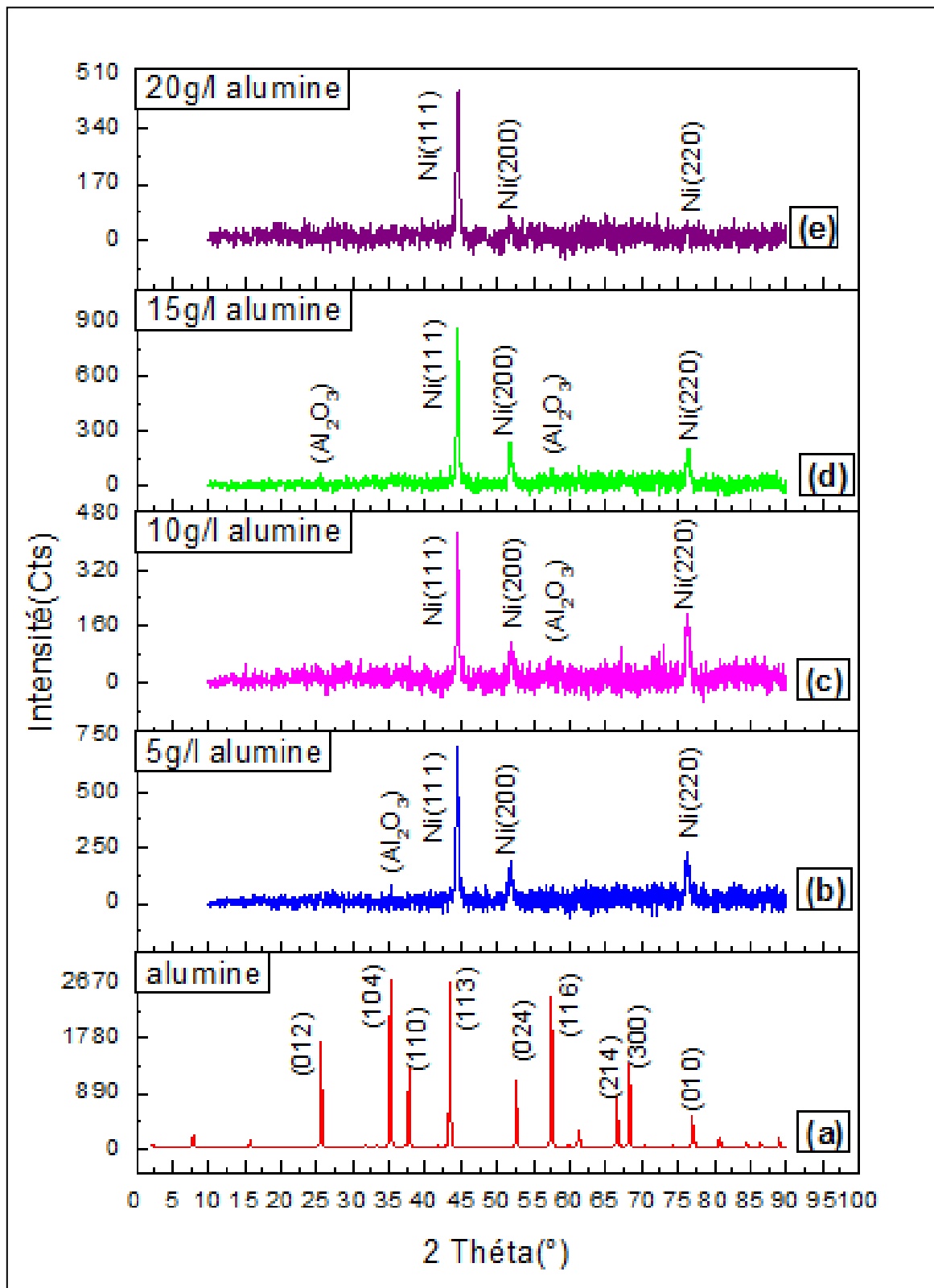


Figure. (III.25). Diffractogramme de diffraction des rayons X des revêtements Ni-Co/Al₂O₃.(a) Alumine, (b) Ni-34.32(p.m)Co/5g/l Al₂O₃, (c) Ni-34.32(p.m) /10g/l Al₂O₃, (d) Ni-34.32(p.m) /15g/l Al₂O₃, (e) Ni-34.32(p.m)/20g/l

Dans le tableau (III.8) nous citons les différents pics trouvés, leurs angles et leurs orientations :

Tableau (III.8). Les orientations pour différentes concentration d'Al₂O₃.

Concentration d'Al ₂ O ₃ (g/l)	Position 2Théta(°)	Intensité (Cts)	Plan (hkl)
0	44.40	2056.65	(111)
	51.76	507.89	(200)
	76.28	464.22	(220)
5	44.42	635.55	(111)
	51.75	142.36	(200)
	76.26	168.36	(220)
10	44.44	375.84	(111)
	51.83	84.02	(200)
	76.31	157.85	(220)
15	25.65	64.57	(012)
	44.42	793.56	(111)
	51.77	197.0	(200)
	76.35	173.0	(220)
20	44.42	416.02	(111)
	51.71	37.92	(200)
	76.21	34.88	(220)

La Figure (III.25) présente les spectres de DRX des revêtements composites Ni-Co – Al₂O₃ avec différentes concentrations d'alumine. En général, l'ensemble des diffractogrammes indique que les revêtements ont une structure cristalline monophasée marquée par la présence de trois pics distincts, le premier situé à $2\theta = 44.4^\circ$, le deuxième à $2\theta = 51.76^\circ$ et le troisième à $2\theta = 76.28$ correspond à la structure cfc avec l'orientation (111), (200) et (220) respectivement. Les plans (111), (200) et (220) correspondent au nickel pur. Le JCPDS 00-004-0850 a confirmé les modèles correspondants au revêtement du nickel.

Une fois que le nano-Al₂O₃ a été codéposé, il n'y a pas de changement notable dans l'orientation mais on constate une diminution remarquable des intensités des pics avec l'augmentation de la concentration de Al₂O₃, ce qui est dû probablement à une structure compacte par rapport au dépôt de Ni-Co pur.

