

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

THESE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SCIENCES

Spécialité: Chimie industrielle



Par

Mme DJAGHOUT Ilhem

**ETUDE DE L'INFLUENCE DES ADDITIFS ORGANIQUES
SUR LES PROPRIETES DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES
DE NICKEL**

Soutenue devant le jury composé de:

Mohamed El Hocine BENHAMZA	Prof.	U. Guelma	Président
Abed Mohamed AFFOUNE	Prof.	U. Guelma	Encadreur
Rabah REHAMNIA	Prof.	U. Annaba	Examinateur
Oualid HAMD AOUI	Prof.	U. Annaba	Examinateur

2016

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont d'abord à Allah, le tout puissant, clément et miséricordieux pour m'avoir donné la volonté et le courage d'accomplir mes études.

*J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur **Abed Mohamed AFFOUNE** pour m'avoir suivi, encadré et soutenu tout au long de ce travail de recherche. Je lui présente ma plus grande reconnaissance pour m'avoir transmis une partie de son savoir en électrodéposition et son goût pour la recherche, mais également pour l'autonomie qu'il m'a accordée, et ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.*

*Je remercie sincèrement Monsieur **Mohamed El Hocine BENHAMZA**, Professeur à l'université 8 Mai 1945 Guelma, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse. J'adresse également mes remerciements à messieurs les Membres du Jury qui m'ont fait l'honneur de juger cette thèse; Monsieur **Rabah REHAMNIA**, Professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba et Monsieur **Oualid HAMDAOUI**, Professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba.*

*Les mots me manquent pour remercier, à sa juste valeur, mon conjoint, **Rabah KSOURI**, pour ses soutiens moral et scientifique. Sans qui mes études ne seraient pas à ce stade aujourd'hui. Sa générosité et son écoute ainsi que nos échanges d'idées m'ont beaucoup aidée tout au long de ce travail. Merci pour ton soutien de chaque jour.*

*Ma gratitude va également aux responsables de laboratoire de mécanique de solide pour avoir, à plusieurs reprises et généreusement accepté l'accès au sein de leur laboratoire pour faire les mesures de rugosité et de microdureté. Je remercie également Monsieur **Slimane RAMASS**, directeur de laboratoire de contrôle de qualité dans l'usine de Souk Ahrass de m'avoir donné l'autorisation de faire des mesures de brillance.*

*Je voudrai remercier également Monsieur **Mohamed Lyamine CHELAGHMIA**, docteur à l'université de Guelma, pour toute l'aide qu'il m'a apportée ainsi que les discussions intéressantes que nous avons eues.*

*Je remercie très sincèrement Madame **Myriem ABASSI** enseignante à l'université Tébessa pour son aide lors de la traduction de la publication en anglais.*

J'adresse mille mercis à tous mes enseignants depuis l'école primaire jusqu'à l'université.

À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Table de matières

Table de matières	i
Liste des figures	v
Liste des tableaux.....	viii
Liste des abréviations.....	ix
Liste des notations.....	x
Liste des constantes.....	xi
Introduction générale	1
CHAPITRE I	
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Electrodeposition des revêtements métalliques	7
I.1.1. Définition et bref historique de l'électrodeposition	7
I.1.2. Principe fondamental et paramètres d'électrolyse	7
I.1.2.1. Principe d'électrolyse	7
I.1.2.2. Paramètres d'électrolyse	9
I.1.2.2.1. Nature du métal à déposer.....	9
I.1.2.2.2. Etat de surface du substrat	9
I.1.2.2.3. Densité de courant	10
I.1.2.2.4. Température	10
I.1.2.2.5. Agitation du bain	10
I.1.2.2.6. pH	11
I.1.2.2.7. Composition de l'électrolyte.....	11
I.1.3. Etapes de l'électrodeposition	12
I.1.4. Aspects cinétiques de l'électrodeposition des métaux	13
I.1.4.1. Réaction limitée par le transfert de charge.....	14
I.1.4.2. Influence du transport de masse.....	14
I.2. Nucléation et croissance électrochimique	16
I.2.1. Nucléation.....	16
I.2.2. Cinétique de nucléation	17
I.2.3 Modèles de la nucléation électrochimique	18
I.2.3.1. Modèle de Bewick	18
I.2.3.2. Modèle de Scharifker-Hills.....	19
I.2.3.3. Modèle de Palomar-Pardavé	21
I.3. Additifs des bains électrolytiques	23
I.3.1. Classification des additifs	23

I.3.1.1. Additifs organiques.....	23
I.3.1.2. Additifs inorganiques.....	23
I.3.2. Mécanismes d'actions des additifs.....	24
I.3.2.1. Blocage de la surface.....	24
I.3.2.2. Adsorption réactive.....	24
I.3.2.3. Complexation en solution.....	25
I.3.3. Additifs organiques.....	25
I.3.3.1. Mouillants.....	26
I.3.3.2. Brillanteurs.....	26
I.3.3.3. Nivelants.....	27
I.3.3.4. Affineurs.....	27
I.4. Le nickel.....	27
I.4.1. Bref historique de nickel.....	27
I.4.2. Propriété chimiques, électrochimiques et physique de nickel.....	28
I.4.3. Domaine d'application de nickel.....	29
I.5. Bains de nickelage électrolytique.....	30
I.5.1. Composition des bains de nickelage électrolytique.....	30
I.5.2. Bain de Watts.....	32
I.5.3. Electrolytes supports.....	32
I.5.4. Tampons.....	33
I.6. Revue bibliographique sur les mouillants et les brillanteurs de nickelage électrolytique.....	34
I.6.1. Mouillants.....	34
I.6.2. Brillanteurs primaires.....	36
I.6.3. Brillanteurs secondaires.....	38
I.7. Conclusion et objectif de travail.....	41
I.8. Références bibliographiques.....	42
CHAPITRE II	
MATERIELS, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES	
II.1. Matériels et protocole expérimentale.....	52
II.1.1. Produits chimiques.....	52
II.1.2. Bains électrolytiques.....	52
II.1.3. Electrodes.....	53
II.1.3.1. Electrode de travail.....	53
II.1.3.2. Electrode de référence.....	53
II.1.3.3. Contre électrode.....	54
II.1.3.4. Préparation des substrats.....	54

II.1.3.5. Précaution pour l'électrode de référence	54
II.1.4. Montages expérimentaux.....	54
II.1.4.1. Montage expérimental pour l'élaboration des dépôts	55
II.1.4.2. Montage expérimental pour l'étude cinétique	55
II.1.4.3. Montage expérimental pour les tests de corrosions	56
II.2. Techniques expérimentales.....	57
II.2.1. Electrodeposition	57
II.2.2. Voltampérométrie.....	57
II.2.3. Chronoampérométrie	58
II.2.4. Méthode des droites de Tafel.....	59
II.2.5. Brillancemètre pour les mesures de la brillance	60
II.2.6. Rugosimètre pour les mesures de la rugosité.....	61
II.2.7. Microduromètre pour les mesures de la microdureté	61
II.3. Méthode des plans d'expériences	62
II.3.1. Terminologie : réponses, facteurs, niveaux	63
II.3.2. Facteurs continus, facteurs discrètes.....	63
II.3.3. Notion d'espace expérimental	64
II.3.4. Modèle mathématique d'un plan d'expériences	65
II.3.5. Plan factoriels complets à deux niveaux 2^k	66
II.4. Conclusion.....	70
II.5. Références bibliographiques.....	70
CHAPITRE III	
ETUDE EXPERIMENTALE DE LA BRILLANCE DES DEOTS ELECTROLYTIQUES DE NICKEL ELABORES EN PRESENCE DES ADDITIFS ORGANIQUES	
III.1. Modélisation de la brillance des dépôts électrolytiques de nickel élaborés en présence des mouillants	73
III.1.1. Modèles de régression.....	73
III.1.2. Analyse de la variance (ANOVA) pour la brillance des dépôts de nickel	75
III.1.3. Effet principaux des facteurs.....	79
III.1.4. Surfaces de réponse.....	81
III.2. Optimisation des paramètres d'électrolyse.....	83
III.3. Etude de la cinétique et la résistance à la corrosion des dépôts de nickel	86
III.3.1. Relation entre la brillance et la cinétique d'électrodeposition de nickel	86
III.3.2. Effet de SDS et PVP sur la résistance à la corrosion des dépôts de nickel	88
III.4. Elaboration de revêtements de nickel en présence des mouillants et Brillanteurs	89
III.4.1. Elaboration de revêtements de nickel en présence des mouillants et Brillanteur primaire.....	89
III.4.2. Elaboration de revêtements de nickel en présence des mouillants, Brillanteur primaire et des brillanteurs secondaires.....	90

III.5. Conclusion	91
III.6. Références bibliographiques	92
CHAPITRE IV	
ETUDE DE L'INFLUENCE DES ADDITIFS ORGANIQUES SUR LA CINETIQUE, LA NUCLEATION ET LES PROPRIETES DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES DE NICKEL	
IV.1. Comportement électrochimique des solutions de nickel sur l'électrode de cuivre	95
IV.1.1. Comportement électrochimique de l'acide borique	95
IV.1.2. Comportement électrochimique de bain de Watts	96
IV.1.3. Effet des additifs organiques sur la cinétique d'électrodéposition de nickel dans le bain de Watts.....	97
IV.1.3.1. Effet des mouillants	97
IV.1.3.2. Effet des brillanteurs	98
IV.2. Mécanismes de nucléation et de croissance de nickel en présence des additifs organiques	99
IV.2.1. Courbes chronoampérométriques.....	100
IV.2.2. Nucléation et croissance de nickel	101
IV.2.2.1. Simulation avec les modèles de Bewick et Scharifker-Hills.....	101
IV.2.2.2. Simulation avec le modèle de Palomar-Pardavé	104
IV.3. Effet des additifs organiques sur les propriétés des dépôts de nickel élaborés à différentes températures	109
IV.3.1. Effet des additifs organiques sur les propriétés électrochimiques.....	110
IV.3.1.1. le courant de réduction cathodique (Inhibition)	110
IV.3.1.2. la résistance à la corrosion	111
IV.3.2. Effet des additifs organiques sur les propriétés mécaniques	112
IV.3.2.1. la rugosité.....	112
IV.3.2.2. la microdureté	113
IV.4. Conclusion	114
IV.5. Références bibliographiques	115
Conclusion générale	118

Liste des figures

Figure I.1	Schéma de montage d'électrodéposition.	8
Figure I.2	Stades initiaux intervenant lors de l'électrodéposition.	13
Figure I.3	Profil de concentration au voisinage de la cathode en régime continu.	15
Figure I.4	Défauts trouvés sur une face de cristal : 1) surface plane parfaite, 2) atome adsorbé, 3) marche monoatomique dans la surface, 4) lacune dans le rebord, 5) coin, 6) lacune dans la terrasse.	17
Figure I.5	Représentation schématique des deux types de nucléation.	18
Figure I.6	Courbes théoriques de nucléation 2D selon le modèle de Bewick correspondantes aux nucléations instantanée et progressive.	19
Figure I.7	Courbes théoriques de nucléation 3D selon le modèle de Scharifker-Hills correspondantes aux nucléations instantanée et progressive.	20
Figure I.8	Comparaison entre la courbe expérimentale (\circ) obtenue pendant l'électrodéposition de cobalt à $E = -1.275$ V et la courbe théorique ($—$) après le fit non linéaire, (i_{ELE}) densité de courant de réduction des ions de cobalt, (i_{PR}) densité de courant de réduction de proton. $P_1^* = 5.9$ mA cm ⁻² , $P_2 = 73.53$ s ⁻¹ , $P_3 = 0.28$ s ⁻¹ et $P_4 = 1.25$ A cm ⁻² s ^{1/2}	22
Figure I.9	Blocage de la surface par l'action d'un additif.	24
Figure I.10	L'adsorption de l'additif sur la surface.	25
Figure I.11	Effet nivelant des additifs.	27
Figure II.1	Electrode au calomel saturée (ECS).	53
Figure II.2	Montage expérimental utilisée pour l'obtention des dépôts électrolytiques de nickel.	55
Figure II.3	Dispositif expérimental utilisé pour l'établissement des voltammogrammes A: potentiostat-galvanostat, B : ordinateur, C : cellule électrochimique.	56
Figure II.4	Dispositif expérimental utilisé pour les tests de corrosions. A: potentiostat-galvanostat, B : microordinateur, C : cellule électrochimique.	57
Figure II.5	Principe de la voltampérométrie cyclique : (a) l'évolution du potentiel imposé, (b) la réponse en courant correspondante.	58
Figure II.6	Principe de la chronoampérométrie.	59
Figure II.7	Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	60
Figure II.8	Brillancemètre pour les mesures de la brillance.	60
Figure II.9	Rugosimètre pour les mesures de la rugosité.	61
Figure II.10	microduromètre pour les mesures de la microdureté.	62
Figure II.11	Domaine de variation du facteur.	64

Figure II.12	Points expérimentaux disposés dans le domaine d'étude.	64
Figure II.13	Représentation de la surface de réponse.	64
Figure II.14	Domaine d'étude et emplacements des points expérimentaux.	65
Figure II.15	Représentation géométrique tridimensionnelle d'un plan 2^2 .	67
Figure II.16	Représentation de l'effet d'un facteur dans le plan vertical passant par $x_2=0$.	69
Figure III.1	Comparaison entre les valeurs mesurés et prédites de la brillance.	69
Figure III.2	Graphe de Pareto des effets et interactions agissant sur les dépôts de nickel élaborés en présence de SDS.	77
Figure III.3	Graphe de Pareto des effets et interactions agissant sur les dépôts de nickel élaborés en présence de PVP.	78
Figure III.4	Effet principaux des facteurs (a, b, c, d) Watts+SDS et (e, f, g, h) Watts+PVP	78
Figure III.5	Relation entre la taille des grains et les conditions opératoires	80
Figure III.6	Surface de réponse de la brillance des dépôts électrolytiques de nickel en fonction des facteurs, (a et a') Watts+SDS et (b, b' et c) Watts+PVP	80
Figure III.7	Représentation graphique de l'optimisation économique: a (SDS), b (PVP).	82
Figure III.8	Représentation graphique de l'optimisation qualité: a (SDS), b (PVP).	85
Figure III.9	Voltammogramme cyclique de bain de Watts, Watts + 20 mg L ⁻¹ SDS et Watts + 20 mg L ⁻¹ PVP, à 45 °C (a) et 60 °C (b), pH = 2,5.	85
Figure III.10	Courbes de polarisation dynamique des dépôts de nickel dans une solution NaCl 3 % à température ambiante, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.	87
Figure IV.1	Voltampérogramme de l'acide borique sur l'électrode de cuivre à différentes vitesses de balayage.	88
Figure IV.2	Voltampérogramme montrant le comportement de bain de Watts sur l'électrode de cuivre à $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, pH = 2,5.	95
Figure IV.3	Voltampérogramme montrant l'influence de l'ajout des mouillants sur les pics d'oxydoréduction de nickel, température ambiante, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, pH = 2,5.	97
Figure IV.4	Voltampérogrammes montrant l'influence de l'ajout de brillanteur primaire et brillanters secondaires sur la réduction des ions de nickel à température ambiante, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, pH = 2,5.	99
Figure IV.5	Courbes chronoampérométriques lors de l'électrodéposition de nickel à partir de différents bains, $E = -1100 \text{ mV}$.	100
Figure IV.6	Comparaisons des courbes normalisées de bain de Watts, Watts+SDS et Watts+PVP avec les courbes théoriques de nucléation 2D et 3D instantanée et progressive.	102
Figure IV.7	Comparaisons des courbes normalisées des bains contenant SDS avec	103

	les courbes théoriques de nucléation 2D et 3D instantanée et progressive.	
Figure IV.8	Comparaisons des courbes normalisées des bains contenant PVP avec les courbes théoriques de nucléation 2D et 3D instantanée et progressive.	104
Figure IV.9	Courbes chronoampérométriques expérimentales de bain de Watts, Watts+SDS et Watts+PVP, et les courbes théoriques correspondants selon le modèle de Palomar-Pardavé. Courbe expérimentale totale (○), courbe théorique totale (—), courbe théorique partielle de réduction de nickel (- · - · -), courbe théorique partielle de réduction de proton (.....).	106
Figure IV.10	Courbes chronoampérométriques expérimentales des bains; W+SDS+ASS et W+PVP+ASS et les courbes théoriques correspondants selon le modèle de Palomar-Pardavé. Courant expérimental total (○), courant théorique (—), courbe théorique partielle de réduction de nickel (.....), courbe théorique partielle de réduction de proton (- · - · -).	107
Figure IV.11	Courbes chronoampérométriques expérimentales des bains contenant SDS ou PVP, ASS et les EGs et les courbes théoriques correspondants selon le modèle de Palomar-Pardavé. Courant expérimental total (○), courant théorique (—), courbe théorique partielle de réduction de nickel (- · - · -), courbe théorique partielle de réduction de proton (.....).	108
Figure IV.12	Effet des additifs organiques sur la densité de courant de réduction de nickel à trois températures différentes.	110
Figure IV.13	Effet des additifs organiques sur la résistance à la corrosion des dépôts de nickel à trois températures différentes.	112
Figure IV.14	Effet des additifs organiques sur la rugosité des dépôts de nickel à trois températures différentes.	113
Figure IV.15	Effet des additifs organiques sur la microdureté des dépôts de nickel à trois températures différentes.	114

Liste des tableaux

Tableau I.1	Propriétés physiques de nickel	29
Tableau I.2	Composition et paramètres opératoires des principaux bains de nickelage	31
Tableau I.3	Electrolytes support utilisé dans les bains de nickelages	33
Tableau I.4	Mouillants utilisés dans les bains de nickel électrolytique	34
Tableau I.5	Brillanteurs primaires utilisés dans les bains de nickelage électrolytique	37
Tableau I.6	Brillanteurs secondaires utilisés dans les bains de nickelage électrolytique	39
Tableau II.1	Caractéristiques des produits utilisés dans la partie expérimentale	52
Tableau II.2	Compositions des bains de travail	52
Tableau II.3	Plan factoriel complet (2^2)	67
Tableau III.1	Facteurs et niveaux de plan factoriel complet (2^4)	73
Tableau III.2	Résultats expérimentaux de la brillance (Br_{SDS} et Br_{PVP}) en fonction des différentes combinaisons	74
Tableau III.3	Valeurs mesurées et prédites de la brillance	75
Tableau III.4	Analyse de variance ANOVA pour la brillance des dépôts de nickel en présence de SDS	76
Tableau III.5	Analyse de variance ANOVA pour la brillance des dépôts de nickel en présence de PVP.	76
Tableau III.6	Objectif et gamme des facteurs pour l'optimisation de la brillance	83
Tableau III.7	Résultats de l'optimisation de la réponse.	83
Tableau III.8	Valeurs de brillances aux conditions des voltampérogrammes	87
Tableau III.9	Paramètres de corrosion des dépôts de nickel	88
Tableau III.10	Influence de l'ajout de brillanteur primaire sur l'aspect de dépôt de nickel	89
Tableau III.11	Influence de l'ajout des brillanteurs secondaire sur la brillance	90
Tableau III.12	Concentration optimales des mouillants et des brillanteurs	91
Tableau IV.1	Fonctions des fits correspondent aux courbes expérimentales.	105
Tableau IV.2	Paramètres cinétiques obtenues à partir des meilleurs fits des transitoires expérimentales avec le modèle théorique de Palomar-Pardavé.	109

Liste des abréviations

SDS	Dodécyl sulfate de sodium (en anglais <i>Sodium Dodecyl Sulfate</i>)
PVP	Polyvinylpyrrolidone
ASS	Acide 5-sulfosalicylique
EG	Ethylène glycol
DEG	Diéthylène glycol
TEG	Triéthylène glycol
PEG	Polyéthylène glycol
ET	Electrode de travail
EA	Electrode auxiliaire
ER	Electrode de référence
ECS	Electrode au calomel saturé
ENH	Electrode normal à hydrogène
DL	Degré de liberté
SCE	Somme des carrées des écarts
CM	Somme des carrées moyenne
ANOVA	Analyse des variances
Br_{SDS}	Brillance des dépôts de nickel issues des bains contenant SDS
Br_{PVP}	Brillance des dépôts de nickel issues des bains contenant PVP
2D	Bidimensionnelle
3D	Tridimensionnelle

Liste des notations

R²	Coefficient de détermination de la régression
n	Nombre d'électron échangé pendant la réduction
Q	Quantité d'électricité
η	Surtension
F	Constant de Faraday.
k_{PR}	Constant de réduction de proton
M	Masse molaire de métal déposé
C	Concentration des ions métallique dans la solution
ρ	Masse volumique
ΔG	Enthalpie libre
Φ(N)	Energie de surface
D	Coefficient de diffusion
N₀	Densité de sites de nucléation
A	Taux de nucléation
H_v	Micodureté Vickers
R_a	Rugosité moyenne

Liste des constantes

M_{Ni}	58,71 mol L ⁻¹
ρ_{Ni}	8,902 g cm ⁻³
n_{Ni}	2
$E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$	0,25 V/ENH
F	9648513 C mol ⁻¹
R	8,314 J K ⁻¹ mol ⁻¹

Introduction générale

Un traitement de surface est une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique qui a pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux afin de l'adapter à des conditions d'utilisation données. Les traitements de surface peuvent apporter : une amélioration de l'aspect décoratif, une tenue à la corrosion, à l'usure, une amélioration du frottement, une résistance à l'oxydation à chaud, favoriser la soudabilité, la conductibilité électrique, modifier les propriétés optiques, ou encore de préparer et favoriser l'application d'un autre traitement de surface [1, 2]. Ils représentent un apport d'épaisseur relativement faible dépassant rarement le millimètre, et pouvant être de quelques nanomètres.

Les revêtements électrolytiques constituent actuellement une classe importante parmi les procédés de traitement de surface. Un dépôt électrolytique consiste à élaborer par voie électrolytique sur une surface conductrice une ou plusieurs couches métalliques, composées d'un ou de plusieurs métaux [3]. Le bain électrolytique contient essentiellement les ions de métal à déposer et selon les cas : un sel conducteur, un agent tampon et des additifs. La quantité requise de ces additifs est relativement faible et leur action est souvent spécifique pour un bain donné.

Le procédé de nickelage électrolytique utilise, en fonction des besoins, des bains dont les compositions sont très spécifiques. Cette spécificité est en fonction des caractéristiques que l'on veut conférer au dépôt. La formulation des bains de nickelage constitue un intérêt croissant tant de la part des industriels que des chercheurs. Il existe une grande variété des additifs organiques dans les bains de nickelages électrolytiques, ces additifs sont responsables de la qualité finale des dépôts et leur utilisation est extrêmement importante en raison de leurs effets sur la morphologie et la structure des dépôts. L'utilisation d'additifs est également nécessaire afin d'améliorer les propriétés mécaniques (la microdureté, la rugosité, les contraintes internes...) et électrochimiques (la résistance à la corrosion). Il existe différentes classes des additifs organiques, ils peuvent agir soit comme des mouillants, des affineurs, des nivelants, des brillanters primaires et des brillanters secondaires [4]. Souvent, les additifs organiques ont double fonction et la classification de ces composés est une indication de son effet principale.

L'utilisation de mouillant permet de diminuer la tension superficielle de la cathode ce qui facilite l'évacuation d'hydrogène en diminuant la taille des bulles. Cela conduit à la minimisation de risque de piqûration, et donc l'amélioration de la qualité de dépôt. Variétés

de mouillants sont utilisées dans les bains de dépôts et codépôts électrolytiques de nickel dont le dodécyl sulfate de sodium (SDS) est le plus utilisé [5-9]. En plus de son rôle de mouillabilité, plusieurs auteurs ont étudié son influence sur la morphologie, la taille de grain et la brillance de dépôt de nickel [5, 6]. Cependant cet additif est toxique et présente l'inconvénient d'incorporer du soufre dans les revêtements élaborés. Le polyvinylpyrrolidone (PVP) est un mouillant macromoléculaire, nonionique et présente d'excellentes propriétés [10]. Au cours de ces dernières années, le PVP a attiré une attention considérable et a été largement utilisé dans différents domaines. Ces excellentes propriétés du PVP ajoutées à son prix relativement moins cher que le SDS, nous ont poussés à tester pour le dépôt de nickel et de le comparer avec celui du SDS.

Les brillanters primaires appelés aussi les additifs de la classe I, maintiennent la semi-brillance et réduisent les tensions internes du dépôt, cette dernière propriété est très importante du fait de la fragilisation induite par les brillanters secondaires. La saccharine est le brillantier primaire type de nickelage électrolytique. Les brillanters secondaires appelés aussi les additifs de la classe II, confèrent la brillance véritable et produisent des dépôts parfaitement lisses et réguliers. L'étude bibliographique menée a montré une diversité de produits utilisés en tant que brillanters secondaires. Cependant les plus utilisées sont : le 2-butyn-1,4-diol, la coumarine et la thiourée. Toujours dans le but de substituer les additifs utilisés, nous avons choisi de tester l'acide 5-sulfosalicylique en tant que brillantier primaire et les glycols (éthylène glycol, diéthylène glycol, triéthylène glycol et polyéthylène glycol) en tant que brillanters secondaires. L'acide 5-sulfosalicylique appartient à la classe des acides aromatiques sulfoniques et contient le groupement caractérisant les brillanters primaires de nickelage électrolytique. Les glycols ne sont pas, pour la plupart, testés sur les dépôts de nickel.

Dans les dernières décennies, beaucoup de travaux ont étudié les effets des facteurs d'électrolyse sur les performances de dépôt électrolytique de nickel [11-13], cependant, la plupart de ces travaux ont été faits par la méthodologie classique dans laquelle un facteur varie tandis que les autres sont fixés à des niveaux constants. Ces méthodes classiques ignorent souvent les effets d'interaction entre les facteurs et conduisent à des valeurs optimales moins précises. Afin de surmonter ce problème, les plans d'expériences servent à optimiser l'organisation des expériences afin d'en minimiser le temps, le coût et d'augmenter la fiabilité. [14-17]. Peu d'études relatives à l'utilisation de la méthodologie de plan d'expérience dans l'électrodéposition de nickel pur ont été rapportées dans la littérature [18].

Ainsi, le premier objectif de ce travail est la modélisation par le plan d'expérience de la brillance des dépôts électrolytiques de nickel élaboré en présence de dodécyl sulfate de sodium et polyvinylpyrrolidone, Ces modèles permettent d'exprimer la relation entre les paramètres d'électrolyses et la brillance des dépôts électrolytiques, ils permettent aussi d'optimiser le processus en question. Le deuxième objectif est l'étude par voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie de l'effet des additifs organiques (mouillants et brillanters) sur la cinétique, le mécanisme de nucléation et de croissance lors de premiers instants de déposition ainsi que les propriétés électrochimiques et mécaniques des dépôts électrolytiques de nickel.

Ce manuscrit de thèse est structuré de la manière suivante :

Le chapitre I est une synthèse bibliographique relative aux nickelages électrolytiques et se décompose en deux grandes parties. Dans un premier temps, une présentation générale sur l'aspect théorique de l'électrodéposition ainsi que le processus de formation et de croissance d'un dépôt électrochimique sont exposés. Dans une deuxième partie, nous nous focalisons sur le revêtement de nickel en présentant les différentes compositions des bains de nickelage. Une synthèse bibliographique des travaux cités dans la littérature relative aux additifs de nickelage électrolytique a été également présentée.

Le deuxième chapitre a été consacré essentiellement aux différentes techniques utilisées dans le cadre de ce travail pour l'élaboration des dépôts de nickel. Aussi tout au long de ce chapitre, l'appareillage des mesures des propriétés des dépôts électrolytiques ont été présentées. Nous avons également présenté l'essentiel d'une méthodologie de recherche qui est la planification des expériences.

Le troisième chapitre propose une étude statistique qui repose sur l'analyse ANOVA afin de modéliser la brillance des dépôts électrolytiques de nickel, élaborés en présence de dodécyl sulfate de sodium ou le polyvinylpyrrolidone. L'optimisation des paramètres d'électrolyse a été également établie. Le plan d'expérience utilisé est le plan factoriel complet avec un nombre de 16 essais pour chaque agent mouillant.

Le quatrième chapitre fait l'objet de l'étude de l'effet des additifs organiques sur la cinétique d'électrodéposition de nickel ainsi que le mécanisme de nucléation et de croissance lors des premier instants de dépôt, en nous servant les modèles théoriques de Bewick, de Scharifker-Hills et de Palomar-Pardavé. Les propriétés électrochimiques et mécaniques des dépôts électrolytiques de nickel ont été également abordées.

Enfin, une conclusion générale qui englobe les principaux résultats obtenus est présentée à la fin de cette thèse, ainsi que des perspectives relatives à la poursuite de cette étude.

Références

- [1] G. Béranger, H. Mazille, Approche scientifique des surfaces et de leurs traitements: Introduction, technique de l'ingénieur M1424 (2005).
- [2] G. Béranger, H. Mazille, Approche scientifique des surfaces : Caractérisation et propriétés, technique de l'ingénieur M1425 (2005).
- [3] P. Benaben, F. Durut, Nickelage électrolytique : Caractéristiques, technique de l'ingénieur M 610 (2005)
- [4] Dennis JK, Such TE. Nickel and chromium plating. 3rd ed. Cambridge: Woodhead Publ Ltd (1993).
- [5] U.S. Mohanty, B.C. Tripathy, S.C. Das, P. Singh, V.N. Misra, Effect of sodium lauryl sulphate (SLS) on nickel electrowinning from acidic sulphate solutions, Hydrometallurgy 100 (2009) 60-64.
- [6] L Jing, YANG Qi-hua, Z. ZHANG, Effects of additives on nickel electrowinning from sulfate system, Transaction of Nonferrous Metals Society of China 20 (2010) s97-s101.
- [7] S. Ranjan, B. Sumit, D. Siddhartha, D. Karabi, Effect of surfactant on the co-electrodeposition of the nano-sized ceria particle in the nickel matrix, Journal of Alloys and Compounds 489 (2010) 650–658.
- [8] S. Marzieh, A. Asghar Sarabi, M. Seyedeh N. Kondelo, The effect of sodium dodecyl sulfate surfactant on the electrodeposition of Ni-alumina composite coatings, Materials Chemistry and Physics 136 (2012) 566-569.
- [9] R. K. Ghavami, Z. Rafiei, Performance improvements of alkaline batteries by studying the effects of different kinds of surfactant and different derivatives of benzene on the electrochemical properties of electrolytic zinc, Journal of Power Sources 162 (2006) 893–899.
- [10] P. Wang, T. Gan, J. Zhang, J. Luo, S. Zhang, Polyvinylpyrrolidone-enhanced electrochemical oxidation and detection of acyclovir, Journal of Molecular Liquids 177(2013) 129-132.
- [11] J. m. Li, C. Cai, L-x Song, L. Jin-feng, Electrodeposition and characterization of nano-structured black nickel thin films, Transaction of Nonferrous Metal Society of China 23 (2013) 2300-2306.
- [12] A.M. Rashidi, A. Amadeh, Effect of Electroplating Parameters on Microstructure of Nanocrystalline Nickel Coatings, Journal of Materilas Sciences Technology 26(1) (2010) 82-86.
- [13] S.M. Abd El wahab, M.M. Abd El Halim, S.S. Abd El Rehim, E.A. Abd El Meguid, Effect of bath constituent and superimposed sinuisoidal A.C. on nickel electroplating from acidic acetate solution, Surface and Coating Technology 29 (1986) 313-324.

- [14] X. Yuan, D. Sun, H. Yu, H. Meng, Z. Fan, X. Wang, Preparation of amorphous-nanocrystalline composite structured Ni-P electrodeposits, *Surface and Coatings Technology* 202 (2007) 294-300.
- [15] R.A.C. Santana, S. Prasad, E.S. Moura, A.R.N. Campos, G.P. Silva, P. Lima-Neto, Studies on electrodeposition of corrosion resistant Ni-Fe-Mo Alloy, *Journal of Materials Science* 42 (2007) 2290-2296.
- [16] A. Baib, C-C. Hu, Composition controlling of Co-Ni and Fe-Co alloys using pulse-reverse electroplating through means of experimental strategies, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1335-1345.
- [17] C-C. Hu, A. Baib, Optimization of hydrogen evolution activity on nickel-phosphorus deposits using experimental strategies, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 565-572.
- [18] P. S. Maria, S. Gutta, G. Gutt, I. Cretescu, C. Cojocaru, Design of experiments for statistical modeling and multi-response optimization of nickel electroplating process, *chemical engineering research and design* 89 (2011) 136–147.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A travers une revue bibliographique, ce chapitre relate les fondements liés à l'électrodéposition, la nucléation et fait référence à différents travaux issus de la littérature. Dans une première partie, les étapes intervenant pendant le procédé de revêtement métallique seront décrites ainsi que la nucléation et croissance électrochimique. Egalement nous mettons en exergue les différentes classes des additifs et leurs modes d'action sur les dépôts électrolytiques. Dans une deuxième partie, nous nous focaliserons sur le nickelage électrolytique, en commençant par présenter les propriétés de nickel, les bains de nickelage électrolytique qui peuvent être utilisés ainsi que le choix du bain retenu pour notre étude. La présentation des travaux de recherche sur les additifs de nickelage électrolytique a pris à son tour une part non négligeable dans ce chapitre.

I.1. Electrodeposition des revêtements métalliques

I.1.1. Définition et bref historique de l'électrodeposition

L'électrodeposition consiste à déposer une couche métallique sur un substrat conducteur, à partir d'un bain électrolytique contenant les ions de métal à déposer. L'électrodeposition a plusieurs avantages ; simplicité de mise en œuvre, peu coûteuse, gamme de températures étendue et possibilité de géométries complexes. Les revêtements issus de l'électrodeposition sont destinés souvent à conférer des nouvelles propriétés au substrat, tel que la protection contre la corrosion, la brillance métallique, la rugosité nanométrique et l'amélioration de différentes propriétés ... etc. Le choix de métal et le sel qui lui correspond dépend des objectifs de l'étude.

L'électrodeposition a été étudiée et employée pendant plus de 200 ans depuis qu'il a été utilisé en 1805 par Luigi Brugnatelli pour former des couches décoratives et protectrices [1]. Et c'est seulement dans les 75 dernières années, avec l'apparition de la microscopie électronique [2] que l'électrodeposition s'est étendue dans l'étude des propriétés nano-structurales des dépôts [3, 4]. Plus récemment, l'électrodeposition a été utilisée pour l'électroformage [5], les dispositifs d'enregistrement magnétiques à haute densité [6], aussi bien que la microfabrication électrochimique [7] et la nanofabrication [8].

I.1.2. Principe fondamental et paramètres d'électrolyse

I.1.2.1. Principe d'électrolyse

La figure I.1 présente les différents éléments d'un montage d'électrodeposition. Il est constitué d'une cellule d'électrolyse, deux électrodes et un générateur de courant. La cellule renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer et selon les cas : un sel conducteur, un agent tampon, un agent complexant et des additifs. Le générateur électrique permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes ; la cathode constituée par le substrat à revêtir et l'anode.

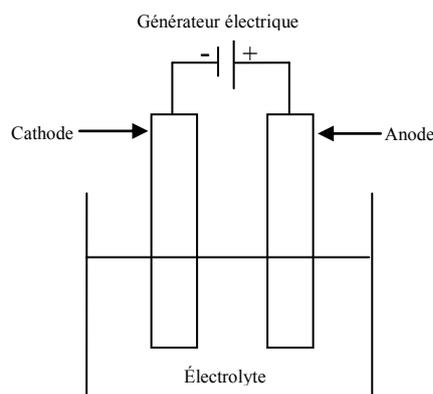


Figure I.1. Schéma de montage d'électrodéposition

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 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 du métal déposé, la composition de l'électrolyte et la densité de courant [9, 10]. La vitesse de formation du dépôt dépend directement de la densité du courant qui traverse la cellule qui est fonction de la surtension.