Dans les quatre échantillons codéposés, les pics d'alumine ont des intensités faibles, cela est dû à la petite taille d'alumine (40 nm) et à la faible quantité incorporée dans le revêtement. Des résultats similaires ont été obtenus par Fei Caia [40] et Gang Wu [41].

Ceci met en évidence des modifications microstructurales de ces films. Nous avons aussi estimé la taille des cristallites (D), les paramètres de la maille (a) ainsi que le taux des contraintes (ϵ) des différents dépôts élaborés. La taille des cristallites est déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction par l'utilisation de la relation classique de Scherrer [42]:

$$D = \frac{0.94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (III.12)$$

Où D est la taille moyenne des cristallites (nm), β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, λ est la longueur d'onde des rayons X utilisée $\lambda_{K\alpha 1}(\text{Cu}) = 1.5406 \text{ \AA}$ et θ est la position du pic de diffraction

Concernant les paramètres de maille (a) pour la structure cfc, sont donnés par les équations suivantes [43]:

✚ Pour le système cubique (cfc) :

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (III.13)$$

Avec d est la distance inter-réticulaire, (h, k, l) sont les plans inter-réticulaires, a est l'arête du cube (cfc).

Pour l'orientation (111) cfc, le paramètre de maille devient :

$$a = d\sqrt{3} \quad (III.14)$$

$$d = n \cdot \lambda / 2 \cdot \sin \theta \quad (III.15)$$

$$\text{et } n = 1$$

La détermination des contraintes par DRX se fait par la mesure des déformations et le calcul des contraintes à partir de l'équation suivante [44].

$$\varepsilon = \beta_G / 4 \cdot \tan \theta \quad (III.16)$$

Le tableau (III.9) présente les résultats obtenus pour le pic le plus intense selon la direction (111) cfc.

Tableau (III.9). Evolution des paramètres structuraux de revêtement nano-composite Ni-Co/ Al₂O₃ électrodéposé à différentes concentrations d'Al₂O₃.

Concentration d'Al ₂ O ₃ (g/l)	Position 2 θ (°)	a (nm)	FWHM(°)	β (rad)	ε (%)	D (nm)
0	44.4	0.353	0.3198	5.58. 10 ⁻³	0.341	28.30
5	44.42	0.353	0.3864	6.74. 10 ⁻³	0.412	23.20
10	44.46	0.353	0.3583	6.25. 10 ⁻³	0.382	25.03
15	44.46	0.354	0.3510	6.12. 10 ⁻³	0.374	25.56
20	44.55	0.351	0.5188	9.03. 10 ⁻³	0.550	17.33

Dans le Tableau ci-dessus, nous avons rapporté la taille des grains, la déformation du pic le plus intense dont l'orientation est (111) en fonction de la concentration d'Al₂O₃ dans le bain. La variation de la taille des grains des différent dépôts élaborés est de 28.30 nm [Ni-34.32 (p.m).Co/ 0g/l Al₂O₃) jusqu'à 17.33 nm [Ni-35.7 (p.m).Co/ 20 g/l Al₂O₃). On remarque que la valeur de la taille des grains diminue avec l'augmentation de la concentration d'Al₂O₃ dans la solution. Cela indique que l'Al₂O₃ affine les grains et rend le revêtement contraint.

La valeur de la déformation (ε) de revêtement Ni-Co/ Al₂O₃ calculée pour le pic (111) est donnée dans la figure (III.26), il est clair que la déformation augmente à partir de 0.341% à 0.55% avec l'augmentation de la concentration d'Al₂O₃ dans la solution. D'après Watanabe [45], l'origine des contraintes serait due à plusieurs phénomènes : la coalescence de deux

grains pour former un seul grain afin de minimiser l'énergie de surface, la différence de coefficient de dilatation thermique entre le dépôt et le substrat ou bien l'incorporation d'hydrogène (incorporation en substitution ou insertion, porosité). Les fortes contraintes internes dans les films électrodéposés peuvent produire des phénomènes de fissuration où de flexion. Les contraintes internes résiduelles sont influencées par la densité du courant, la température, l'ajout d'additifs, le substrat, mode d'agitation...etc.