La loi de Faraday exprime la relation entre la masse à déposer et la quantité d'électricité utilisée :

$$m_{\text{métaldéposé}} = \frac{Q}{n.F} = \frac{I.t}{n.F} \quad (I.2)$$

Q	Quantité d'électricité (C)	I	Courant imposé (A)
n	Nombre d'électrons échangés	t	Temps de dépôt (s)
F	Constante de Faraday (C mol ⁻¹)		

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



Ce phénomène implique qu'une partie du courant appliqué est consommée par cette réaction. Les conséquences de ce dégagement d'hydrogène 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, ... [11, 12]. 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, 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 (réaction I.4) en solution permettant ainsi d'éviter l'appauvrissement de la solution en cations métalliques au cours du temps :



I.1.2.2. Paramètres d'électrolyse

Différents paramètres influencent la structure des dépôts électrolytiques. Cette caractéristique est d'une importance primordiale car elle conditionne les propriétés des dépôts. La structure dépend de plusieurs paramètres tels que : la nature du métal à déposer, l'état de surface du substrat, la densité de courant, la température, l'agitation du bain, le pH et la composition de l'électrolyte :

I.1.2.2.1. Nature du métal à déposer

Les métaux n'ont pas tous la même disposition à donner des structures compactes, à partir de sels simple ou fortement dissociés, on peut considérer trois groupes [13] :

- Les métaux ayant une tendance marquée à donner des dépôts grossiers : Ag, Pb, Sn.
- Les métaux qui conduisent à une structure grossière, mais compacte : Cu, Zn, Cd.
- Les métaux qui donnent des dépôts très fins, lisse et semi brillant : Fe, Co, Ni.

I.1.2.2.2. Etat de surface du substrat

La surface des métaux ayant souvent subit des perturbations importantes, se trouve écaillée, pincionnée et il est donc souhaitable de provoquer un détensionnement. Pour cette raison, on élabore souvent des sous-couches de métaux qui, par leurs caractéristiques, permettent d'obtenir une surface homogène, sans tension [14]. L'état de surface de substrat et sa rugosité conditionne dans une large mesure la tenue à la corrosion, plus une surface est rugueuse, plus elle nécessite d'épaisseur de dépôt.

I.1.2.2.3. Densité de courant

La densité de courant a une influence très marquée sur la structure du dépôt. Plus elle est élevée, plus la structure de dépôt est fine [15]. Elle est tributaire de la concentration de l'espèce électroactif dans le catholyte. La concentration de l'espèce électroactif dépend de sa diffusion et donc son renouvellement, mais il existe une limite au-delà de laquelle le dépôt est brûlé, cette limite est atteinte lorsque l'espèce électroactif n'est plus suffisamment approvisionnée. Il peut se faire aussi que l'on atteigne une tension de la cathode ou un autre processus de réduction ait lieu comme le dégagement d'hydrogène.

I.1.2.2.4. Température

L'augmentation de la température agit en particulier en abaissant la viscosité du milieu, en agissant directement sur la vitesse de formation et de croissance des cristaux ainsi que la vitesse de diffusion. Dans le cas où le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, la température peut modifier différemment les surtensions. Ce facteur exerce en outre une influence sur la vitesse de décomposition de certains sels en augmentant son solubilité. D'après le diagramme présenté par Dini [15], l'élévation de la température se traduit par un accroissement de grosseur des grains, le dépôt acquis une structure grossière et qui tient moins bien, mais le grand intérêt est surtout d'élever les vitesses des dépôts.

I.1.2.2.5. Agitation du bain

Ce facteur favorise les échanges entre le catholyte et le sein de la solution, elle permet au niveau des électrodes de faciliter la diffusion, assurer l'égalité des concentrations et dans la plupart des cas d'accroître les densités de courant. En outre, lors de l'électrolyse, l'agitation provoque le départ des bulles de gaz qui se forment éventuellement sur le dépôt en cours d'élaboration et qui sont la source de piqûres [16]. On distingue deux modes d'agitation : l'agitation des pièces où la barre cathodique possède un mouvement de va-et-vient et l'agitation de l'électrolyte par les méthodes suivantes :

- Par air comprimé, il doit être propre, exempt d'huile. Ce mode d'agitation n'est guère possible dans les bains qui contiennent des tensioactifs et dans ceux susceptibles de se carbonater.
- Par circulation du bain grâce à des jets d'électrolyte, il est possible d'atteindre des densités de courant très élevées, supérieures à 100 A/dm^2 .

I.1.2.2.6. pH

Le pH joue un rôle très important sur la structure des dépôts, car les protons provoquent l'élévation de la surtension et posent un problème pour les métaux possédant une surtension plus négative que l'hydrogène [17]. L'augmentation du pH au niveau de la cathode entraîne la formation d'hydroxydes qui nuisent à la qualité du dépôt. Donc il faut utiliser des solutions tampons pour maintenir le pH constant.

I.1.2.2.7. Composition de l'électrolyte

La structure du dépôt dépend de la composition du bain et plus précisément de la nature et de la concentration des éléments constitutifs suivants :

- Espèces électroréductibles

L'espèce électroréductible est le constituant principal des bains électrolytiques, il intervient à la réaction de transfert de charge au niveau de la cathode d'où son dépôt par voie électrochimique sur la surface de substrat. Pour obtenir une structure fine de dépôt, on est tenu à utiliser des bains qui ont des concentrations élevées d'ions du métal à déposer, ce qui implique des densités de courant plus élevées et donc des vitesses accrues. L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal. L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple, par exemple le nitrate d'argent est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact, très adhérent et les cristaux sont alors petits [18].

- Sels conducteurs

Ce sont des composés ioniques fortement dissociés, ne prennent pas part au processus électrolytique mais ils ont pour rôle d'augmenter la conductivité de la solution. Ce composé permet de diminuer la résistance de l'électrolyte. La tension appliquée à la cellule peut être plus petite et de ce fait, l'énergie consommée est plus faible [18].

- Sels tampons

Dans la pratique le pH joue un rôle fondamental sur le pouvoir oxydant ou réducteur, sur la solubilité de certains sels et sur la stabilité des complexes. Les solutions tampons sont des solutions dont le pH reste sensiblement constant malgré l'apport ou la formation de H^+ ou OH^- et malgré la dilution. L'effet tampon dépend de la nature, la concentration des

constituants de la solution et la région de pH. Il est maximal lorsque la solution renferme en parties égales l'acide faible et son sel [18].

- Additifs

Les bains électrolytiques contiennent généralement, outre les espèces métalliques à réduire et les sels minéraux, des additifs constitués de mélange de substances organiques ou inorganiques. Malgré leurs faibles concentrations dans les bains, le rôle des additifs est déterminant. En général les additifs interviennent en favorisant ou en bloquant la réduction des espèces électroactives. Ils permettent de maîtriser le procédé d'électrodéposition (régulation de l'électrodéposition) et donc la qualité du dépôt (contrôle des propriétés comme la structure, la dureté, la ductibilité, la brillance). Donc ce sont des composés ajoutés pour améliorer les propriétés finales des dépôts ou pour avoir des propriétés nouvelles [19].

I.1.3. Etapes de l'électrodéposition

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés sur la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires, figure I.2. [11, 13, 14]. Il comporte :

- Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode.
- Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.
- Transfert de charge avec la formation d'adatoms (ou adions) à la surface de la cathode.
- Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des adatoms à la surface de l'électrode.
- Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables.

Dans le cas d'une surface idéale, les ions métalliques présents en solution sont généralement hydratés ou complexés. Ceux-ci sont transportés vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche d'Helmholtz. En se rapprochant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent ou se décomplexent. Une fois déshydratés ou décomplexés, ceux-ci se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (formation des adatoms). Par suite, les

adatoms diffusent sur la surface pour trouver des sites stables (marches, coin, émergence de dislocations, ...). Les différents mécanismes élémentaires impliqués suivant les conditions expérimentales expliquent la diversité des microstructures obtenues en électrodéposition.

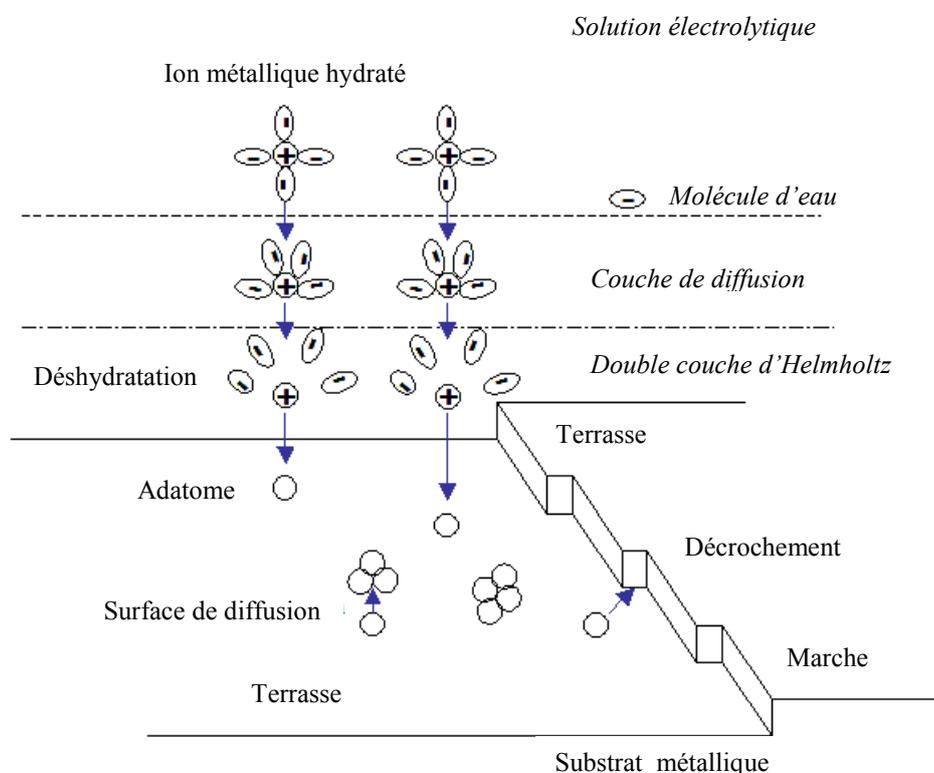


Figure I.2. Stades initiaux intervenant lors de l'électrodéposition [14].

I.1.4. Aspects cinétiques de l'électrodéposition des métaux

Chacune des étapes du processus d'électrodéposition possède sa propre cinétique et suivant le système considéré peut devenir limitante. 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 électrons à travers la double couche), la surtension de cristallisation (processus lié à l'incorporation de l'adatom au réseau cristallin) et 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.

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 et par conséquent la surtension permet d'obtenir des informations sur les mécanismes réactionnels.

I.1.4.1. 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 courant I et le potentiel E [20].

$$I = nFSk^0 \left\{ C_M(0,t) \exp\left(\frac{\beta nF}{R.T}(E-E^0)\right) - C_{M^{n+}}(0,t) \exp\left(\frac{-\alpha nF}{R.T}(E-E^0)\right) \right\} \quad (I.5)$$

$C_{M^{n+}}(0, t)$ Concentration de l'espèce oxydante constituée de cation métallique M^{n+} à la surface de l'électrode et au temps t .

$C_M(0, t)$ Concentration de l'espèce réduite constitué du métal M à la surface de l'électrode et au temps t .

k^0 Constante de vitesse standard de transfert de charge (cm s^{-1}).

α Coefficient de transfert de charge anodique

β Coefficient de transfert de charge cathodique

S Surface de l'électrode (cm^2)

T Température (K)

R Constante des gaz parfaits ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

E Potentiel d'électrode (V)

E^0 Potentiel standard (V)

I.1.4.2. Influence du transport de matière

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 [11, 13]. La couche de diffusion (δ) correspond à une zone à 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 μm) dépend de divers paramètres tels que la convection, la viscosité de la solution et le coefficient de

diffusion des cations dans la solution. La figure I.3 montre le profil de concentration en cations métalliques au voisinage de l'électrode de travail dans le cas d'un dépôt en régime continu [11, 13, 14].

C	Concentration
$C_{M^{n+}}(0,t)$	Concentration au niveau de l'électrode
$C_{M^{n+}}^*$	Concentration au sein de la solution
δ	Epaisseur de la couche de diffusion

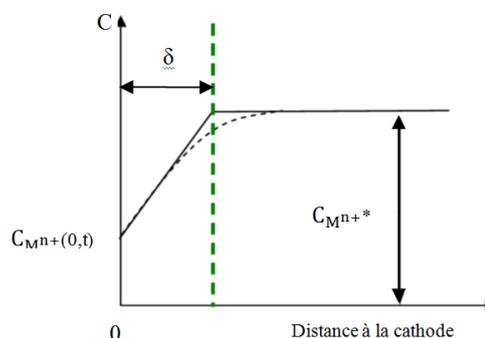


Figure I.3. Profil de concentration au voisinage de la cathode en régime continu [14].

Lorsque le transport de masse se fait uniquement par diffusion, la densité de courant cathodique peut s'exprimer suivant la relation (1.6) :

$$I = n. F. D. \frac{(C_{M^{n+}}^* - C_{M^{n+}}(0,t))}{\delta} \quad (I.6)$$

D : Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

Dans le cas extrême où la concentration en ions à la surface d'électrode s'annule. La relation précédente se simplifie, et permet d'exprimer la densité de courant limite I_d

$$I_d = n. F. D. \frac{C_{M^{n+}}^*}{\delta} \quad (1.7)$$

La vitesse de dépôt du métal est donc limitée par la valeur de I_d , lorsque le transfert de masse devient l'étape cinétiquement limitante. Pour des densités de courant supérieures à I_d , le dégagement d'hydrogène intervient. De plus, il est nécessaire de se placer en dessous de I_d puisque dans le cas où le dépôt s'effectue à I_d le dépôt sur les saillies est favorisé par rapport au dépôt dans les creux, ce qui conduit à des dépôts rugueux et parfois poudreux et friables. L'agitation permet de diminuer l'épaisseur de la couche de diffusion [9, 10], et d'augmenter la valeur de I_d et donc la gamme de densité de courant cathodique applicable à l'élaboration des revêtements dans le cas où l'apport de matière limite le processus.

I.2. Nucléation et croissance électrochimique

L'élaboration de l'édifice cristallin fait intervenir des phénomènes de nucléation et de croissance. L'électrocristallisation est l'étude de ces deux phénomènes sous l'influence d'un champ électrique. Ces deux étapes, en compétition l'une par rapport à l'autre [21], peuvent avoir une influence importante sur la cinétique de formation du dépôt et vont également déterminer la structure et les propriétés du dépôt. Par exemple, plus la vitesse de nucléation est grande plus les grains qui forment le dépôt seront fins. La forme des cristallites dépend des vitesses relatives de croissance latérale et normale au substrat.

I.2.1. Nucléation

La première étape du dépôt est la formation des clusters. Les adions (ou adatoms) adsorbés sur la surface ne sont pas des entités stables, ils peuvent accroître leur stabilité en formant des clusters, après un processus de diffusion à la surface de l'électrode. La forme des germes est déterminée par l'agencement énergétiquement le plus favorable. L'énergie de formation du cristal est déterminée par deux paramètres : le premier fait appel au transfert des atomes à la surface et le second terme fait intervenir l'énergie nécessaire à la création du germe à la surface. Le passage de l'ion de l'état hydraté à l'état d'adatom est accompagné d'une diminution de l'enthalpie libre. La variation d'enthalpie libre $\Delta G(N)$ accompagnant le transfert de N atomes de la phase liquide à la phase solide est :

$$\Delta G(N) = - Nne^{-|\eta|} \quad (I.8)$$

n	Nombre d'électrons échangés	N	Nombre d'atome transférés
e^{-}	Charge élémentaire	η	Surtension

La formation de nouveaux clusters fait intervenir une énergie de surface $\Phi(N)$. Nous pouvons alors définir une enthalpie libre totale suivant la relation [22] :

$$\Delta G(N) = - Nne^{-|\eta|} + \Phi(N) \quad (I.9)$$

La formation du dépôt, résulte d'une compétition entre la croissance de germes déjà formés et la formation de nouveaux germes. Lorsque la surface de la cathode présente des défauts (marche, lacune, coin), la germination va se produire principalement au niveau de ces derniers qui agissent comme des sites privilégiés, jusqu'à obtenir l'élimination de ces défauts

et à se retrouver dans le cas d'une surface idéale. Les différents défauts de surface permettant la croissance d'un cristal sont schématisés dans la figure I.4

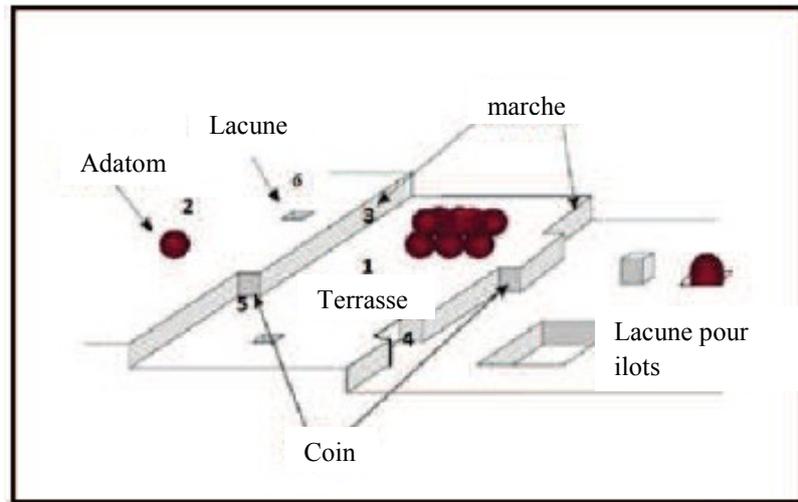


Figure I.4. Défauts trouvés sur une face de cristal : 1) surface plane parfaite, 2) atome adsorbé, 3) marche monoatomique dans la surface, 4) lacune dans le rebord, 5) coin, 6) lacune dans la terrasse [17].

I.2.2. Cinétique de nucléation

La nucléation d'un métal sur un substrat différent est supposée de prendre place dans les sites actifs de surface telles que les marches ou à des défauts de surface. La densité des sites actifs (N_0) représente le nombre total de sites possible pour la nucléation, il dépend du potentiel et la densité de nucléi en fonction de temps, $N(t)$, est donnée par la relation :

$$N(t) = N_0 \{1 - \exp(-At)\} \quad (\text{I.10})$$

N_0 Nombre de sites actifs(cm^{-2})

t Temps (s)

A Constante du taux de nucléation(s^{-1})

Alors deux cas limite peuvent être distingués selon la valeur de A .

Quand A est grand, tous les sites disponibles sont remplis dès l'application d'un saut de potentiel à l'électrode à $t = 0$, donc l'équation (I.10) devient :

$$N(t) = N_0 \quad (\text{I.11})$$

Cette équation décrit la nucléation instantanée, figure. I.5a.

Et quand la valeur de A est petite, seulement une fraction de sites disponibles sera remplie à $t = 0$ et en fonction du temps, plus d'autres sites se remplissent, donc l'équation (I.10) devient :

$$N(t) = N_0 A t \quad (\text{I.12})$$

Cette équation décrit le processus de nucléation progressive, figure. I.5b.

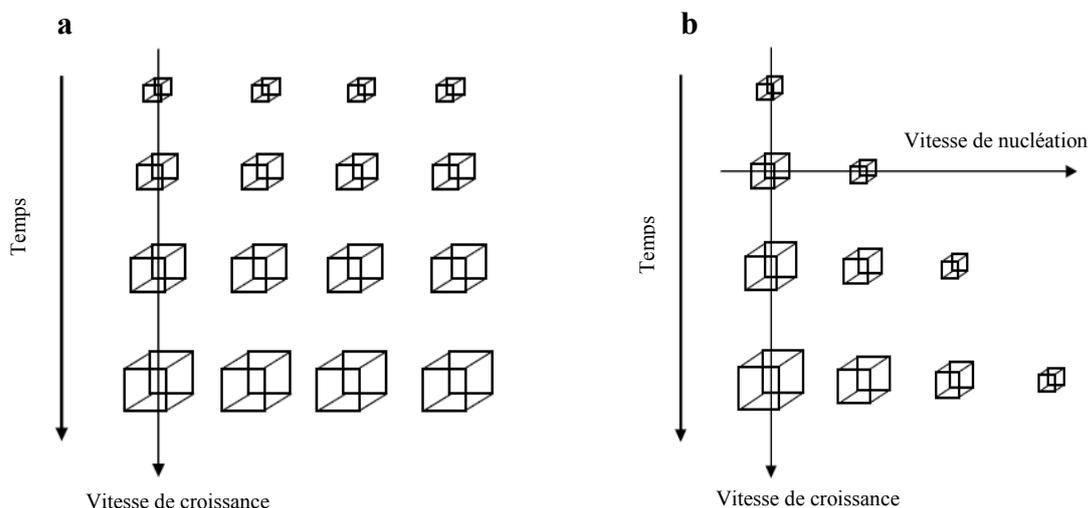


Figure I.5. Représentation schématique des deux types de nucléation :
(a) instantanée, (b) progressive.

I.2.3 Modèles de la nucléation électrochimique

Une fois les germes formés, une deuxième étape commence, c'est l'étape de la croissance qui peut avoir lieu sous deux formes : elle peut se faire sur la surface de substrat selon deux directions, dans ce cas, on parlera de la nucléation bidimensionnelle (2D) ou alors dans toutes les directions : c'est la nucléation tridimensionnelle (3D). L'étude de la nucléation et la croissance ainsi que la détermination de certains paramètres cinétiques peut se faire par l'analyse des courbes de densité de courant en fonction du temps (chronoampérogrammes) et leur comparaison aux modèles théoriques existant dans la littérature. A ce propos plusieurs modèles mathématiques décrivant le phénomène de nucléation ont été développés.

I.2.3.1. Modèle de Bewick

Bewick [23] a établi une relation mathématique permettant de décrire le mode de nucléation bidimensionnelle à partir d'une relation donnant le courant en fonction du temps. Dans cette théorie, la nucléation bidimensionnelle est expliquée par l'incorporation des

adatoms au périphérique des centres de nucléation. Dans ce cas, deux type de nucléation ont été identifiés : nucléation 2D instantanée et nucléation 2D progressive dont les relations correspondantes sont exprimées sous forme adimensionnelle : $\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)$ en fonction de $\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)$, où (i_{\max}) et (t_{\max}) sont le courant de pic maximal et le temps correspondant (figure II.6).

Les équations sans dimensions équivalentes pour la nucléation 2D instantanée et 2D progressive sont respectivement (I.13) et (I.14) et les courbes théoriques sont représentées sur la figure I.6

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right) = \left(\frac{t}{t_{\max}}\right) \exp \left[-1/2 \left(\left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^2 - 1 \right) \right] \quad (\text{I.13})$$

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right) = \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2 \exp \left[-2/3 \left(\left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^3 - 1 \right) \right] \quad (\text{I.14})$$

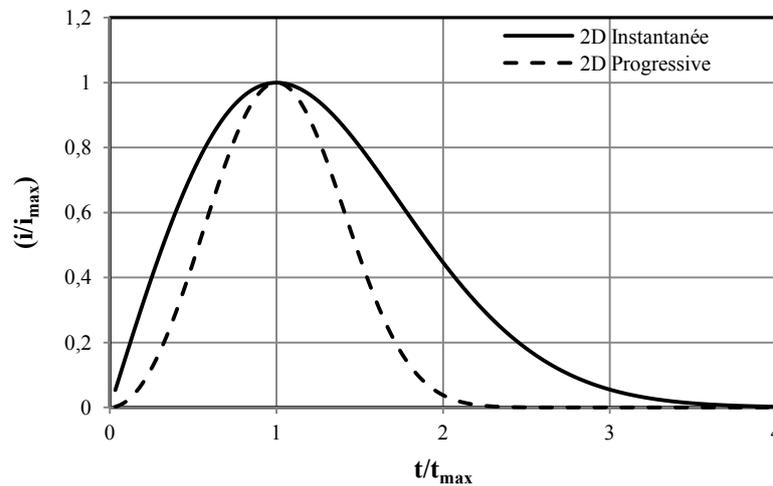


Figure I.6. Courbes théoriques de nucléation 2D selon le modèle de Bewick correspondantes aux nucléations instantanée et progressive

I.2.3.2. Modèle de Scharifker-Hills

Benjamin Scharifker et Graham Hills [24] ont développé la théorie de nucléation tridimensionnelle pour laquelle des courbes chronoampérométriques ont été modélisées. Dans ce cas les germes formés à la surface de substrat peuvent croître dans toutes les directions (3D). Ils considèrent que chaque germe supposé hémisphérique, se développe autour de lui une zone appelée zone de diffusion qui représente la zone à travers laquelle les germes vont croître. Dès le premier instant de dépôt, les zones de diffusions se chevauchent pour donner lieu à la surface effective plane, le transfert de masse qui était hémisphérique lors des premiers instants de dépôt devient alors linéaire. Le flux de diffusion et le courant de

croissance peuvent alors être exprimés en termes de diffusion linéaire semi infini. Il existe donc une compétition entre la croissance (2D) et (3D) car d'après ce modèle, lors des premiers instants de dépôt, les germes se croisent de manière bidimensionnelle (2D) sur le premier plan de la surface de l'électrode. Mais lorsque le temps devient important, ceux-ci se développent perpendiculairement à la surface de l'électrode (3D).

Les équations sans dimensions équivalentes pour la nucléation 3D instantanée et 3D progressive sont respectivement (I.15) et (I.16) et les courbes théoriques sont représentées sur la figure I.7 :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_{\max}} \left[1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_{\max}}\right)\right]^2 \quad (\text{I.15})$$

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_{\max}} \left[1 - \exp\left(-2.3367 \left[\frac{t}{t_{\max}}\right]^2\right)\right]^2 \quad (\text{I.16})$$

Le modèle de Scharifker-Hills a été employé couramment dans la littérature [25-30]. La validité et l'exactitude des résultats obtenus à partir des courbes chronoampérométriques normalisés ont été discutées dans de nombreux travaux et il est fréquemment possible d'obtenir des résultats pour lesquels la courbe expérimentale soit entre les courbes théoriques des nucléations instantanée et progressive.

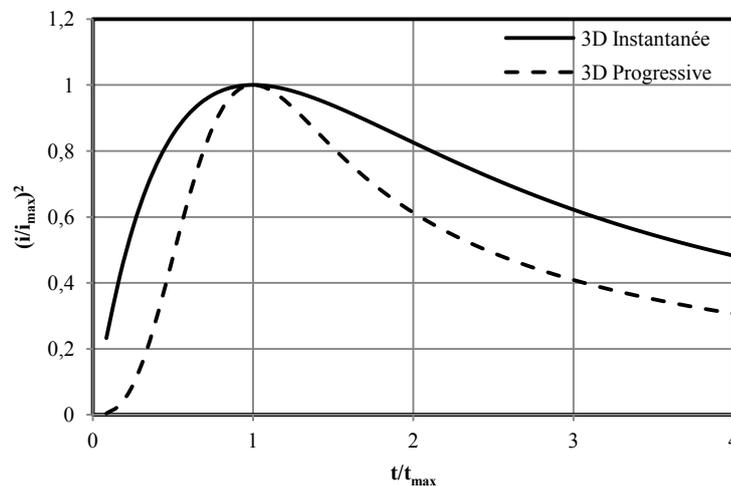


Figure I.7. Courbes théoriques de nucléation 3D selon le modèle de Scharifker-Hills correspondantes aux nucléations instantanée et progressive.

L'étude de nucléation à partir des électrolytes contenant plusieurs espèces électroactives est très complexe. Dans le cas d'électrodéposition des alliages, plusieurs

réactions électrochimiques peuvent intervenir. D'autre part la déposition de certains métaux se fait à des potentiels très cathodiques où la réaction de décharge de l'hydrogène est prédominante. Le modèle développé par Sharifker-Hills ne peut pas décrire d'une façon adéquate cette situation.

I.2.3.3. Modèle de Palomar-Pardavé

Palomar-Pardavé et coauteurs [31] ont proposé un modèle basé pratiquement sur les mêmes concepts que la méthode précédente, mais qui permet de séparer la contribution de courant dû à la réduction de proton de celui dû aux ions métalliques, autrement dit mettre en évidence l'influence de la réaction parasite de l'hydrogène sur le processus de nucléation. L'amélioration apportée par le modèle de Palomar-Pardavé est de pouvoir tenir compte de la courbe d'évolution de proton et de déterminer sa vitesse de réduction. Le principe de la méthode consiste alors à exprimer la courbe $i(t)$ sous la forme de deux termes : (i) un premier terme dû à la nucléation et la croissance des ions métalliques et (ii) un deuxième terme dû à la réduction de proton.

La densité de courant associé à la réduction du proton (i_{PR}) peut alors s'exprimer en fonction de la fraction de la surface $S(t)$ correspondant au dépôt électrochimique multiplié par une constante notée (P_1) dépendant de la vitesse de réduction du proton, son expression est donné par la relation suivante :

$$i_{PR}(t) = P_1 S(t) \quad (I.17)$$

$$\text{Avec } P_1 = n_{PR} F k_{PR} \quad (I.18)$$

$$\text{Et } S(t) = \left(\frac{n C_{OX}^* M}{\pi \rho} \right)^{1/2} \theta(t) \quad (I.19)$$

$$\theta(t) = \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad (I.20)$$

$$\text{Où } P_2 = D \pi N_0 \left(\frac{8 \pi C_{OX}^*}{\rho} \right)^{0.5} \quad (I.21)$$

$$\text{Et } P_3 = A \quad (I.22)$$

Le courant attribué à la réduction des espèces électroactives ($i_{ELE}(t)$) est donnée par :

$$i_{ELE} = P_4 t^{-1/2} \theta(t) \quad (I.23)$$

$$\text{Où } P_4 = 2FC_{\text{OX}}^* \left(\frac{D}{\pi}\right)^{0.5} \quad (\text{I.24})$$

$$P_1^* = P_1 \left(\frac{nC_{\text{OX}}^*M}{\pi\rho}\right)^{1/2} \quad (\text{I.25})$$

$$i_{\text{total}} = (P_1^* + P_4 t^{-0.5}) \left(1 - \exp\left\{-P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3}\right]\right\}\right) \quad (\text{I.26})$$

n_{PR} Nombre d'électron transféré pendant la réduction d'hydrogène

k_{PR} Constant de taux de réduction de proton ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)

C_{OX}^* Concentration des ions métallique dans la solution (mol cm^{-3})

ρ Masse volumique du métal (g cm^{-3})

M Masse molaire de métal déposé (g mol^{-1})

Avec l'algorithme de Marquardt-Levenberg, un fit non linéaire des courbes expérimentales peut être obtenu en faisant varier les coefficients P_1 , P_2 , P_3 et P_4 durant le fits. La détermination de ces coefficients permettent d'avoir le meilleur fit. A titre d'exemple, Palomar-Pardavé dans son article sur l'électrodéposition de cobalt [31], a obtenu le courant correspondant à la réduction des ions de cobalt et celui correspondant à la réduction des protons après le fit de la courbe expérimentale, figure I.8.

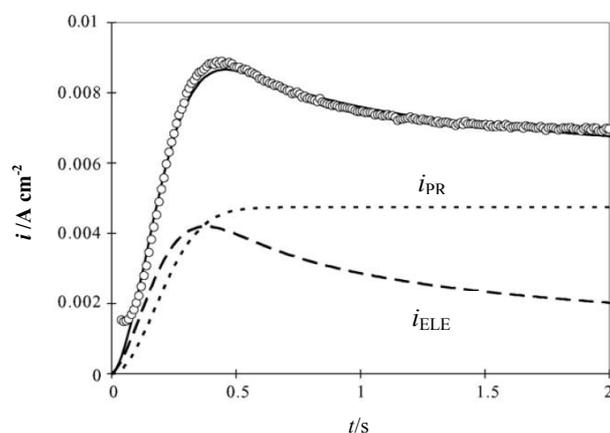


Figure I.8. Comparaison entre la courbe expérimentale (\circ) obtenue pendant le dépôt de cobalt à $E = -1.275$ V et la courbe théorique (—) après le fit non linéaire, (i_{ELE}) densité de courant de réduction des ions de cobalt, (i_{PR}) densité de courant de réduction de proton.

$$P_1^* = 5.9 \text{ mA cm}^{-2}, P_2 = 73.53 \text{ s}^{-1}, P_3 = 0.28 \text{ s}^{-1} \text{ et } P_4 = 1.25 \text{ A cm}^{-2} \text{ s}^{1/2}, [\text{31}]$$

I.3. Additifs des bains électrolytiques

Lors de l'électrodéposition, il est admis que l'ajout de faibles quantités des additifs conduit à des modifications importantes sur les propriétés des dépôts. Ces additifs vont modifier les mécanismes d'électrodéposition en affectant de manière sélective la vitesse de l'étape de germination et/ou de croissance. Les facteurs engendrant une augmentation du nombre de sites de germination vont contribuer à une diminution de la taille de grain. L'utilisation d'additifs dans les bains d'électrolyse est nécessaire afin d'améliorer les propriétés du revêtement telles que la microstructure, la morphologie, les propriétés mécaniques (la microdureté, la rugosité, les contraintes internes...) et électrochimiques (la résistance à la corrosion).

I.3.1. Classification des additifs

Les additifs peuvent être classés selon leurs natures en additifs organiques ou inorganiques.

I.3.1.1. Additifs organiques

Les effets des additifs organiques sur les dépôts électrolytiques sont très forts et très variables. Ils exercent un effet inhibiteur fort si elles sont adsorbées sur le métal et si elles ne montrent pas d'affinité avec l'eau. Cette adsorption est fonction de la nature et de la dimension des molécules, mais le critère déterminant est sans doute la structure électronique. Souvent, les additifs organiques ont plusieurs rôles et leur classification est une indication de son effet principale.

I.3.1.2. Additifs inorganiques

Les additifs inorganiques peuvent être des espèces cationiques ou anioniques :

- Espèces cationiques tel que : Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} etc. Ils ne sont pas réductibles à la cathode et présentent des effets très faibles.
- Espèces anioniques qui peuvent modifier la double couche et par conséquent la surtension de transfert de charge en l'activant (Cl^- , Br^- , I^-) ou en l'inhibant (BF_4^- , $\text{NH}_2\text{SO}_2^{2-}$, ClO_4^-) [32].

I.3.2. Mécanismes d'actions des additifs

Les additifs sont responsables de la qualité finale des dépôts et leur utilisation est extrêmement importante en raison de leurs effets sur la morphologie, la structure...etc des dépôts. Malgré leurs classifications, nous ne pouvons pas établir de mode d'action général, chaque additif a sa propre façon d'agir qui dépend fortement du milieu où il se trouve. Néanmoins, nous savons que les additifs peuvent agir sur la cinétique de la réaction selon trois types de mécanismes [33].

I.3.2.1. Blocage de la surface

L'additif s'adsorbe sur la surface et bloque totalement certains sites de transfert de charge. En présence d'additif, la constante cinétique globale (k) n'est pas modifiée, cependant la réduction se fait sur une aire réduite. Le mécanisme de cristallisation n'est pas modifié mais la quantité des espèces électroactives réduites est directement fonction du taux de recouvrement (θ) de l'additif. Ce paramètre est lui-même fonction de la nature du substrat, de l'affinité de chaque molécule avec la surface (pour des raisons soit géométriques, soit électroniques ...), du pH, du potentiel imposé et de la température.

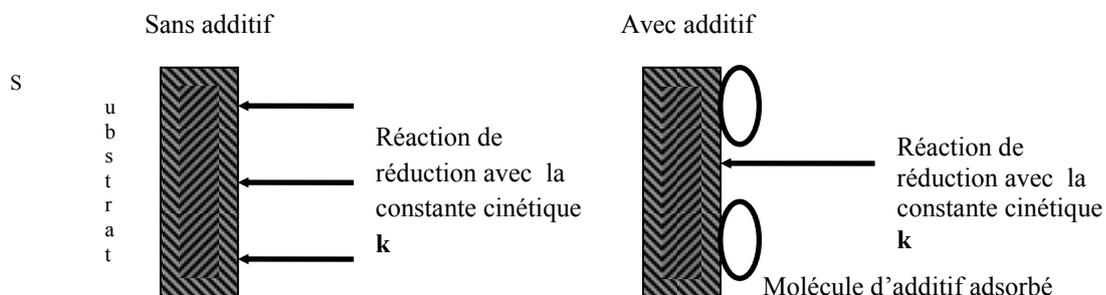


Figure I.9. Blocage de la surface par l'action d'un additif [19].