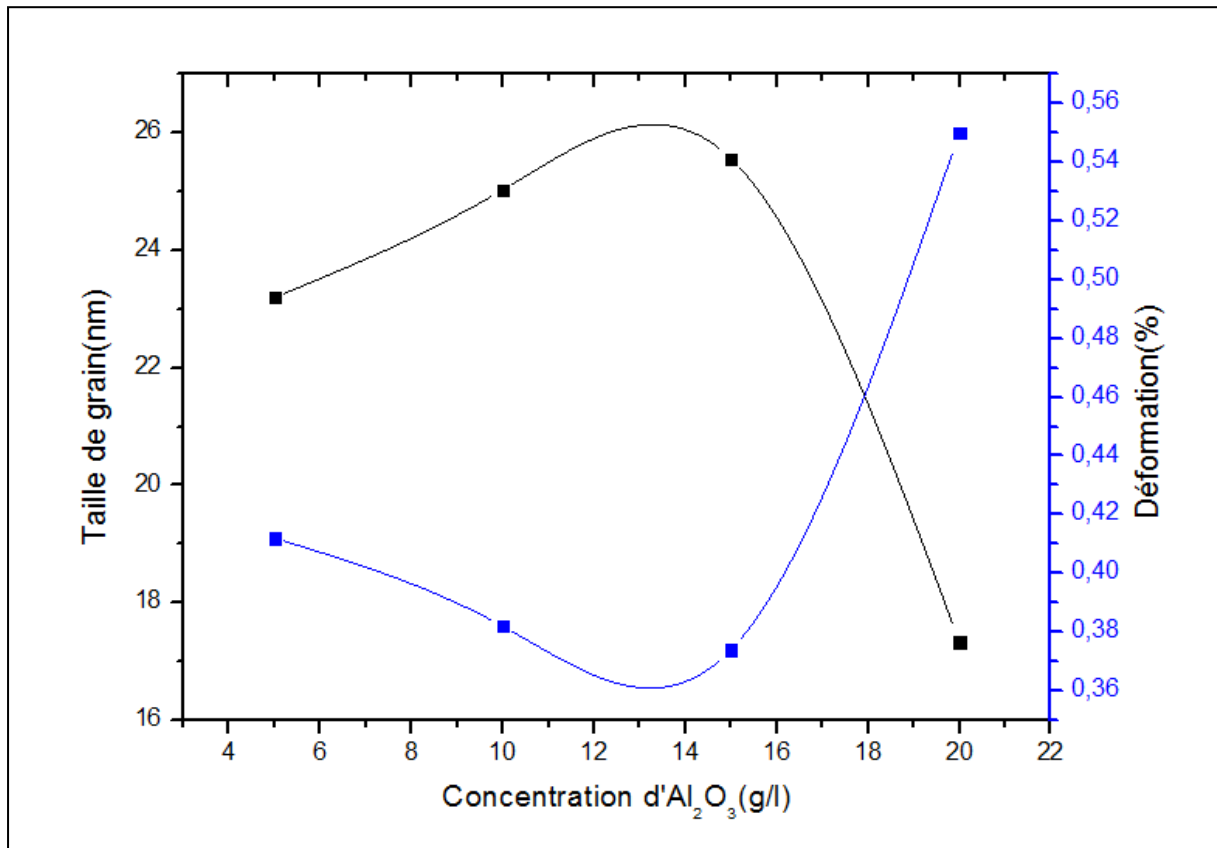


Figure (III.26). Variation de la taille des grains et la déformation
En fonction de la concentration d'Al₂O₃ dans le bain.

III.8. Etude du comportement à la corrosion des revêtements

III.8.1. Méthode potentiodynamique

L'étude du phénomène de corrosion a été réalisée par l'emploi de dépôts de Ni-34 wt% Co électrodéposé en absence et en présence d'alumine comme électrode de travail, puis ils ont été analysés dans une solution de NaCl (3,5%). Les courbes de polarisation ont été enregistrées en effectuant un balayage linéaire de -700 mV à -100 mV avec une vitesse de balayage de 1 mV. S⁻¹ et un temps d'immersion de 15 minutes (Figure III.27). Celles-ci l'obtention des paramètres cinétiques du processus de corrosion présentés dans le tableau (III.10).

Tableau (III.10) : Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni-25% Co/ Al₂O₃

Concentration d'Al ₂ O ₃ (g/l)	I _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} (mV)	R _p (KΩ. cm ⁻²)	C _R (μm/an)
0	0,225	-443.5	84.85	2.63
5	0.192	-323.5	114.6	2.25
10	0.099	-332.0	218.2	1.16
15	0.147	-385.3	173.3	1.72
20	0.170	-330.3	157.0	1.99

D'après les données électrochimiques extraites des courbes de polarisation ci-dessous mentionnés dans le tableau (tableau III.11), la densité de courant de corrosion I_{corr} pour les revêtements nano-composites Ni-Co/ Al₂O₃ est considérablement inférieure à celle des revêtements Ni-25 % Co. Toutefois, I_{corr} pour les revêtements nano-composites Ni-Co/ Al₂O₃ est diminué de la valeur 0,192 μA/cm² correspond à la concentration de 5 g/l d'alumine à 0,099 μA/cm² pour une concentration de 10 g/l d'Al₂O₃, et la valeur de résistance de polarisation (R_p) est augmentée de 114.6 kΩ.cm⁻² à 218.2 KΩ.cm⁻² en augmentant la concentration de particules d'alumine dans l'électrolyte de 5 g/l à 20 g/l.

La performance des revêtements nano-composites Ni-25 %.Co/ Al₂O₃ dans un milieu corrosif peut être liée à quatre parties principales, à savoir le processus de position de l'électrode, les propriétés de la matrice, les propriétés liées aux particules de renforcement et les conditions d'élaboration.

La composition chimique, la structure de phase, la granulométrie et l'orientation préférentielle de la matrice sont des facteurs qui ont des influences efficaces sur les propriétés des revêtements composites. Dans cette partie d'étude, on constate que l'addition d'alumine dans le bain d'électrodéposition conduit à l'amélioration des propriétés des dépôts élaborés. Ceci est dû aux propriétés des particules d'alumines incorporées dans la matrice métallique. Le phénomène d'incorporation des particules inertes joue un rôle de barrière et protège le dépôt dans le milieu agressif. Cette amélioration de la tenue à la corrosion est beaucoup plus marquée à cause d'une part, de la taille de grains qui est de l'ordre de nano, d'autre part, de la densité et la distribution de ces nanoparticules inertes dans les revêtements. En outre, les nanoparticules d'alumine se comportent comme un obstacle inerte contre la propagation ultérieure qui occupe les sites et les lacunes produit lors de l'électrodéposition qui sont responsables à l'attaque du milieu corrosif. Ces effets modificateurs améliorent la résistance à la corrosion des revêtements nanocomposites Ni-25 % Co/ Al₂O₃. Afin d'expliquer l'effet des particules de renfort sur les propriétés de corrosion, plusieurs facteurs doivent être pris en considération. Le premier aspect est de réduire la zone efficace qui est exposée à un milieu corrosif. L'alumine (Al₂O₃) est un matériau isolant chimiquement inerte [46]. Par conséquent, une distribution uniforme des particules de Al₂O₃ sur toute la surface des revêtements nanocomposites Ni-25 % Co/ Al₂O₃ réduit la zone du dépôt exposée au milieu corrosif, ce qui provoque un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles.

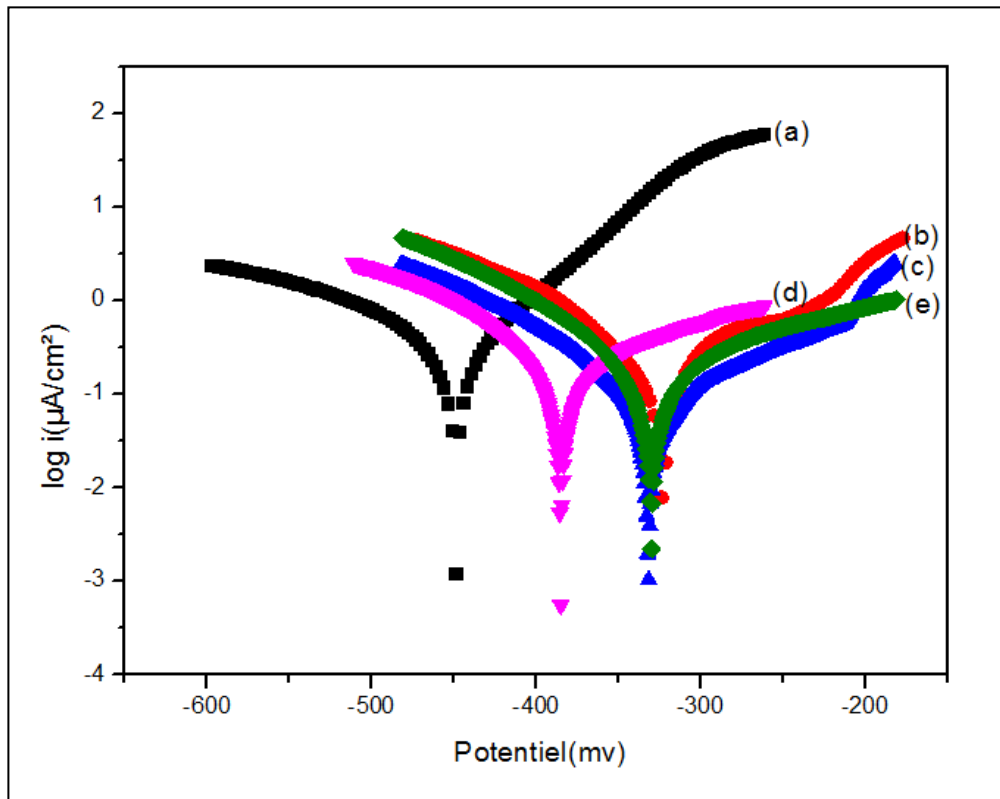


Figure (III.27). Courbes de polarisation potentiodynamique pour le dépôt Ni-Co et diverses quantités de particules d'alumine incorporées dans la matrice Ni-Co.
(a) 0, (b) 7.8, (c) 14.46, (d) 14.63 et (e) 18.82 (p.m) d' Al_2O_3 .

III.8.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans le but d'obtenir des informations concernant l'influence de la concentration de l' Al_2O_3 sur le transfert de charge durant le processus d'électrodéposition des revêtements composites Ni-Co/ Al_2O_3 , des mesures d'impédance ont été réalisées dans le plan de Nyquist. Ces mesures sont réalisées dans un domaine de fréquence de 100 kHz à 100 mHz figure (III.28).

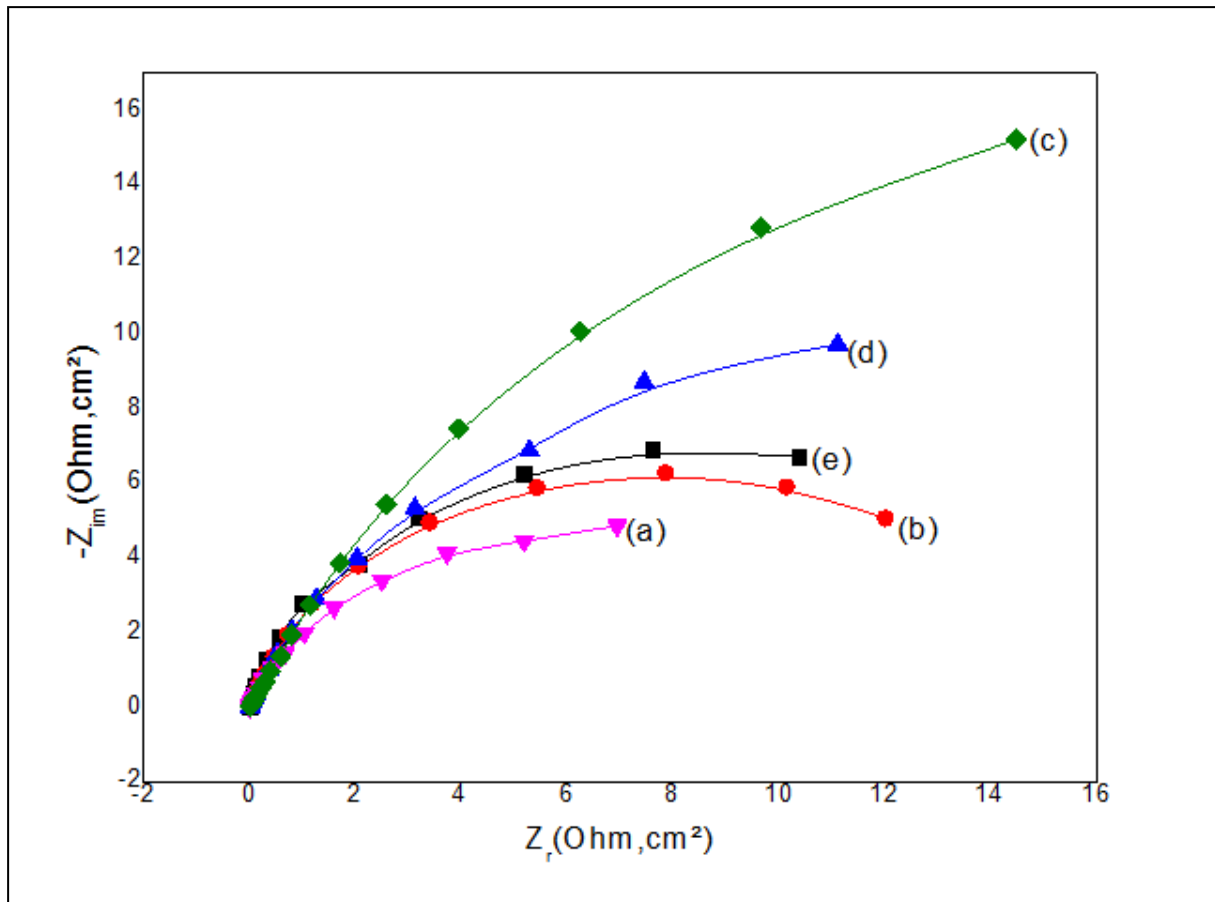


Figure (III.28). Diagramme de Nyquist obtenu pour le dépôt Ni-Co et diverses quantités d'alumine incorporées dans la matrice Ni-Co.

(a) 0, (b) 7.8, (c) 14.46, (d) 14.63 et (e) 18.82 (p.m) d' Al_2O_3 .