I.3.2.2. Adsorption réactive

L'additif s'adsorbe à la surface et modifie la cinétique de réaction sur certains sites. Outre la réaction avec la constante cinétique k , la molécule d'additif peut ralentir ou accélérer la réaction de réduction. Une seconde constante k' est introduite qui confère à la réaction une constante cinétique globale k_t :

$$k_t = k'(\theta) + k(1 - \theta) \quad (I.27)$$

L'additif peut agir sur la constante cinétique selon les cas par modification du potentiel d'Helmholtz, par effet de pontage (catalyse) et/ou par modification de tension interraciale. Il y a deux principaux facteurs qui déterminent l'adsorption : le substrat et les facteurs d'adsorbat. Les facteurs de substrat incluent la densité électronique, l'emplacement de la bande d et les formes des orbitales électroniques du substrat. Les facteurs d'adsorbat incluent l'électronégativité et la forme des orbitales d'adsorbat. Le phénomène d'adsorption est basé sur l'énergie d'adsorption : l'énergie de l'interaction adsorbat-surface. Il y a deux types d'adsorption : adsorption chimique et adsorption physique. Dans l'adsorption chimique, les forces attractives chimiques d'adsorption agissent entre le substrat et l'adsorbat où les électrons sont partagés et/ou transférés. Dans l'adsorption physique, les forces physiques d'adsorption de type *Van der Waals*, ou des forces électrostatiques pures agissent entre la surface et l'adsorbat, il n'y a aucun transfert ou partage électronique.

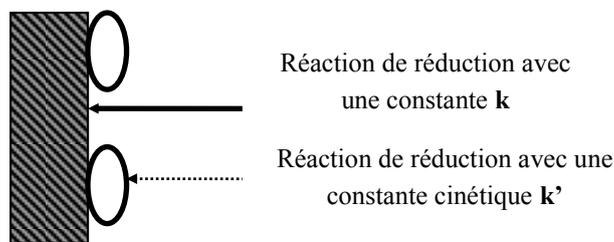


Figure I.10. L'adsorption de l'additif sur la surface [19].

I.3.2.3. Complexation en solution

L'additif complexe l'espèce électroactive en solution. Dans ce cas c'est l'étape de décomplexation qui introduit une nouvelle constante cinétique avant la formation de l'adatom. Dans la littérature, le citrate est l'agent complexant le plus utilisé lors de l'électrodéposition des alliages à base de cuivre. Cette déposition dépend de plusieurs paramètres comme la stabilité du complexe d'ion métallique/citrate, la concentration des ions citrate et le pH de la solution électrolytique.

I.3.3. Additifs organiques

Les additifs organiques peuvent jouer plusieurs rôles sur la qualité de dépôt électrolytique. Ils agissent principalement en tant que : mouillant, affineur, brillanteur et nivelant.

I.3.3.1. Mouillants

Les mouillants sont des molécules qui se distribuent aux interfaces et diminuent la tension superficielle de la cathode ce qui facilite l'évacuation d'hydrogène en diminuant la taille des bulles et par suite diminue le risque de piqûration. Ceci permet d'améliorer la qualité de dépôt. Les mouillants sont également capables de solubiliser des substances organiques insolubles dans l'eau en créant des solutions colloïdales qui sont chargées électriquement et donc sensible au champ électrique. Les mouillants sont utilisés dans les bains de dégraissage où ils déplacent les huiles, les souillures, les gaz de la surface des métaux, il faut qu'ils soient compatibles avec les autres corps organiques présent dans le bain. La molécule de mouillant est constituée de deux parties :

Une partie qui s'accroche à l'eau : la partie hydrophile (lypophobe)

Une partie qui s'accroche à la graisse : la partie hydrophobe (lipophile)

Selon la charge de la partie hydrophile, on distingue quatre types des agents mouillants :

1. les anioniques : leur partie hydrophile est chargée négativement.
2. les cationiques : leur partie hydrophile est chargée positivement.
3. les non ioniques : la molécule ne comporte aucune charge nette.
4. les amphotères : leur partie hydrophile comporte une charge positive et une charge négative, la charge globale est nulle.

I.3.3.2. Brillanteurs

La brillance d'un dépôt électrolytique est l'une de ces qualités les plus importantes, en particulier quand il s'agit de revêtements décoratifs et l'action de brillance représente l'une des fonctions primordiales des additifs organiques. Cette caractéristique est obtenue si le dépôt remplit deux critères. La taille des cristallites qui le composent doit être inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible (0,4 μm) et d'autre part, le dépôt doit présenter une structure de grains orientée. Mais le premier critère n'est pas suffisant car la brillance dépend du degré d'orientation dans le même plan. En ce qui concerne le nickelage électrolytique, on distingue : Les brillanteurs primaires qui permettent l'obtention des dépôts semi brillant tel que : la saccharine et les brillanteurs secondaires qui confèrent la brillance véritable et produisent des dépôts parfaitement lisse mais ils fragilisent les dépôts et augmentent les tensions internes tel que : le butyne diol, la coumarine et la thiourée.

I.3.3.3. Nivelants

L'élimination des irrégularités de surface est l'un des effets macroscopiques intéressants apportés par ce type d'additifs. On appelle cet effet : effet nivelant. Ce processus est une résultante directe de l'action catalytique des additifs. En effet, la concentration des espèces activantes est différente sur une surface concave ou convexe en fonction des effets de champ. Ainsi la vitesse de cristallisation augmente dans les trous (surface concave) et diminue sur les bosses (surface convexe). Il en résulte une mise à niveau immédiate de la surface. Ce mécanisme est illustré par la figure I.11.

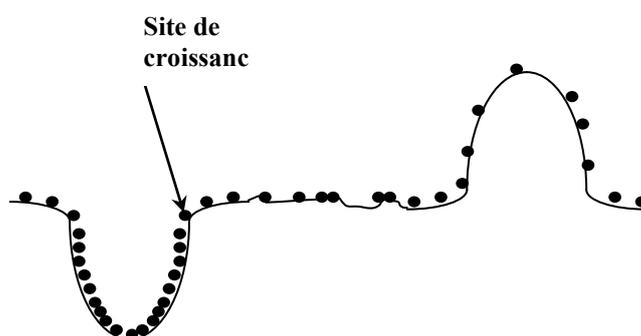


Figure I.11. Effet nivelant des additifs[19]

I.3.3.4. Affineurs

Certaines substances ajoutées à la solution électrolytique rendent la structure des dépôts plus fine, elles conduisent parfois à des dépôts semi brillants. Ces substances de haut poids moléculaire généralement, s'adsorbent préférentiellement sur les sites actifs et ralentissent de ce fait leur développement. Elles égalisent ainsi les vitesses de croissance des cristaux et contribuent à une structure plus fine et globalement plus régulière.

I.4. Le nickel

I.4.1. Bref historique de nickel

Le nickel est connu de l'Homme depuis des millénaires. Les hommes préhistoriques se servaient déjà du nickel contenu dans les météorites pour réaliser des objets usuels. Il a été ensuite utilisé pour la fabrication de pièces de monnaies au début de notre ère (sous forme de cupronickel). Le nickel est longtemps confondu avec l'oxyde de cuivre, il n'a été réellement

identifié et isolé qu'en 1751 par le chimiste suédois Alex Cronstedt, et ce n'est qu'au XIX^e siècle qu'ils ont commencé à l'extraire industriellement, d'abord en Norvège, puis en Nouvelle-Calédonie à la suite de la découverte par le français Jules Garnier d'importants gisements de garniélite. À la fin de XIX^e siècle, la découverte des gisements de la région de Sudbury au Canada a permis à ce pays de devenir le premier producteur occidental de nickel. Au début du XX^e siècle, les chercheurs de plusieurs pays ont découvert les aciers inoxydables et les aciers réfractaires, leur production a pris depuis lors une extension considérable. L'acier inoxydable connu sous le nom austénitique (contient 8 à 10% de nickel), grâce à sa teneur en nickel, cet acier est le seul qui puisse donner toute garantie de résistance à la corrosion.

I.4.2. Propriété chimiques, électrochimiques et physique de nickel

Le nickel sous forme d'ions, se trouve essentiellement au degré d'oxydation (+2). Il peut se présenter au degré (+3) et très exceptionnellement au degré (+4). Au degré d'oxydation (+2), le nickel donne de manière générale des composés verts de degrés d'hydratation différents (essentiellement avec 6 ou 7 molécules d'eau). Le nickel, après s'être recouvert d'une couche de passivation d'oxyde, n'est pas oxydable à froid dans l'oxygène. Il résiste bien à la corrosion par l'eau distillée et par l'eau de mer, cependant on peut constater une attaque locale par l'eau de mer stagnante. Le potentiel standard du couple Ni/Ni²⁺ est égal à -0,25/ENH. Mais du fait de la forte irréversibilité de la réaction, et de la forte surtension de dégagement d'hydrogène, il ne se corrode pratiquement pas dans une très large gamme de pH (milieu alcalins, neutre ou même légèrement acide).

Les acides minéraux du type chlorhydrique, fluorhydrique ont en l'absence d'oxydant une action très limitée sur le nickel. L'acide nitrique fumant passif le nickel, tandis que les solutions plus diluées nitriques ou phosphoriques provoquent une attaque qui, pour l'acide nitrique, peut être accentuée par la présence d'acide fluorhydrique ou d'eau oxygénée. Le nickel résiste aux acides organiques, aux alcools, aux bases fortes (soude, potasse) jusqu'à 700 °C et à l'ammoniaque jusqu'à 400 °C. Dans tous les cas, la présence de sulfure modifie de manière notable le comportement du nickel en raison de son pouvoir dépassivant.

L'hydroxyde nickel Ni(OH)₂ présente un produit de solubilité à 20 °C d'environ 10⁻¹⁶, il se dissout facilement dans les acides et il s'unit à l'ammoniaque et aux amines pour donner des complexes bleus ou violets comme le complexe Ni(NH₃)₆(OH)₂ [34]. Les propriétés physiques de nickel sont données dans le tableau I.2

Tableau I.1. Propriétés physiques de nickel

Symbole	Ni
Isotope stable	^{58}Ni :68,3 %, ^{60}Ni :26.1 %, ^{62}Ni : 3.6 %, ^{64}Ni :0,9 %
Masse volumique	8.9 g/cm ³ (dépôt électrolytique variant de 8,85 à 8,93)
Température de fusion	1455 °C
Coefficient de dilatation	23,6 10 ⁻⁶ (°C) ⁻¹ à 20°C
Conductivité thermique	74 à 95 W m ⁻¹ K ⁻¹
Résistivité électrique	6,85 μΩ cm (dépôt électrolytique variant de 6,8 à 11,5)
Résistivité à la rupture Rm	> 350 MPa
Limite d'élasticité Re	150 MPa
Cristallisation	Cubique faces centrées (a ₀ = 0,3524 nm)
Température de Curie	359 °C
Champ coercitif	280 à 400 A/m (fer : 50 à 80 A/M)
Aimantation à saturation	0,61 T (fer : 2,16 T)

I.4.3. Domaine d'application de nickel

Le nickel intervient dans la composition de 3000 alliages, l'essentiel de la production mondiale de nickel (60%) intervient dans la fabrication de l'acier inoxydable, ce dernier présent d'excellentes propriétés d'hygiène, il est utilisé pour fabriquer des équipements ménagers (évier, couverts, casseroles, plats...), de l'électroménager (machines à laver, fours à micro-ondes, cuisines pour restauration), des outils de production de l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique et matériel chirurgical.

Le développement de l'aviation moderne s'est largement appuyé sur le développement des superalliages dont la teneur en nickel est élevée (supérieure à 45 %) en association avec d'autres métaux notamment le cobalt et le chrome. Les superalliages sont utilisés dans les pièces d'attache des trains d'atterrissage des airbus, les ailes et les turbines d'avions et les turbines à gaz servant à produire de l'énergie, ainsi que dans certaines applications de la production pétrolière et nucléaire. Grâce aux propriétés exceptionnelles du nickel, les superalliages ont également la capacité de conserver des propriétés mécaniques très stables malgré les températures de fonctionnement élevées des réacteurs.

Le nickel est également utilisé dans les nouvelles technologies notamment avec le développement des voitures électriques qui se rechargent au moyen de batteries nickel-cadmium. Enfin le nickel est utilisé dans les pièces de un et deux euros à des concentrations 11,3 % et 9,1% respectivement, il sert à renforcer leurs caractéristiques de sécurité.

Sous forme de revêtement électrolytique, la consommation de nickel électrolytique est beaucoup plus élevée que les autres métaux tels que le zinc, le cuivre ou le chrome. Le dépôt de nickel a le pouvoir d'améliorer les performances des pièces en acier et en aluminium

utilisées dans l'industrie automobile (radiateur, amortisseur, piston, roulement, raccord, engrenages, etc). D'autres applications de dépôt de nickel est son déposition en sous couche dans le domaine de la connectique où il sert de base aux dépôts de métaux onéreux tels que l'or en particulier pour éviter la diffusion dans le substrat et pour des raisons de coût. Le nickel électrolytique est utilisé également en dépôts très épais (plusieurs centaines de micromètres) dans le domaine de l'électroformage, par exemple pour la fabrication de moules, ou dans le domaine du rechargement pour reprendre les cotes de certaines pièces en complément ou en parallèle des méthodes de projection thermique ou de soudure.

I.5. Bains de nickelage électrolytique

I.5.1. Composition des bains de nickelage électrolytique

Les procédés de nickelage électrolytiques utilisent, en fonction des besoins, des bains dont les compositions sont très spécifiques. Cette spécificité est en fonction des caractéristiques que l'on veut conférer au dépôt. La formulation de ces bains constitue un intérêt croissant tant de la part des industriels que des chercheurs. Pour les premiers, le rendement d'un procédé est directement lié à la composition du bain. Donc l'élaboration d'un bain performant constitue en soi un enjeu économique et les compositions de nombreux bains font l'objet de brevets [35-37]. La relation qui existe entre la nature du dépôt et la composition du bain est très difficile à établir, il n'existe pas de règles générales, tout est basé sur des observations empiriques. Ce domaine constitue ainsi un champ d'étude important comme le démontre le nombre de publications sur ce sujet. Il existe quatre principaux bains de nickelage ; le bain de Watts, le bain au sulfamate de nickel, le bain au chlorure de nickel et le bain au fluoborate de nickel. Chaque formulation comporte un sel métallique spécifique majoritaire. La composition de ces bains est donnée dans le tableau I.2 [14].

Tableau I.2. Composition et paramètres opératoires des principaux bains de nickelage [14]

Bains	Constituants			Conditions opératoires		
	Précurseurs de Nickel (g L ⁻¹)	Tampon (g L ⁻¹)	Electrolyte support (g L ⁻¹)	Température (°C)	pH	Courant (A dm ⁻²)
Watts	Sulfate de nickel NiSO ₄ , 6H ₂ O (220 ÷ 350) Chlorure de nickel NiCl ₂ , 6H ₂ O (35 ÷ 65)	Acide borique H ₃ BO ₃ (35 à 45)	Chlorure de nickel NiCl ₂ , 6H ₂ O	45 à 65	2 à 5	2 à 10
sulfamate	Sulfamate de nickel Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ .4H ₂ O (250 à 450) Chlorure de nickel NiCl ₂ , 6H ₂ O (5 à 30)	Acide borique H ₃ BO ₃ (30 à 40)	Chlorure de nickel NiCl ₂ , 6H ₂ O	40 à 60	3,5 à 4,5	5 à 20
chlorure	Chlorure de nickel NiCl ₂ , 6H ₂ O (280 à 300)	Acide borique H ₃ BO ₃ (28 à 30)	Chlorure de nickel NiCl ₂ , 6H ₂ O	60 à 65	2 à 2,3	3 à 8
fluoborate	Fluoborate de nickel Ni(BF ₄) ₂ (200 à 480)	Acide fluoborique HBF ₄ (5 à 40) Acide borique H ₃ BO ₃ (30 à 40)		40 à 80	2 à 3,5	Jusqu'à 30

I.5.2. Bain de Watts

Dans ce travail nous avons utilisé le bain de Watts qui a des propriétés intéressantes par rapport aux autres bains. En particulier il constitue la base de la plupart des bains de nickelage décoratif, il présente les avantages suivants : peu coûteux par rapport au bain de sulfamate et fluoborate de nickel, moins agressif pour les équipements de travail par rapport au bain de chlorure et les dépôts obtenus ont des contraintes internes inférieures à ceux obtenus à partir de bain de chlorure. Le rôle des trois constituants du bain de Watts est précisé ci-dessous :

- **Sulfate de nickel**

Le sulfate de nickel est le constituant principal de bain de Watts. Un accroissement de la teneur en Ni^{2+} conduit à des densités de courants élevés et une meilleure conductivité de l'électrolyte, alors que sa diminution provoque une chute du rendement cathodique. Le *coût* de sulfate de nickel est relativement modéré, sa stabilité et sa bonne solubilité favorise son usage industriel.

- **Chlorure de nickel**

Le chlorure de nickel facilite la dissolution de l'anode, accroît la conductivité du bain et le pouvoir de répartition. Il augmente le coefficient de diffusion du cation Ni^{2+} , donc permet l'obtention d'une densité de courant maximale.

- **Acide borique**

L'acide borique permet localement de limiter les variations de pH lors de l'élaboration du dépôt. Sans ce composé, la réduction des protons, qui s'accroît avec la densité de courant conduirait à une élévation de pH et à la formation d'hydroxyde de nickel, ceci a un effet néfaste sur la qualité de dépôt.

I.5.3. Electrolytes supports

Ce sont des composés ioniques fortement dissociés, ne participent pas aux réactions qui se déroulent à la surface des électrodes. Ils ont pour rôle d'augmenter la mobilité des ions présents dans la solution et par conséquent la conductivité et le pouvoir de répartition du dépôt. La majorité des travaux de recherche sur le nickelage électrolytique est effectuée dans le bain de Watts dans lequel le chlorure de nickel est l'électrolyte support utilisé, il est

également employé dans le bain au sulfamate et au chlorure. Le bain au sulfate utilise le Na_2SO_4 comme électrolyte support. Cependant d'autres électrolytes supports ont été proposés pour des applications spécifiques.

Tableau I.3. Electrolytes support utilisé dans les bains de nickelages [38-40].

	Watts	sulfate	chlorure	sulfamate
Electrolyte support	NiCl_2 MgSO_4 Na_2SO_4	Na_2SO_4	NiCl_2 NaCl $(\text{NH}_4)\text{Cl}$	NiCl_2 Na_2SO_4

I.5.4. Tampons

L'acide borique est très couramment utilisé comme agent tampon dans le bain de Watts, il permet localement de limiter les variations de pH lors de l'élaboration du dépôt. Il a aussi un rôle catalytique en diminuant la surtension de déposition du nickel. Cependant, et au cours de ces dernières années, il y a une prise de conscience croissante de la protection de l'environnement. Au Japon, des restrictions limitant le déversement de déchets contenant du bore ont été imposées [41]. Par conséquent, quelques études ont été menées à tester de nouveaux tampons comme alternatif de l'acide borique [41-43].