Des spectres d'impédance ont été enregistrés pour le dépôt de Ni-Co et les revêtements nano-composites Ni-Co- Al_2O_3 (5, 10, 15 et 20 g/l) dans une solution agressive 3,5% NaCl. L'analyse a confirmé que l'incorporation d' Al_2O_3 améliore la résistance à la corrosion des dépôts composites. La figure (III.28) représente le diagramme de Nyquist observé pour les revêtements nanocomposites Ni-Co- Al_2O_3 qui présentent des valeurs de résistance de transfert (R_t) plus élevées et des valeurs de la double couche (C_{dl}) plus faibles que dans le cas du revêtement sans alumine (Ni-Co), tableau (III.11).

Le revêtement nano-composite Ni-Co- Al_2O_3 (10 g/l) présente une valeur R_t plus élevée ($45152 \Omega \cdot \text{cm}^2$) que les autres revêtements nano-composites Ni-Co- Al_2O_3 (5, 15 et 20 g/l). Ces résultats confirment l'étude de la polarisation potentiodynamique ci-dessus. La résistance à la corrosion a été améliorée par l'ajout d' Al_2O_3 nanométrique dans un revêtement Ni-Co. Ces résultats ont également révélé que le comportement à la corrosion des revêtements composites dépend de la taille, forme et les propriétés des particules co-déposées. C'était bien

connu que la propriété de la résistance à la corrosion des revêtements composites a été améliorée en raison du renforcement des nanoparticules [46-48].

Les courbes d'impédance ont été ajustés avec le logiciel EC-Lab 10.02.

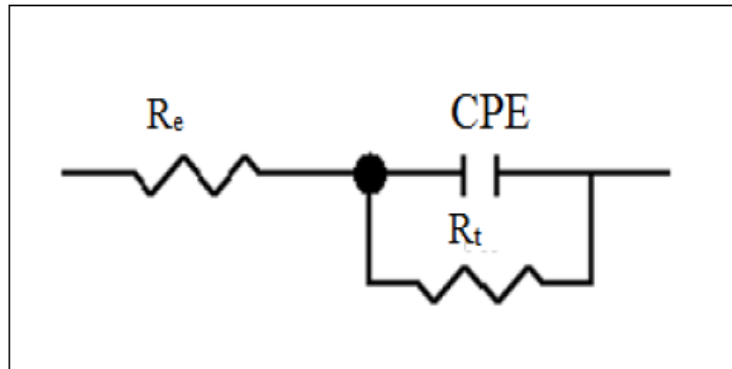


Figure (III.29). Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte

Tableau (III.11). Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance dans une solution 3.5% NaCl pour le dépôts :Ni-Co et Ni-Co-Al₂O₃.

Concentration d'A ₂ O ₃ (g/l)	R _s (ohm.cm ²)	R _{tc} (ohm.cm ²)	C _d (μF.cm ⁻²)
0	4.96	12094	104.6
5	6.12	10023	132.2
10	7.40	45152	59.54
15	7.76	20233	101.2
20	5.61	13139	80.52

III.9. Conclusion

- Les images SEM des revêtements nano-composites montrent que le dépôt Ni-Co/ Al_2O_3 est homogène et compact avec une répartition uniforme des nano-particules sur toute la surface de revêtement.
- L'augmentation de la concentration des particules d' Al_2O_3 dans l'électrolyte entraîne une augmentation du pourcentage en poids d' Al_2O_3 dans le revêtement.
- L'incorporation de particules Al_2O_3 a réduit la taille cristalline du dépôt Ni-Co déposé de 28.30 à 17.33 nm.
- La co-déposition de l'alliage Ni-Co reste de type anormale avec ou sans l'ajout de l'alumine, le Co qui est moins noble se dépose avant le Ni et l'alumine n'a pas d'effet sur l'anormalité de la codéposition du dépôt.
- L'étude de la polarisation potentiodynamique a montré que l'incorporation de nanoparticules d' Al_2O_3 a amélioré considérablement la résistance à la corrosion des revêtements Ni-Co/ Al_2O_3 . La résistance à la corrosion la plus élevée a été obtenue pour une concentration de 10 g/l d'alumine conduisant à un revêtement nanocomposite Ni-Co/ Al_2O_3 contenant 14.46 (p.m) d' Al_2O_3 .

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de notre travail était la réalisation et la caractérisation des revêtements composites Nickel-Cobalt et Nickel-Cobalt-Alumine par la technique d'électrodéposition dont le but d'améliorer la structure, la morphologie et la résistance à la corrosion de ces derniers qui ont trouvé une large étude et applications dans le domaine industriel.

La procédure d'avoir des matériaux composites a été choisi afin d'obtenir les propriétés recherchés. Ceci, nous a obligé d'étudier la variation de la concentration du cobalt dans la matrice métallique du nickel puis l'effet de l'addition des nano-particules d' Al_2O_3 sur le dépôt Nickel-cobalt.

Après la réalisation des dépôts composites Nickel-Cobalt sur un substrat d'acier (A60) préalablement traité, les dépôts sont obtenus en utilisant un bain de nickelage avec différentes concentrations de Co^{+2} sous les conditions suivantes : une densité de courant de l'ordre de $3\text{A}/\text{dm}^2$, une durée de 60 min et une température d'environ 48 C° . On a ensuite en suspension des nanoparticules d' Al_2O_3 avec les concentrations (5, 10, 15 et 20g/l).

◆ *Etude du dépôt Ni-Co*

- ✓ Le test du choc thermique effectuée sur tous le dépôt électrodéposés, nous amené à conclure que ces revêtements sont de bonne qualité et ont une très bonne adhérence.
- ✓ La teneur en Co dans les revêtements Ni-Co a augmenté graduellement avec l'augmentation de la concentration de Co^{2+} dans l'électrolyte, ce qui est confirmé par la déposition anormale des métaux du groupe du fer (le Co qui est moins noble se dépose avant le Ni).
- ✓ La morphologie de surface des revêtements Ni-Co est passée de surface sphérique en grappes à une surface de grains sphériques homogène en augmentant la teneur en Co^{2+} de 0 à 75 % Co^{2+} et la morphologie des revêtements du cobalt pur (100 % Co^{2+}) a montré une structure assez régulièrement ramifiée.
- ✓ La structure cristalline et la composition des phases dépendent principalement de la teneur en Co. La structure de phase des revêtements Ni-Co est passée progressivement de la structure cubique à face centré (cfc) à une structure hexagonale compacte (hcp) en augmentant la teneur en Co.
- ✓ Le revêtement en 25 % Co^{2+} dans l'électrolyte (Ni-34.32 Co p.m) présentait une résistance à la corrosion la plus élevée en raison d'une seule phase de structure cfc, de la taille modérée des grains et de la prédominance de l'orientation préférée (111).

- ✓ Les tests de corrosion pour les différents dépôts électrodéposés dans le milieu (3.5% NaCl), à la température ambiante pendant une durée de 18 jours par la technique de la masse perdue ont montré que le taux de corrosion croît avec l'augmentation de la concentration de Co^{2+} dans l'électrolyte. Ceci confirme les résultats précédents et que les deux techniques sont fiables.

Etude du dépôt Ni-Co avec Al_2O_3

- ✓ L'électrodéposition par courant direct peut être employée pour produire des revêtements composites de Ni-Co/nano- Al_2O_3 d'une surface plus lisse avec des grains cristallins plus fin. Les nanoparticules Al_2O_3 sont distribuées uniformément dans le dépôt.
- ✓ Les revêtements composites Ni-Co/ nano- Al_2O_3 présentent une seule phase d'une structure cubique à face centrée (cfc). L'introduction des nanoparticules Al_2O_3 n'influe pas sur l'orientation préférée (111) comparant avec le dépôt sans alumine.
- ✓ La codéposition de revêtement Ni-Co reste toujours de type anormal par l'ajout de l'alumine. Ce dernier n'a pas d'effet sur le type anormal de la co-déposition.
- ✓ La quantité maximale de nanoparticules d' Al_2O_3 a été incorporée dans les revêtements nano-composites Ni-Co/ nano- Al_2O_3 est obtenue à une concentration de 20 g/l.
- ✓ Le test de polarisation potentiodynamique a indiqué que l'incorporation des nanoparticules d' Al_2O_3 conduit à une amélioration d'une manière significative la résistance à la corrosion des revêtements de Ni-Co. La valeur la plus élevée a été obtenue pour une concentration de 10 g/l d' Al_2O_3 . La présence d' Al_2O_3 améliore les propriétés microstructurales et protège le métal contre la corrosion et par conséquent augmente-la durée de vie des matériaux utilisés dans différentes applications technologique.
- ✓ L'incorporation d' Al_2O_3 dans le film Ni-Co change la morphologie du dépôt, favorise la structure (cfc) et diminue la taille des cristallites et la rugosité du film.

Annexe

Name and formula

Reference code: 00-004-0850
Mineral name: Nickel, syn
PDF index name: Nickel
Empirical formula: Ni
Chemical formula: Ni

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm3m
Space group number: 225
a (?): 3,5238
b (?): 3,5238
c (?): 3,5238
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 8,91
Volume of cell (10⁶ pm³): 43,76
Z: 4,00
RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Educational pattern
Forensic
NBS pattern
Quality: Star (S(

Comments

Color: White
Sample source: Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd .
Analysis: Spectrographic analysis show <0.01% each of Mg, Si and Ca .
Temperature: Pattern taken at 26 C .

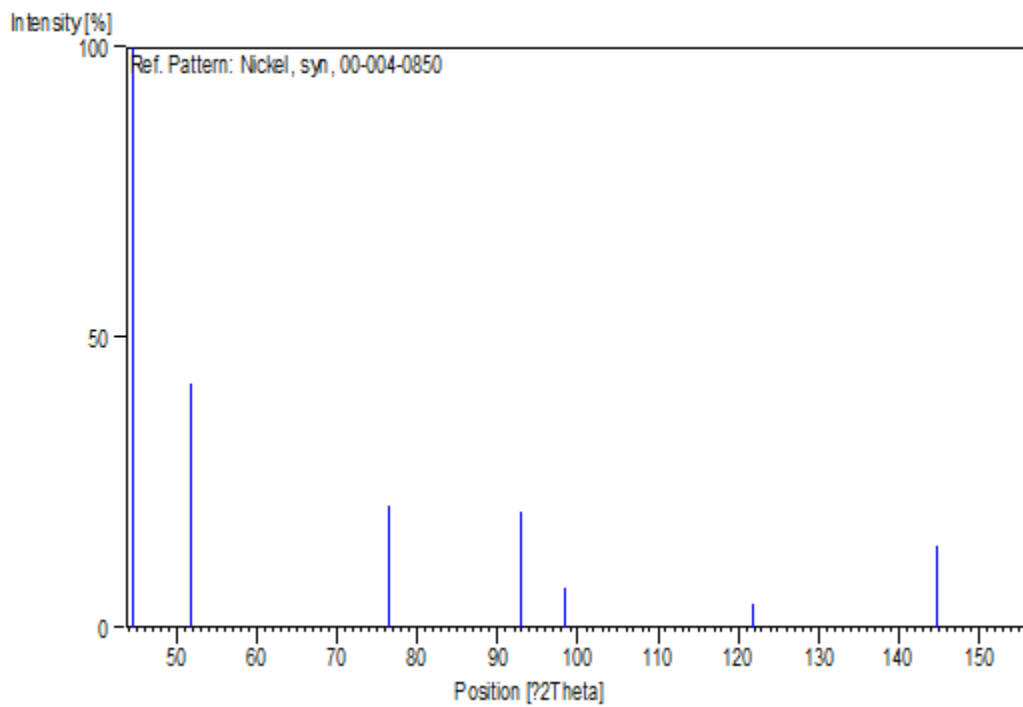
References

Primary reference: Swanson, Tatge ., *Natl .Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539* ,I(1953) ,13 ,

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I	[%]
100,0	44,508	2,03400	1	1	1	1	1
42,0	51,847	1,76200	0	0	2	2	2
21,0	76,372	1,24600	0	2	2	3	3
20,0	92,947	1,06240	1	1	3	4	4
7,0	98,449	1,01720	2	2	2	5	5
4,0	121,936	0,88100	0	0	4	6	6
14,0	144,679	0,80840	1	3	3	7	7
15,0	155,666	0,78800	0	2	4	8	8