Dans une étude focalisée sur le trisodium de citrate, Li et coauteurs [41] avait comparé le pouvoir tampon de l'acide borique à celle de trisodium de citrate (connu comme agent tampon et complexant dans le dépôt chimique de nickel dans le dépôt électrolytique de l'alliage de fer, alliage Ni-W et Cu-Ni), ils ont trouvé que l'ion citrate forme un complexe avec le Ni^{2+} , ce complexe sera adsorbé sur la surface de la cathode, résultant à une inhibition de la réaction d'évolution d'hydrogène. Et sous des conditions opératoires optimales de température, de densité de courant et de pH, le dépôt élaboré à partir du bain contenant le trisodium de citrate est plus compact, plus adhérent, non poreux, de taille de grain plus fine et se caractérise par la structure cubique face centrée.

Dans une autre étude, et toujours dans le but de trouver une alternative à l'acide borique, Gamburg et coauteurs [42] ont testé une série des acides organiques ; acide malonique, acide succinique, acide glutarique, acide tartarique et l'acide citrique dans un bain au sulfate de pH entre 1,5 et 2,5. Ils ont trouvé que ces acides organiques offrent un pouvoir tampon supérieurs à celle de l'acide borique et l'aspect de dépôt obtenu à partir des bains contenant l'acide malonique ou glutarique est très brillant malgré l'absence d'un

additif brillanteur. De plus l'acide malonique est très soluble dans le bain de nickelage et ne présente aucune pollution de l'environnement.

I.6. Revue bibliographique sur les mouillants et les brillanteurs de nickelage électrolytique

I.6.1. Mouillants

Les mouillants utilisés dans les bains de nickelages électrolytiques appartiennent à deux classes différentes : anionique et cationique, tableau I.4. Depuis les années 1960 plusieurs brevets ont proposé les mouillants pour améliorer la qualité de dépôt de nickel, ces mouillants sont connus sous le nom agents antipiquûre [34-36, 44]. Le dodécyl sulfate de sodium, est le mouillant le plus cité dans la littérature. Il peut être ajouté conjointement avec les brillanteurs dans les bains de nickelage électrolytique. En plus de ses propriétés de mouillabilité, le SDS présente des potentialités intéressantes pour l'amélioration de la morphologie et la structure cristalline. D'autres mouillant tels que le bromure de cetyltriméthylammoniumet leN,N-diméthyl-N-2-propényl-2-propène-1-chlorure d'ammonium -2-propénamide ont été également testés avec le bain de Watts.

Tableau I.4. Mouillants utilisés dans les bains de nickel électrolytique.

Classe de mouillant	Mouillant	Références
Anionique	Dodécyl sulfate de sodium SDS	[34-36, 44-56]
	Dodécyl éther sulfate de sodium	[34-36]
	Dialkyl sulfosuccinate de sodium	[34]
	Sulfate sodique de 7-éthyl-2-méthyl-4-undécanol	[44, 34, 36]
	Dihéxylesterd'acidesulfosucciniquede sodium	[44]
	Acide polyfluorosulfonique	[57]
	Acide polyfluoroalkylphosphorique	[57]
Cationique	Bromure de cetyltriméthylammonium	[58, 59]
	N,N-diméthyl-N-2-propényl-2-propène-1-chlorured'ammonium-2-propénamide	[60]

SDS est un mouillant anionique utilisé dans l'électrodéposition de nickel à partir des bains de Watts, sulfamate, sulfate et rarement dans le bain acétate, à pH acide compris entre 2 et 5, à des températures allant de 50 à 70°C, et à des densités de courant variant de 1 à 10 A dm⁻². La gamme de concentration de SDS varie de 40 à 200 mg L⁻¹. Mohanty et coauteurs [50] ont constaté que SDS influence considérablement sur la qualité, la

morphologie ainsi que la résistance à la corrosion de dépôt de nickel. Ils ont indiqué que le SDS est un bon polarisant qui décale la surtension de nucléation vers des valeurs plus négatives entraînant ainsi un ralentissement de la cinétique de déposition. SDS ne change pas la structure cubique face centrée mais affecte les intensités des pics des plans de cristal. Lu et coauteurs [51], ont rapporté qu'un dépôt de nickel brillant, lisse, uniforme et sans piqûres est obtenu par l'ajout de 40 mg L^{-1} de SDS, à $\text{pH}=3$, avec une densité de courant égale à 220 A m^{-2} et à une température de $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'effet de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) sur les performances de dépôt électrolytique de nickel a été examiné par Yann Cheng et coauteurs [59]. Il a été remarqué qu'en présence de ce mouillant, les pores d'hydrogène ont été diminués ce qui conduit à l'amélioration de la rugosité et l'aspect de dépôt de nickel. La taille des grains de dépôt a été réduite avec l'augmentation de la concentration de CTAB, et la microdureté de la couche déposée peut atteindre 450 Hv à 300 ppm de CTAB.

Par ailleurs, il y a un nombre important de travaux traitant l'influence des mouillants dans les différents bains de composites de nickel [61-68]. Dans ce domaine, le SDS constitue également un mouillant très adapté. Nekouie et coauteurs [68] a comparé l'effet de SDS et celle du CTAB sur le composite nickel-carbone nanotube dans le bain de Watts. L'analyse par DRX a montré la diminution de la taille des grains des dépôts élaborés en présence des deux mouillants. L'orientation préférentielle a été également affectée: le plan (220) est l'orientation préférée des dépôts sans mouillants, tandis que les orientations préférées des dépôts élaborés en présence de SDS et CTAB sont respectivement (200) et (111).

Récemment [60], l'effet d'un nouveau mouillant ; le N,N-diméthyl-N-2-propényl-2-propène-1-chlorure d'ammonium-2-propénamide dans le bain de Watts a été testé. Ils ont rapporté que l'ajout de ce mouillant conduit à l'augmentation de taux de déposition et le nivellement de dépôt de nickel. En outre, la taille des grains a été diminuée, ce qui entraîne à une augmentation de la brillance de dépôts de nickel élaborés en présence de ce mouillant.

Lorsque la quantité de dodécyl sulfate de sodium présente dans les bains de nickelage est élevée, elle peut présenter l'inconvénient d'incorporer une quantité importante de soufre dans les revêtements élaborés. Bien que la présence du soufre dans les revêtements a un effet positif sur la superplasticité et la microdureté [31], son incorporation est néfaste en ce qui concerne la résistance à la corrosion puisqu'il favorise la corrosion localisée [69] et provoque des fragilisations graves à des températures élevées ($>200^\circ\text{C}$) [31]. Il a été constaté [70] que lorsque la concentration de la thiourée (Additif

contenant du soufre) atteint 40 mg L^{-1} , le dépôt de nickel devient noir dû à la formation de sulfure de nickel (NiS). L'autre inconvénient du dodécyl sulfate de sodium est sa toxicité élevée qui peut causer des problèmes environnementaux.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la recherche d'un mouillant de substitution performant et ami de l'environnement. Le polyvinylpyrrolidone (PVP) est un mouillant macromoléculaire, nonionique, présente d'excellentes propriétés tel que, aucune toxicité, biocompatibilité, grande activité de surface et forte adsorption [71]. Au cours de ces dernières années, le PVP a attiré une attention considérable et a été largement utilisé dans différents domaines. Dans une étude focalisée sur l'effet de poids moléculaire de PVP, en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier inoxydable, l'auteur a expliqué le mécanisme d'interaction de PVP comme suit : Le PVP appartient à une classe des polymères soluble dans l'eau qui agit efficacement comme inhibiteur de corrosion en raison de leurs groupes fonctionnels qui forment des complexes avec des ions métalliques. Sur la surface du métal, ces complexes occupent une grande surface, recouvrant ainsi la surface et la protéger. Le pouvoir inhibiteur de ces polymères est lié au noyau cyclique, aux hétéroatomes (oxygène et azote) qui sont les principaux centres actifs d'adsorption [72-74]. Le PVP permet de diminuer la taille des grains. Il est rapporté que plus la taille des grains est petite plus les propriétés des dépôts électrolytiques comme la brillance [60] et la microdureté [75] sont améliorés. Dans une étude comparative entre cinq additifs [76] le PVP est le meilleur additif qui avait diminué la taille des grains de la poudre de cuivre à un seuil minimal (110 nm). Le PVP a été utilisé également comme agent mouillant et affineur de grain dans les dépôts de l'oxyde de plomb [77], l'oxyde de zinc [78] ainsi que le dépôt chimique [79]. Donc le choix de PVP a été dicté par ces excellentes propriétés ajoutées à son prix moins chers que SDS.

I.6.2. Brillanteurs primaires

Le tableau 5 récapitule les brillanteurs primaires utilisés dans les bains de nickelage électrolytique. Ils contiennent le groupement ($= \text{C} - \text{SO}_2$). La saccharine est l'exemple type de brillanteur primaire. Elle est très largement employée depuis longtemps dans l'électrodéposition de nickel pour affiner la structure des grains et réduire les contraintes internes des dépôts [80].

Tableau I.5. Brillanteurs primaires utilisés dans les bains de nickelage électrolytique

Familles chimiques	Brillanteurs primaire	Références
Sulfonimides aromatiques	Ortho benzoïque sulphonimide (saccharine)	[80-100]
	<i>N</i> -méthylsaccharine	[100]
Sulfonamides aromatiques	Para toluène sulfonamide	[81, 101-103]
	Ortho toluène sulfonamide	[81]
Acides aromatiques sulfoniques	Acide benzène sulfonique	[44]
	Acide naphthalène sulfonique	[44]
	Acide naphthalène disulfonique	[103]
	Acide naphthalène trisulfonique	[104]
	acide camphosulphonique	[103]
	Acide éthylène sulfonique	[105]
Acides sulfoniques hétérocyclique	Acide thiophène 2 sulfonique	[44]
Acidessulfoniquesaromatiques	Acidebenzène sulfonique	[31]
Acides éthyléniques aliphatique sulfonés	Acide allyl sulfonique	[31]

La molécule de saccharine est adsorbée d'une manière réversible sur les sites actifs de la surface de l'électrode, ce qui bloque les sites actifs et réduit la vitesse de croissance des cristaux. De plus, la diffusion en surface des atomes adsorbés est entravée par les molécules organiques adsorbées [80], ce qui inhibe le processus de croissance et entraîne des dépôts à grains fins et lisses. Rashidiet coauteur. [91] ont observé un affinement de la taille des grains de dépôt de nickel de 182 à 24 nm avec l'augmentation de courant continu de 10 à 75 mA cm⁻² en présence de 5 g L⁻¹ de saccharine. Si la quantité de saccharine incorporés est petit, il est considéré comme bénéfique [80]. Cependant, la présence importante de sulfures ou S-contenu dans les molécules organiques dans le dépôt peut avoir un effet néfaste sur la résistance à la corrosion.

Dans ce travail, nous avons utilisé l'acide 5-sulfosalicylique en tant que brillanteur primaire. Ce composé appartient à la classe des acides aromatiques sulfoniques et contient le groupement (= C – SO₂). Sa structure chimique ressemble beaucoup à celle de la saccharine et il a été utilisé comme additif brillanteur dans le dépôt de zinc [106].

I.6.3. Brillanteurs secondaires

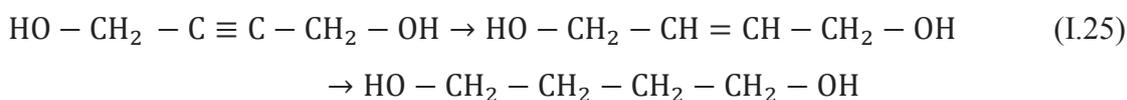
Les brillanteurs secondaires appelés aussi les additifs de la classe II, confèrent la brillance véritable et produisent des dépôts parfaitement lisses, mais dans ce cas les tensions internes sont importantes et la couche de nickel peut être fragile. Pour cette raison on les utilise avec les brillanteurs primaires qui sont capable de compenser les inconvénients des brillanteurs secondaires. Les brillanteurs secondaires possèdent les groupes fonctionnels suivants : C=O, C=C, C≡C, C-OH, C=C-C-O, C=N, C≡N, N=N, N-C=S et $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$ [31]. Il existe une variété des brillanteurs secondaires cité dans la bibliographie, ils se regroupent dans des classes comme il est mentionné dans le tableau

Les brillanteurs secondaire rarement cité dans la littérature comme : Allyl- thiourée, O-phénylène thiourée, Iodure de N-méthyl-quinoléine, Acide phénylpropionique ne sont indiquée dans le tableau. Les brillanteurs secondaires les plus utilisés sont : le 2-butyne 1,4 diol, la thiourée et la coumarine.

Tableau I.6. Brillanteurs secondaires utilisés dans les bains de nickelage électrolytique.

Familles chimiques	Brillanteurs secondaire	Références
Alcools	2-Butyne 1,4 diol	[81, 83, 86, 99, 100, 105, 107, 110-114]
	3-Butyne-2-ol, 3-Butyne-1-ol 4-Pentyne-2-ol, 2-Méthyl-3-butyne-2-ol 3-Méthyl-1-pentyne-3-ol 5-Hexane-4-ol 3,5-Diméthyl-1-hexyne-3-ol 1-Ethynyl-1-cyclohexanol 7-Oxyne-5-éthyl-6-ol	[114]
	Cis-2-butène-1,4-diol	[114, 115]
	1,4-Di(B, B'-hydroxyéthoxy)- 2-butyne 1,4-Di(B, B'-hydroxypropoxy)- 2-utyne	[117]
	Sorbitol, Mannitol, Glycérol	[120]
	Alcool n-propyle	[121]
	Alcool allylique	[121]
	Alcoolpropargylique	[60, 122]
	2,5-diméthyl-3-hexyne-2,5-diol	[122]
	Polyéthylène glycol	[31]
	Benzopyrones	Coumarine
Nitro coumarine		[103, 108]
7-4-diméthyl coumarine		[103]
Thiourée et dérivés	Thiourée	[70, 81, 83, 102, 118, 119, 120]
Composés de la quinoléine quinaldine et pyridine	Pyridine, 2-Picoline, 4-Picoline	[123-124]
	Bromure de 1-méthylpyridinium Dichlorure de 1,1'-méthylène dipyridinium Dichlorure de 1,1'-éthylène dipyridinium Dichlorure de 1,1'-propylène-dipyridinium	[117]
	Chlorure de 1-méthylène carboxy pyridinium	[117]
	1-Méthylèncarboxypyridinium	[117]
Amines	Chlorures d'ammonium quaternaire	[84]
	Acide aminoacétique	[125]
	Phthalimide	[111]
Aldéhydes	Formaldéhyde	[122, 126]
Aldéhydes Chloro et bromosubstitué	Chloral hydraté	[127]
Aldéhydes aromatiques	Benzaldéhyde	[122, 127]
Composés allyliques et vinyliques	Acide allyl sulfonique	[128]
Amino-polyphényl-méthanés	Colorants du triphényl méthane	[114]

Le 2 butyne 1,4 diol est un alcool aliphatique contient dans sa formule la fonction acétylénique, largement utilisé comme brillanteur secondaire dans les bains de nickelage électrolytique. Il est également un nivelant est affineur de grain dans le dépôt de nickel brillant [81-83, 99] en raison de sa forte inhibition de la réduction de nickel. Au cours du processus de déposition, la molécule de 2-butyne-1,4-diol est adsorbé sur les sites actifs et réagissent avec l'hydrogène atomique adsorbé, produisant ainsi le cis-butène-1,4-diol et le 1,4-butanediol. Cette hydrogénation catalytique des liaisons insaturées de 2-butyne-1,4-diol augmente le pH à l'interface et par conséquent conduit à la précipitation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [115]. Etant donné que la croissance des cristaux de nickel est fortement comprimée par non seulement la molécule de butanol mais aussi par $\text{Ni}(\text{OH})_2$, le dépôt de nickel composée de grains fins est donc formés.



L'influence de mélange de la saccharine et 2-butyne-1,4-diol sur l'électrodéposition de nickel a été discutée dans la littérature [81, 83, 86, 99, 100, 110]. Ce mélange augmente le potentiel cathodique, la brillance et la nivelance de dépôts électrolytiques de nickel, alors qu'il a réduit la taille des cristallites, la capacité de la double couche électrique et les contraintes internes des dépôts [111].

La coumarine est très connue comme un excellent agent nivelant et brillanteur secondaire dans le dépôt électrolytique de nickel et le dépôt obtenu est composé de grains fins et des cristaux plats [115]. Sous le potentiel cathodique, la coumarine est réduite par deux électrons transférés de l'électrode sur laquelle le nickel est déposé. Le composé qu'on obtient de la réduction de la coumarine dépend de pH de milieu, le pH = 1,5 favorise la production de o-hydroxyphényl de propanol et o-propylphénol, tandis que l'acide méliotique est principalement généré à pH allant de 3 à 4.

La thiourée a été utilisée commercialement dans l'électrodéposition de cuivre afin de produire des dépôts de cuivre lisses et brillants [129]. Et dans le dépôt électrolytique de nickel la thiourée agit à la fois en tant que nivelant et brillanteur secondaire, Hoekstra et coauteur [130] ont également observé que la thiourée, dans la gamme de concentration de 50 à 100 mg dm^{-3} , est un très bon brillanteur et nivelant dans le bain de Watts. Mohanty et coauteur [70], ont trouvé que le rendement en courant cathodique a été diminué, cela est attribué à l'adsorption de la thiourée, ce qui limite l'électroréduction des ions de nickel à la

surface de la cathode. L'adsorption de la thiourée est faite par la polarisation électronique du groupement thiocarbonyle.

Notre choix de brillanteurs secondaires a été porté sur les glycols (éthylène glycol, diéthylène glycol, triéthylène glycol et polyéthylène glycol). Les glycols sont des composés chimiques possédant au moins deux fonctions alcool. Le PEG a été utilisé dans la l'électrodéposition de cuivre et de zinc et il a donné de bon résultats. Un seul travail a cité le PEG pour l'électrodéposition de nickel [32].