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 00-001-1277
PDF index name: Cobalt
Empirical formula: Co
Chemical formula: Co

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P63/mmc
Space group number: 194

a (?): 2,5140
b (?): 2,5140
c (?): 4,1050
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 120,0000

Measured density (g/cm³): 8,66
Volume of cell (10⁶ pm³): 22,47
Z: 2,00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Quality: Doubtful (O(

Comments

Deleted by: see Weissmann comments November 1956 .
Color: Gray with reddish tinge
Melting point: 1490

References

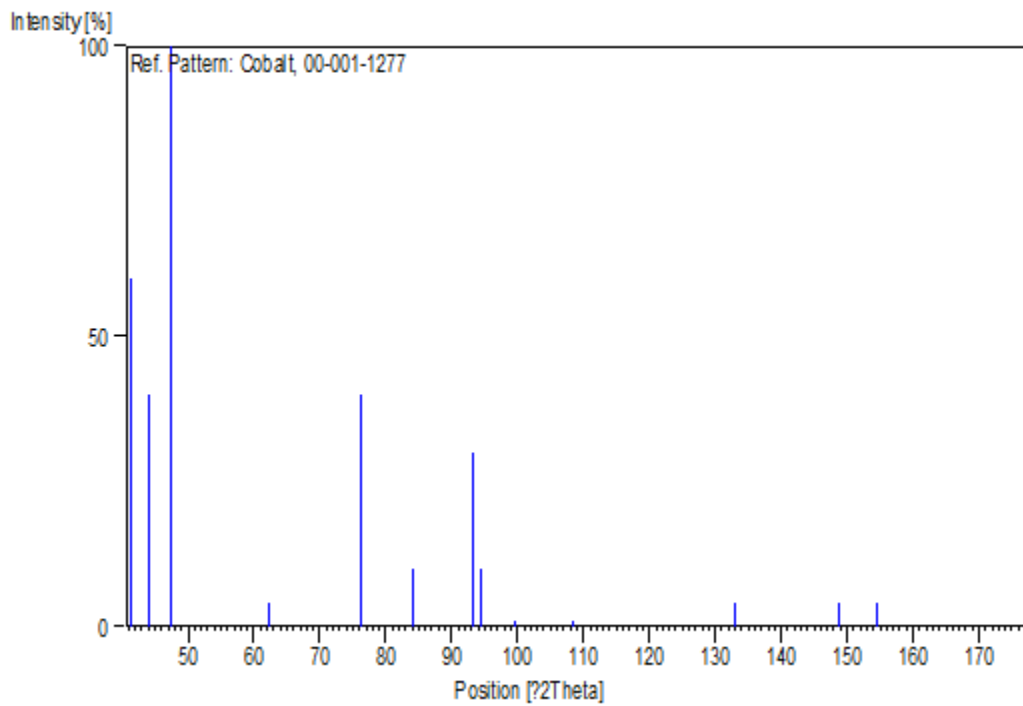
Primary reference: Hull ,*Phys. Rev*(1921) ,571 ,17 ,.
Optical data: *Data on Chem. for Cer. Use, Natl. Res. Council Bull. 107*
Unit cell: *The Structure of Crystals, 1st Ed .*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I	[%]
60,0		41,385		2,18000	0 0 1	1	1
40,0		43,917		2,06000	2 0 0	0	2

100,0	47,306	1,92000	1	0	1	3
4,0	62,260	1,49000	2	0	1	4
40,0	76,084	1,25000	0	1	1	5
10,0	84,107	1,15000	3	0	1	6
30,0	93,221	1,06000	1	0	2	7
10,0	94,381	1,05000				8
1,0	99,401	1,01000				9
1,0	108,357	0,95000				10
4,0	132,990	0,84000				11
4,0	148,678	0,80000	4	1	1	12
4,0	154,356	0,79000				13
5,0		0,74000				14
5,0		0,72000	1	0	3	15

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 00-001-1296
Mineral name: Corundum
PDF index name: Aluminum Oxide
Empirical formula: Al_2O_3
Chemical formula: Al_2O_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
Space group: R-3c
Space group number: 167
a (?): 5,0280
b (?): 5,0280
c (?): 13,7300
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 120,0000
Measured density (g/cm³): 3,97
Volume of cell (10⁶ pm³): 300,60
Z: 2,00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Mineral
Quality: Doubtful (O(

Comments

Deleted by: Deleted by NBS .
Color: Varied
General comments: Aluminum Research Lab .
Optical data: A=1.7604, B=1.7686, Sign -=
Melting point: 2050
Unit cell: Rhombohedral cell: a=5.420 , α .55.28=

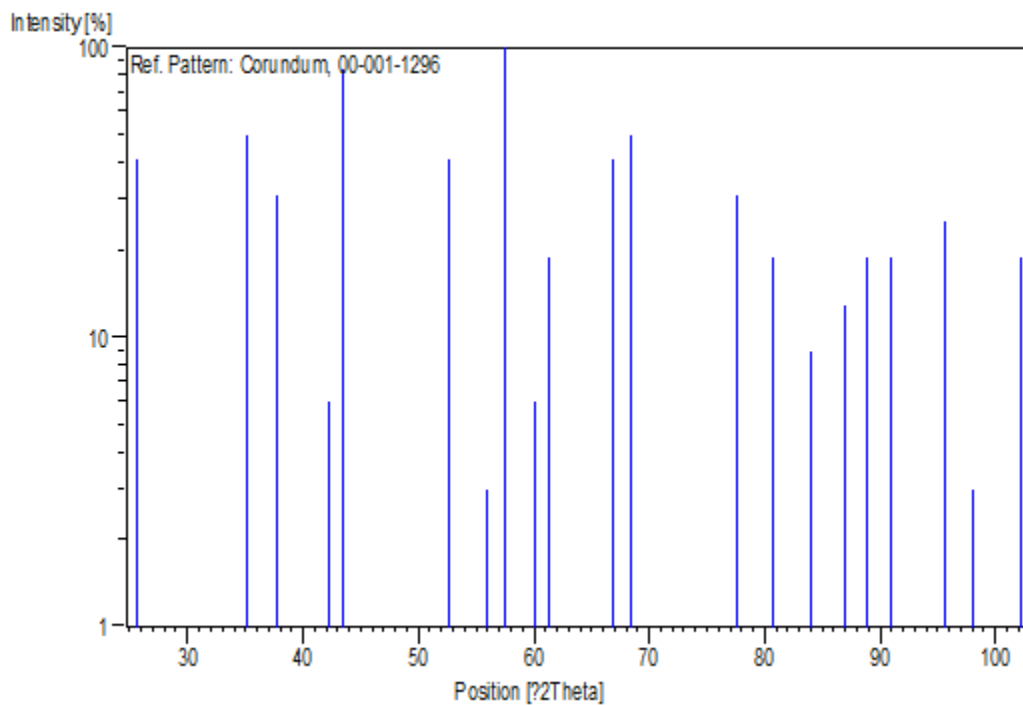
References

Primary reference: Aluminum Co. of America, New Kensington, PA, USA ,.Private
Communication
Optical data: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed .
Unit cell: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed .

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]			I [%]
41,0		25,577	3,48000				1	
50,0		35,165	2,55000		0	1	1	
31,0		37,768	2,38000				2	
6,0		42,195	2,14000				3	
84,0		43,473	2,08000		2	0	2	
41,0		52,553	1,74000				4	
3,0		56,029	1,64000		1	1	2	
100,0		57,559	1,60000		2	2	1	
6,0		60,026	1,54000				5	
19,0		61,345	1,51000		4	1	2	
41,0		66,763	1,40000		5	2	1	
50,0		68,425	1,37000				6	
31,0		77,549	1,23000		6	0	3	
19,0		80,678	1,19000		2	1	3	
9,0		84,107	1,15000		12	0	0	
13,0		86,907	1,12000				7	
19,0		88,898	1,10000		6	2	2	
19,0		90,998	1,08000		2	4	0	
25,0		95,578	1,04000		12	1	1	
3,0		98,085	1,02000		7	3	1	
19,0		102,170	0,99000		2	3	2	

Stick Pattern



Résumé

Dans ce travail, les revêtements composites Ni-Co avec des différents teneurs en Co ont été préparés par électrodéposition à partir des bains de chlorure contenant différentes concentrations de Co^{2+} . Les effets du contenu de Co sur la composition, la structure cristalline, la taille du grain, la morphologie de surface et la résistance à la corrosion des revêtements composites Ni-Co ont été étudiés en détail. Différentes techniques de caractérisation y compris la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie dispersive de l'énergie, la diffraction des rayons X, et la polarisation potentiodynamique ont été utilisées pour caractériser les revêtements élaborés. Grâce à cette étude, plusieurs résultats ont été obtenus. Une très bonne adhérence, la structure des dépôts Ni-Co est radicalement changée de cfc en structure hcp avec l'augmentation de la teneur en Co, La morphologie de surface des revêtements Ni-Co est passée de surface sphérique en grappes à une surface de grains sphériques homogène puis à une structure fibrillaire, le revêtement (Ni-34.32 Co wt%) présentait une résistance à la corrosion la plus élevée dans le milieu 3,5 % NaCl, l'addition de l'alumine dans les bains électrolytiques permet également d'améliorer la résistance à la corrosion des revêtements Ni-Co/ Al_2O_3 . La résistance à la corrosion la plus élevée a été obtenue pour les revêtements nanocomposites Ni-Co/10g/l Al_2O_3 .

Mots clé : électrodéposition, corrosion, morphologie, structure, Alumine.

Abstract

In this work, the Ni-Co composite coatings with different Co contents were prepared by electrodeposition from chloride baths containing different Co^{2+} concentrations. The effects of Co contents on the composition, crystal structure, grain size, surface morphology, and corrosion resistance of the Ni-Co composite coatings were investigated in detail. Various characterization techniques including scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, X-ray diffraction and potentiodynamic polarization were used to characterize elaborate coatings. Thanks to this study, several results have been achieved. Very good adhesion, the structure of the deposits Ni-Co is radically changed from cfc to structure hcp with the increase of the Co, Surface morphology of the Ni-Co coatings has changed from spherical surface in clusters to a homogeneous spherical grain surface and then to a fibrillar structure, the coating (Ni-34.32 Co wt%) had the highest corrosion resistance in the medium 3.5% NaCl, the addition of alumina in electrolytic baths also improves the corrosion resistance of Ni-Co/ Al_2O_3 coatings. The highest corrosion resistance was achieved for Ni-Co/10g/l Al_2O_3 nanocomposite coatings.

Keywords : electrodeposition, corrosion, morphology, structure, Alumina.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تحضير الطلاء الكهروكيميائي Ni-Co على عينة من الفولاذ محضرة مسبقا انطلاقا من حوض كلوريد النيكل يحتوي على تراكيز مختلفة من الكوبالت. تمت دراسة تأثير محتوى Co على الخصائص التالية: التركيب الكيميائي, البنية البلورية, حجم الحبيبات, شكل السطح ومقاومة التآكل للأغشية المركبة بالتفصيل. كما استخدمنا تقنيات التوصيف المختلفة بما في ذلك المجهر الإلكتروني مع المسح الضوئي, التحليل الطيف للطاقة, وحيود الأشعة السينية, وإمكانات الاستقطاب لوصف الأغشية. هذه الدراسة مكنتنا من الحصول على الخصائص التالية: التصاق جيد للطبقات على الفولاذ, تغير في البنية من رباعية ممرزة الوجه إلى سداسية متراسة, شكل السطح تغير من حبوب كبيرة كروية إلى هيكل هرمي ثم إلى الشكل الأبري, الطلاء المقاوم جيدا للتآكل في الوسط (3.5% NaCl) هو المكون من (Ni-34, 32 wt % Co). كما لاحظنا أن إضافة الألومينا في الحمامات السابقة تسمح أيضا بتحسين مقاومة تآكل الأغشية المركبة Ni-Co / Al_2O_3 . مع العلم أنه بإضافة 10g/l Al_2O_3 , تم الحصول على أعلى مقاومة للتآكل للأغشية المدمجة.

الكلمات المفتاحية: الطلاء الكهروكيميائي, التآكل, المورفولوجيا, البنية, حبيبات الألومين.