I.7. Conclusion et objectif de travail

Les bains d'électrolyse peuvent contenir des produits très polluants voire toxiques. Les recherches sur de nouveaux additifs dans le bain de nickelage électrolytique sont d'un intérêt croissant tant de la part des industriels que des chercheurs. Dans ce contexte, nous sommes intéressés à chercher et proposer de nouveaux additifs ; moins chers, moins polluants et plus performants.

Bien que le SDS soit le mouillant le plus employé, l'examen de la littérature montre l'utilisation de plusieurs produits chimiques en tant que mouillants dans les bains de nickel électrolytique. Dans ce travail une étude statistique comparative de l'effet des paramètres d'électrolyse sur la brillance des dépôts de nickel en présence de SDS ou de PVP sera menée. Le choix de PVP a été surtout dicté par son prix moins chers que celui de SDS et ces excellentes qualités éprouvées dans d'autres travaux de recherche.

Les brillanteurs primaires maintiennent la semi brillance et réduire les tensions internes du dépôt de nickel, cette propriété est très importante du fait de la fragilisation induite par les brillanteurs secondaires. L'étude bibliographique menée a montré également la diversité de produits utilisés en tant que brillanteurs secondaires. Toujours dans le but de substituer les additifs habituellement utilisés, nous avons choisi de tester l'acide 5-sulfosalicylique en tant que brillanteur primaire et les glycols (éthylène glycol, diéthylène glycol, triéthylène glycol et polyéthylène glycol) en tant que brillanteurs secondaires. L'acide 5-sulfosalicylique appartient à la classe des acides aromatiques sulfonique et contient le groupement caractérisant les brillanteurs primaires de nickelage électrolytique. Les glycols ne sont pas, pour la plupart, testé sur les dépôts de nickel. Dans ce travail nous allons les tester avec les deux mouillants ; SDS et PVP.

Des essais d'électrolyse, des études cinétiques, des calculs théoriques et des analyses de caractérisation seront réalisés pour atteindre tous ces objectifs.

I.8. Références bibliographiques

- [1] M. Paunovic, M. Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition, John Wiley & Sons Inc, USA (2000).
- [2] F. Haguenau, P.W. Hawkes, J.L. Hutchison, B. Satiat-Jeunemaitre, G.T. Simon, D.B. Williams, D.B. Microscop, Key events in the history of electron microscopy, Microscopie and microanalysis 9 (2003) 96-138.
- [3] D. Landolt, Electrodeposition science and technology in the last quarter of the twentieth century, Journal of The Electrochemical Society 149 (3) (2002) S9-S20.
- [4] B. William, Fifty years of electrodeposition, Journal of The Electrochemical Society, 99 (1952) 31C-33C.
- [5] James G. Bearss, C.S. Chan, L. Meyer. Wesley, Compound bore nozzle for ink jet printhead and method of manufacture, US. Patent 4,675,083(1987).
- [6] P.C. Andricacos, N. Robertson, Future directions in electroplated materials for thin-film recording heads, Journal of Research and Development 42 (1998) 671-680.
- [7] M. Datta, D. Landolt, Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication, Electrochimica Acta 45 (2000) 2535-2558.
- [8] A.A. Tseng, A. Notargiacomo, T.P. Chen, Nanofabrication by scanning probe microscope lithographie, American Vacuum Society B 23 (2005) 877-894.
- [9] J-C. Puipe, L. Frank, Theory and Practice of Pulse Plating, American Electroplaters and Surface Finishers Society (1986).
- [10] P. Costa, Nanomatériaux : Structure et élaboration, techniques de l'ingénieur, M4026 (2001).
- [11] J. Amblard, Electrocrystallisation : Aspects fondamentaux, techniques de l'ingénieur D906 (1976).
- [12] T. Watanabe, Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure in Nano Plating - Microstructure Formation Theory of Plated Films and a Database of Plated Films, Elsevier, Tokyo (2004) 1-94.
- [13] L. Lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique. Technique de l'ingénieur, M1591 (1973).
- [14] A. Godon, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique, thèse de doctorat, Université de La Rochelle (2010).
- [15] J.W. Dini Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates, Noyes publications, Westwood, New Jersey, USA (1993).
- [16] D. Landolt, corrosion and surface chemistry of metals, Presses polytechniques et universitaires romandes, A Swiss academic publisher (2007).
- [17] J. m. Li, C. Cai, L-x Song, L. Jin-feng, Electrodeposition and characterization of nano-structured black nickel thin films, Transaction of Nonferrous Metal Society of China 23 (2013) 2300-2306.
- [18] I. Rezgui, Résistance à la Corrosion des Dépôts Composites nickel-alumine en Présence d'Additifs, thèse de magister, université de batna (2010).

- [19] B. L. Mentar, Effets des additifs organiques sur les propriétés de films minces granulaires de Co-Cu, thèse de doctorat, université de sétif 1 (2013).
- [20] E. Chassaing, Alliages électrodéposés, Techniques de l'ingénieur M1620 (2006).
- [21] R. Winand, Electrocrystallisation. Théorie et applications, journal de physique IV 4 (1994) C 55-73.
- [22] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, Electrochemical Phase Formation and Growth, An introduction to the initial stages of metal deposition, Weinheim a New York Cambridge- Tokyo (1996).
- [23] A. Bewick, H. R. Thirsk, M. Fleischmann, Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel, transaction of the faraday society, 58 (497) (1962) 2200-2216.
- [24] B. Scharifker, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, Electrochimica acta, 28 (1983) B79-89.
- [25] A. Sahar, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia, Nucleation, growth, and morphological properties of electrodeposited nickel films from different baths, Surface Review and Letters 15 (2008) 717-725.
- [26] R. Ewa, W. Marek, W. Grzegorz, Effect of gluconate addition on the electrodeposition of nickel from acidic baths, Surface and Coatings Technology 207 (2012) 375-388.
- [27] D. Grujicic, B. Pesic, Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon, Electrochimica Acta 50 (2005) 4426-4443.
- [28] M. Rezaei, S. Hadi Tabaian, D. F. Haghshenas, Electrochemical nucleation of palladium on graphene: A kinetic study with an emphasis on hydrogen co-reduction, Electrochimica Acta 87 (2013) 381-387.
- [29] J.C. Ballesteros, E. Chaînet, P. Ozil, G. Trejo, Y. Meas, Initial stages of the electrocrystallization of copper from non-cyanide alkaline bath containing glycine, Journal of Electroanalytical Chemistry 645 (2010) 94-102.
- [30] D. Grujicic, B. Pesic, Electrochemical and AFM study of cobalt nucleation mechanisms on glassy carbon from ammonium sulfate solutions, Electrochimica Acta 49 (2004) 4719-4732.
- [31] M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers reduction of protons during cobalt electrodeposition, Electrochimica Acta 50 (2005) 4736-4745.
- [32] Dennis JK, Such TE. Nickel and chromium plating. 3rd ed. Cambridge:Woodhead Publ Ltd (1993).
- [33] L. Oniciu, L. Muresan, Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition journal of applied electrochemistry 21 (1991) 565-574.
- [34] P. Benaben, F. Durut, Nickelage électrolytique : Caractéristiques, technique de l'ingénieur M 610 (2005).
- [35] L. Lemke, K. William, Bright nickel plating bath and process and composition therefore, European patent office 80303183.0 (1981).
- [36] E. Toledo, N. Mass, Nickel etching and plating bath, United states patents, 855,420

- (1972).
- [37] A. J.Hartman, D. Born, F. Passal, D. Mich, Electrodeposition, United States Patent office 3,139,393 (1964).
- [38] C.K. Chung , W.T. Chang, C.F. Chen, M.W. Liao, Effect of temperature on the evolution of diffusivity, microstructure and hardness of nanocrystalline nickel films electrodeposited at low temperatures, *Materials letters* 65 (2011) 416-419.
- [39] Zengwei Z, Q.Ningsong, L.Weining, Electrodeposition of bright nickel coating under perturbation of hard particles, *Materials and Design* 28 (2007) 1776-1779.
- [40] R. Orinakova, M. Streckova, L. Trnkova, R. Rozik, M. Galova, A Comparison of chloride and sulphate electrolytes in nickel electrodeposition on a paraffin impregnated graphite electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 594 (2006) 152-159.
- [41] L. Chao-qun, L. Xin-hai, W. Zhi-xin, G. Hua-jun, Nickel electrodeposition from novel citrate bath, *Transaction of Nonferrous Metals Society of China* 17 (2007) 1300-1306.
- [42] R.M. Krishnan, T. Eleankovan, A. Aruna, S.Sriveeraghavan, S. Jayakrishnan, S.R. Natarajan, Effect of organic acids in nickel plating, *Buletin of Electrochemistry* 12 (1996) 270-273.
- [43] Y.D. Gamburga, M.Y. Groshevab, S. Biallozorc, M. Hass, The electrochemical deposition of nickel from electrolytes containing malonic acid, *Surface and Coatings Technology* 150 (2002) 95-100.
- [44] H.Arthur, Nickel plating additives, United States Patent 2,994,648 (1961).
- [45] K. Karuppusamy, R. Anantharam, Pit-Free Nickel Electroplating, Central Electrochemical desearch Institute, Karaikudi, India 24245 (1992).
- [46] K. C. Chan, N. S. Qu, Crystallographic textures and magnetic properties of electroformed nickel, *Journal of applied electrochemistry* 28 (1998) 1095-1099.
- [47] K.P. Wong, K.C. Chan, T.M. Yue, A study of hardness and grain size in pulse current electroforming of nickel using different shaped waveforms, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 25-34.
- [48] L. Chen, L W. Liping, Z. Zhixiang, Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni-Al₂O₃ composite coatings, *Materials Science and Engineering A* 434 (2006) 319-325.
- [49] E. Moti, M. H. Shariat, M. E. Bahrololoom, Influence of cathodic overpotential on grain size in nanocrystalline nickel deposition on rotating cylinder electrodes, *Journal Applied Electrochemistry* 38 (2008) 605-61.
- [50] U.S. Mohanty, B.C. Tripathy, S.C. Das, P. Singh, V.N. Misra, Effect of sodium lauryl sulphate (SLS) on nickel electrowinning from acidic sulphate solutions, *Hydrometallurgy* 100 (2009) 60-64.
- [51] L Jing, YANG Qi-hua, Z. ZHANG, Effects of additives on nickel electrowinning from sulfate system, *Transaction of Nonferrous Metals Society of China* 20 (2010) s97-s101.
- [52] Zhongsheng Hua, Yihan Liu, Guangchun Yao, Lei Wang, Jia Ma, and Lisi Liang, Preparation and Characterization of Nickel-Coated Carbon Fibers by Electroplating,

- Journal of Materials Engineering and Performance 21 (2012) 324-330.
- [53] D. E. Rusu, A. Ispas, A. Bund, C. Gheorghies, Corrosion tests of nickel coatings prepared from a Watts-type bath, *Journal of Coating Technology research*, 9 (1) (2012) 87-95.
- [54] C. Ki Chung, W. T. Chang, Electrochemical Deposition and Mechanical Property Enhancement of the Nickel and Nickel-Cobalt Films, *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology Springer Verlag, London* (2013).
- [55] R. Sekar, K. K. Jagadesh, G. Nagasamy, Microstructure and corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline nickel prepared from acetate bath, *Korean Journal of Chemistry Engineering* 32(6) (2015) 1194-1200.
- [56] P. Nitin Wasekar, P. Haridoss, S.K. Seshadri, G. Sundararajan, Influence of mode of electrodeposition, current density and saccharin on the microstructure and hardness of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings, *Surface and Coatings Technology* 291 (2016) 130-140.
- [57] P. Benaben, F. Durut, Nickelage électrolytique : Mise en oeuvre, *Techniques de l'Ingénieur M1611* (2003).
- [58] T. Shang, H. Z. Zhang, H. Jiang, L. Dai, G. L. Zhang, Fabrication of nanocrystalline nickel coatings by brush plating, *Surface Engineering* 29 (2013) 342-345.
- [59] Y. Cheng Chen, S. Lung Kuo, J. L. Lee, The Influence of Surfactant CTAB on the Microstructure and Material Properties of Nickel Microelectroforming, *Key Engineering Materials* 364-366 (2008) 346-350.
- [60] E. Sezer, B. Ustamehmetoglu, R. Katirci, Effects of a N,N-dimethyl-N-2-propenyl-2-propene-1-ammonium chloride-2-propenamamide copolymer on bright nickel plating, *Surface and Coatings Technology* 213 (2012) 253-263.
- [61] G. Chao, Z. Yu, Z. Xuhui, Z. Jingmao, X. Jinping, Effects of surfactants on electrodeposition of nickel-carbon nanotubes composite coatings, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 3385-3390.
- [62] M. Der Ger, Electrochemical deposition of nickel/SiC composites in the presence of surfactants, *Materials Chemistry and Physics* 87 (2004) 67-74.
- [63] E. Pompeia, L. Magagnina, N. Lecisb, P.L. Cavallotti, Electrodeposition of nickel-BN composite coatings, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2571-2574.
- [64] S. Ranjan, B. Sumit, D. Siddhartha, D. Karabi, Effect of surfactant on the co-electrodeposition of the nano-sized ceria particle in the nickel matrix, *Journal of Alloys and Compounds* 489 (2010) 650-658.
- [65] S. Marzieh, A. Asghar Sarabi, M. Seyedeh N. Kondelo, The effect of sodium dodecyl sulfate surfactant on the electrodeposition of Ni-alumina composite coatings, *Materials Chemistry and Physics* 136 (2012) 566-569.
- [66] F. Kılıc, H. Gulb, S. Aslana, A. Alpa, Effect of CTAB concentration in the electrolyte on the tribological properties of nanoparticle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 419 (2013) 53-60.
- [67] M. Kartal, M. Uysal, H. Gul, A. Alp, H. Akbulut, Effect of surfactant concentration

- in the electrolyte on the tribological properties of nickel-tungsten carbide composite coatings produced by pulse electro co-deposition, *Applied Surface Science* 354 (2015) 328-336.
- [68] S.W. Jiang, L. Yang, J.N. Pang, H. Lin, Z.Q. Wang, Electrodeposition of Ni-Al₂O₃ composite coatings with combined addition of SDS and HPB surfactants, *Surface and Coatings Technology* 286 (2016) 197–205.
- [69] A. Godona, J. Creusa, X. Feaugasa, E. Confortob, L. Pichonc, C. Armandd, C. Savall, Characterization of electrodeposited nickel coatings from sulphamate electrolyte without additive, *Materials Characterization* 62 (2011) 164-173.
- [70] US. Mohanty, BC. Tripathy, SC. Das, VN. Misra, Effect of thiourea during nickel electrodeposition from acidic sulfate solutions, *Metallurgical and Materials Transactions B* 36(2005) 737-741.
- [71] P. Wang, T. Gan, J. Zhang, J. Luo, S. Zhang, Polyvinylpyrrolidone-enhanced electrochemical oxidation and detection of acyclovir, *Journal of Molecular Liquids* 177(2013) 129-132.
- [72] MM. Khaled, The effect of molecular weight on the corrosion protection properties of polyvinylpyrrolidone polymers on stainless steel, *The Arabian Journal for Science and Engineering* 35 (2010) 29-39.
- [73] A.A. Gu'rtten, M. Erbil, K. Kayakırlmaz, Effect of polyvinylpyrrolidone on the corrosion resistance of steel, *Cement and Concrete Composites* 27 (2005) 802-808.
- [74] Y. Jianguo, W. Lin, V. Ottieno-Alegoi, DP. Schweinsberg, Polyvinylpyrrolidone and polyethylenimine as inhibitors for the corrosion of a low carbon steel in phosphoric acid, *Corrosion Science* 37(1995) 975-985.
- [75] A. Godon, J. Creus, S. Cohendoz, E. Conforto, Effects of grain orientation on the Hall–Petch relationship in electrodeposited nickel with nanocrystalline grains, *Scripta Materialia* 62 (2010) 403-406.
- [76] RK, Nekouie, F Rashchi, NN. Joda, Effect of organic additives on synthesis of copper nano powders by pulsing electrolysis, *Powder Technology* 237 (2013) 554-561.
- [77] S. Ghasemi, MF. Mousavi, M. Shamsipur, Electrochemical deposition of lead dioxide in the presence of polyvinylpyrrolidone: A morphological study, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 459-467.
- [78] Z. Chen, Y. Tang, L. Zhang, L. Luo, Electrodeposited nanoporous ZnO films exhibiting enhanced performance in dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta* 51(2006) 5870-5875.
- [79] Y-J. Song, S-B. Han, K-W. Park, Pt nanowire electrodes electrodeposited in PVP for methanol electrooxidation, *Materials letters* 64(2010) 1981-1984.
- [80] Y. Messaoudi, Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique, université Ferhat Abbas, Sétif (2014).
- [81] D. Mockute, G. Bernotiene, R. Vilkaite, Reaction mechanism of some benzene sulfonamide and saccharin derivatives during nickel electrodeposition in Watts-type electrolyte, *Surface and Coatings Technology* 160 (2002) 152–157.
- [82] R.F. Renner, K.C. Liddell, Effect of thiourea and saccharin on the roughness of

- electrodeposited ultrathin nickel and cobalt layers, *Journal of Applied Electrochemistry* 32(2002) 621-627.
- [83] L. Mirkova, G. Maurin, M. Monev, Hydrogen coevolution and permeation in nickel electroplating, *Journal of Applied Electrochemistry* 33(2003) 93-100.
- [84] A. Ciszewski, S. Posluszny, G. Milczarek, M. Baraniak, Effects of saccharin and quaternary ammonium chlorides on the electrodeposition of nickel from a Watts-type electrolyte, *Surface and Coatings Technology* 183 (2004) 127-133
- [85] E. Binkauskene, Procedure for Estimating Nickel Plating Rates, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 75(2002) 852-853.
- [86] E. Binkauskene, Influence of the Composition of Dilute Nickel-Plating Electrolytes on the Physicomechanical Properties of Electroplated Coatings, *Russian Journal of Applied Chemistry* 78(2005) 565-567.
- [87] A.M. Rashidi, A. Amadeh, The effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 3772-3776.
- [88] E. Moti, M.H. Shariat, M.E. Bahrololoom, Electrodeposition of nanocrystalline nickel by using rotating cylindrical electrodes, *Materials Chemistry and Physics* 111(2008) 469-474.
- [89] P. Najafi Sayar, M. E. Bahrololoom, Comparison of anodic dissolution, surface brightness and surface roughness of nanocrystalline nickel coatings with conventional decorative chromium coatings, *Journal of Applied Electrochemistry* 39(2009) 2489-2496.
- [90] A. C. Mishra, A. walendra, K. Thakur, V. Srinivas, Effect of deposition parameters on microstructure of electrodeposited nickel thin films, *Journal of Materials Science* 44 (2009) 3520-3527.
- [91] A.M. Rashidi, A. Amadeh, Effect of Electroplating Parameters on Microstructure of Nanocrystalline Nickel Coatings, *Journal of Materilas Sciences Technology* 26(1) (2010) 82-86.
- [92] A. Torrents, H. Yang, F. Arghalli, Effect of Annealing on Hardness and the Modulus of Elasticity in Bulk Nanocrystalline Nickel, *Metallurgical and materials transactions* 41A (2010) 621-630.
- [93] M. Torabi, A. Dolati, A kinetic study on the electrodeposition of nickel nanostructure and its electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction, *J Applied Electrochemistry* 40 (2010) 1941-1947.
- [94] P. Calleja, J. Esteve, P. Cojocar, L. Magagnin, E. Valles, E. Gomez, Developing plating baths for the production of reflective Ni–Cu films, *Electrochimica Acta* 62 (2012) 381-389.
- [95] W. Cheng, W. Ge, Q. Yang, X. Qu, Study on the corrosion properties of nanocrystalline nickel electrodeposited by reverse pulse current, *Applied Surface Science* 276 (2013) 604-608.
- [96] K. Schuler, B. Philippi, M. Weinmann, Effects of processing on texture, internal stresses and mechanical properties during the pulsed electrodeposition of nanocrystalline and ultrafine-grained nickel, *Acta Materialia* 61 (2013) 3945-3955.
- [97] K. S. Sumit, W. S. Brian, J. H. Sean, Origins of saccharin-induced stress reduction

- based on observed fracture behavior of electrodeposited Ni films, *Journal of Materials Science* 49 (2014)1399-1407.
- [98] R. U. Young, Y. P. Keun, J. C. Sun, The effects of current density and saccharin addition on the grain size of electroplated nickel, *Research Chemistry Intermediate* 41 (2015) 4141-4149.
- [99] D. Mockute, R. Butkiene, O. Nivinskiene, Effect of Chloride Ions on the Behavior of Saccharin, N-Methylsaccharin, and 2-Butyne-1,4-diol during Electrodeposition of Nickel from Acid Electrolytes, *Russian Journal of Electrochemistry* 37(2001) 376-381.
- [100] A. M. El-Sherik, U. Erb, Synthesis of bulk nanocrystalline nickel by pulsed electrodeposition, *Journal of Materials Science* 30 (1995) 5743-5749.
- [101] S. S. Kruglikov, N. T. Kudryaljtsev, R. P. Sobolev, The effect of some primary and secondary brighteners on the double layer capacitance in nickel electrodeposition, *Electrochimica Acta* 12(1967) 1263-1271.
- [102] V. Velinov, S. Vltkova, N. Pangarov, On some relationships between the structure and brightness of oriented electrodeposited nickel coatings, *Surface Technology*, 6 (1977) 19-29.
- [103] T. Mimani, S. M. Mayanna, Influence of additives on the electrodeposition of nickel from a Watts bath: a cyclic voltammetric study, *Journal of Applied Electrochemistry* 23 (1993) 339-345.
- [104] J.P.G. Farr, A.J.S. McNeil, A study of the morphology of nickel electrodeposits and the influence of substrate and electrolyte, using high resolution replication, *Electrodeposition and Surface Treatment* 3(1975) 399-415.
- [105] P. S. Edinéia, P. Sueli, R. Quinaia, Influence of commercial organic additives on the nickel electroplating, *International Journal of Electrochemical Science* 11 (2016) 983- 997.
- [106] A. Senthil Kumar, C. Senthil Raja Pandian, Effect of additives on electrodeposition of zinc, *Bulletin of Electrochemistry* 17 (2001) 379-384.
- [107] G.A. Di bari, in *Electrodeposition of nickel*, M. Schlesinger, M. Paunovic, eds., Vol 55 Wiley and Sons, Inc, New Jersey, (2010).
- [108] T. Mimani and S. M. Mayanna, Thermodynamics of Adsorption of Brighteners on Polarized Nickel from Watts Bath Solution, *Journal of Electrochemical Society* 140(1993)984-988.
- [109] G.T. Rogers, K.J. Taylor, The reactions of coumarin, cinnamyl alcohol, butynediol and propargyl alcohol at an electrode on which nickel is depositing, *Electrochimica Acta* 11(1966) 1685-1696.
- [110] V. Darrort, M. Troyon, J. Ebotht, C. Bissieux, C. Nicollin, Quantitative study by atomic force microscopy and spectrophotometry of the roughness and brightness of electrodeposited nickel in the presence of additives, *Thin Solid Films* 265 (1995) 52-57.
- [111] D. Mockute, U. G. Bernotiene, The interaction of additives with the cathode in a mixture of saccharin, 2-butyne-1,4-diol and phthalimide during nickel electrodeposition in a Watts-type electrolyte, *Surface and Coatings Technology* 135 (2000) 42-47.

- [112] E.A. Pavlatou, M. Raptakis, N. Spyrellis, Synergistic effect of 2-butyne-1,4-diol and pulse plating on the structure and properties of nickel nanocrystalline deposits, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 4571-4577.
- [113] A. Vicenzo, P. L. Cavallotti, Structure and Electrokinetic Study of Nickel Electrodeposition, *Russian Journal of Electrochemistry* 44(2008) 716-727.
- [114] H. Arthur, H. Richmond, Bright nickel electroplating bath containing sulfo-oxygen control agent, nitrogen-containing brightener and minor concentration of terminal acetylenic alcohol or derivative, United States Patent 3,630,857(1971).
- [115] D.Nam, K.Hong, J. S. Kim, J. L. Lee, Synergistic effects of coumarin and cis-2-butene-1,4-diol on high speed electrodeposition of nickel, *Surface and Coatings Technology* 248 (2014) 30-37.
- [116] G.T. Rogers, K.J. Taylor, The effects of coumarin on the electrodeposition of nickel, *Electrochimica Acta* 8 (1963) 887-904.
- [117] B. Szeptycka Effects of Organic Compounds on the Electrocrystallization of Nickel, *Russian Journal of Electrochemistry* 37 (2001) 684-689.
- [118] S.S. Kruglikov, N.T. Kudriavtsev, G.F. Vorobiova, A.Y.A. Antonov, On the mechanism of levelling by addition agents in electrodeposition of metals, *Electrochimica Acta* 10(1965) 253-261.
- [119] Q. Han, K. Liu, J. Chen, X. Wei, A study on the electrodeposited Ni-S alloys as hydrogen evolution reaction cathodes, *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 1207-1212.
- [120] E.M. Oliveira, G.A. Finazzi, I.A. Carlos, Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel, from a Watts bath and on the nickel film morphology, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5978-5985.
- [121] Y. Nakamura, Effects of saccharin and aliphatic alcohols on the electrocrystallization of nickel, *Journal of applied electrochemistry* 24 (1994) 227-232.
- [122] G. I. Medvedev, N. A. Makrushin, Electrodeposition of Lustrous Nickel Coatings from a Sulfate Electrolyte in the Presence of Organic Substances, *Applied electrochemistry and corrosion protection of metals, Russian Journal of Applied Chemistry* 84 (2011) 1878-1882.
- [123] U.S. Mohanty, B.C. Tripathy, P. Singh, S.C. Das, Effect of pyridine and its derivatives on the electrodeposition of nickel from aqueous sulfate solutions. Part: Current efficiency, surface morphology and crystal orientation, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 579-583.
- [124] U.S. Mohanty, BC. Tripathya, P. Singhb, SC. Das, V.N. Misraa, Effect of pyridine and picolines on the electrocrystallisation of nickel from sulphate solutions, *Surface and Coatings Technology* 197 (2005) 247-252.
- [125] O. A. Taranina, N. V. Evreinova, I. A. Shoshina, V. N. Naraev, and K. I. Tikhonov, Electrodeposition of Nickel from Sulfate Solutions in the Presence of Aminoacetic Acid, *Russian Journal of Applied Chemistry* 83 (2010) 58-61.

-
- [126] D. Oloruntoba, O. Eghwubare, O. Oluwole, Effect of Some Process Variables on Nickel Electroplating of Low Carbon Steel, Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies 18 (2011) 79-94.
- [127] F. Passal, Semi-bright nickel plating, United States Patent 3,486,989 (1969).
- [128] H. Brown, M. Detroit, Electrodeposition of nickel from an acid bath, United States Patent Office 2,523,191 (1952).
- [129] M. Alodan, W. Smyrl, Effect of thiourea on copper dissolution and deposition, Electrochimica Acta 44 (1998) 299-309.
- [130] B. Ke, J. J. Hoekstra, B. C. Sison, Discussion of Role of Thiourea in the Electrodeposition of Copper, Journal of Electrochemical Society 106 (12) (1959) 382-388.

CHAPITRE II

MATERIELS, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES

Ce second chapitre présente une description des différentes conditions et techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation des dépôts électrolytiques de nickel. Nous décrivons les montages expérimentaux conçus et l'appareillage des mesures des propriétés des dépôts électrolytiques. Nous allons également présenter la méthode de plan d'expériences.

II.1. Matériels et protocole expérimentale

Dans cette partie, nous allons décrire la préparation des bains de travail ainsi la méthodologie utilisée pour l'élaboration des revêtements de nickel en régime continu.

II.1.1. Produits chimiques

Les produits chimiques ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus, aucune purification quelque soit sa nature n'a été jugée utile dans le cadre de cette étude. Les produits que nous avons utilisés sont listés dans le tableau II.1 :

Tableau II.1. Caractéristiques des produits utilisés dans la partie expérimentale.

	Nom du produit	Formule brute	Masse molaire	Producteur
Précurseur de nickel	Sulfate de nickel	NiSO ₄ .6H ₂ O	262,8477	Sigma Aldrich
Electrolyte support	Chlorure de nickel	NiCl ₂ .6H ₂ O	237,6911	Sigma Aldrich
Tampon	Acide borique	H ₃ BO ₃	61,83	Sigma Aldrich
Mouillant	Dodécyl sulfate de sodium	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	288,372	Fluca
	Polyvinylpyrrolidone	(C ₆ H ₉ NO) _n	40000	Sigma Aldrich
Brillanteur primaire	Acide 5-sulfo salicilique	C ₇ H ₆ O ₆ S	218,185	Fluca
Brillanteur secondaire	Ethylène glycol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	Fluca
	Diéthylène glycol	C ₄ H ₁₀ O ₃	106,12	Fluca
	Triéthylène glycol	C ₆ H ₁₄ O ₄	150,173	Fluca
	Polyéthylène glycol	C _{2n} H _{4n} +2O _{n+1}	60 000	Fluca

II.1.2. Bains électrolytiques

La composition des bains d'électrodéposition que nous avons utilisée sont présentées dans le tableau II.2 :

Tableau II.2. Compositions des bains de travail

Watts (g L ⁻¹) +	Mouillant (mg L ⁻¹) +	Brillanteur primaire (g L ⁻¹) +	Brillanteur secondaire (g L ⁻¹)
NiSO ₄ : 315 NiCl ₂ : 45 H ₃ BO ₃ : 40	SDS : 20 et 60	ASS : 4, 8, 12, 15	EG : 1, 2, 3, 4
			DEG : 1, 2, 3, 4
	PVP : 20 et 4000		TEG : 1, 2, 3, 4
			PEG : 1, 2, 3, 4

II.1.3. Electrodes

II.1.3.1. Electrode de travail

Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface de l'électrode de travail. Sa nature chimique et son état de surface conditionne ces réactions interfaciales. Pour toute les manipulations réalisés, l'électrode de travail sont des plaques en cuivre à deux dimension différentes ; ($20 \times 60 \text{ mm}^2$) et ($10 \times 20 \text{ mm}^2$). Ces derniers ont subit subir un protocole rigoureux de nettoyage avant chaque manipulation.

II.1.3.2. Electrode de référence

L'électrode de référence est un composant clé dans toute cellule voltampérométrique. Elle possède un potentiel constant dans le milieu où elle est plongée. De ce fait, le potentiel mesuré entre une électrode indicatrice et une électrode de référence est uniquement représentatif de la réponse de l'électrode indicatrice. L'électrode de référence utilisée au cours de toutes les manipulations de ce travail est l'électrode au calomel saturé ECS ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}/\text{KCl}$), figure II.1. Le potentiel de l'électrode au calomel par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) est égal à 0,245 V. Dans la suite de la thèse, toutes les valeurs de potentiel sont référées par rapport à l'électrode au calomel saturé.



Figure II.1. Electrode au calomel saturée (ECS).

II.1.3.3. Contre électrode

C'est un matériau conducteur qui vient compléter le circuit électrique, il sert d'un conducteur inerte tel que le platine ou le graphite. Au cours de manipulations électrochimiques, la contre électrode utilisée est un fil de platine, obtenu chez *Radiometer analytical*. L'électrode de référence est placée dans l'ouverture centrale du couvercle de la cellule, alors que l'électrode de travail et l'auxiliaire sont placés de part et d'autre par rapport à l'électrode de référence.

II.1.3.4. Préparation des substrats

Afin de garantir un état de surface reproductible et exempt de tout polluant, les substrats utilisés ont subi régulièrement un polissage mécanique, cette opération consiste à utiliser successivement des papiers recouverts de particules abrasives en carbure de silicium, dont la taille des particules est fine et maîtrisée. Il est recommandé de commencer par un papier à gros grains (granulométrie 800) puis successivement nous passons à un papier à grains plus fins jusqu'à la granulométrie 4000. Puis un dégraissage chimique avec de l'acide chlorhydrique, suivi d'un rinçage à l'eau distillé et après un séchage soigneux à l'aide de papier absorbant. Après chaque manipulation, le substrat a été soigneusement rincé, séché et conservé à l'abri de l'air.

II.1.3.5. Précaution pour l'électrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel (Hg_2Cl_2) saturée de chlorure de potassium (KCl). Afin de préserver l'électrode de référence, celle-ci a été munie d'une allonge remplie de KCl saturé. Cette allonge fournit un élément de conduction ionique sans diffusion entre l'électrolyte étudiée et l'électrode de référence [1]. A la fin de chaque manipulation, l'électrode a été soigneusement rincée et rangée dans son tube de protection qui contient une solution saturée de KCl.

II.1.4. Montages expérimentaux

Trois montages expérimentaux ont été utilisés pour l'élaboration électrochimique de dépôt de nickel, l'étude cinétique et les tests de corrosion.

II.1.4.1. Montage expérimental pour l'élaboration des dépôts

Un dispositif expérimental a été conçu pour la formation électrochimique de dépôt de nickel [2], figure II.2, il comprend :

- Une alimentation stabilisée (1), connecté à un multimètre (2).
- Un agitateur magnétique (3) muni d'un thermocouple (4) pour le réglage de la température.
- Un bain marie rempli d'eau et chauffé à la température adéquate (5), dans lequel un compartiment en verre contenant la solution de travail est immergé et fixé à une hauteur adéquate pour assurer la distribution homogène de la température.
- Un substrat en cuivre branché au pôle négatif (6) et une tige de nickel branché au pôle positif du générateur.
- Un support mobil utilisé pour l'ajustement de la surface immergée (7).
- Un chronomètre utilisé pour mesurer le temps d'obtention de dépôt (8).

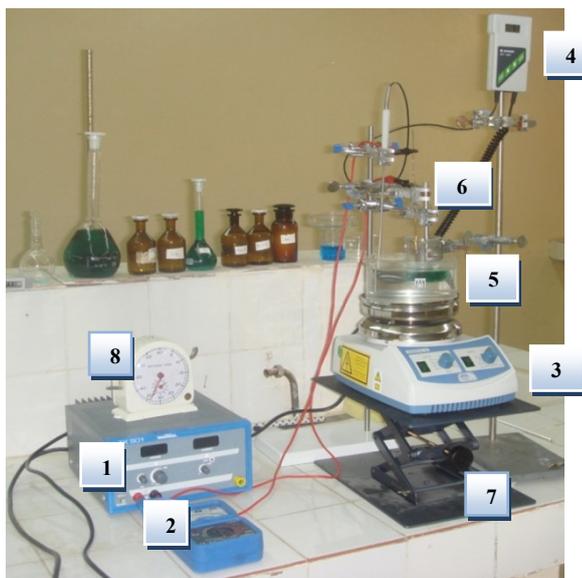


Figure II.2. Montage expérimental utilisée pour l'obtention des dépôts électrolytiques de nickel

II.1.4.2. Montage expérimental pour l'étude cinétique

Nous avons utilisé une cellule électrochimique monocompartimentée, en verre de pyrex, recouverte par un couvercle, muni de cinq ouvertures. Trois d'entre elles permettent

d'y placer les électrodes de travail, de référence et la contre électrode. Ces dernières sont reliées à un potentiostat/galvanostat de la marque Princeton Applied Research, Modèle 273A, par l'intermédiaire d'un électromètre, interfacé par un microordinateur. Le logiciel permettant le pilotage du potentiostat est le Power Suite, figure II. 3.

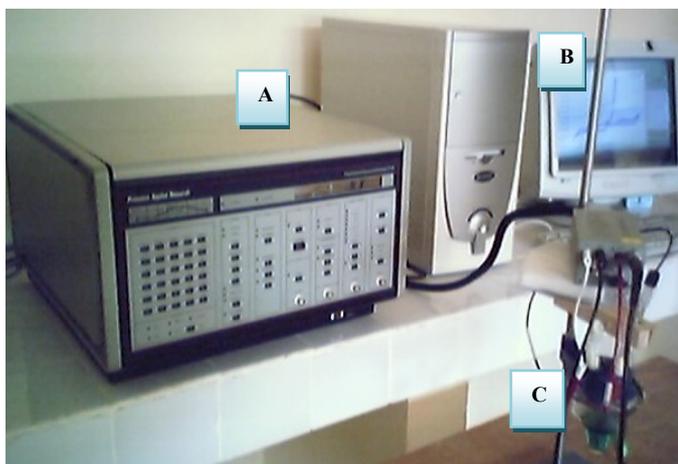


Figure II.3. Dispositif expérimental utilisé pour l'établissement des voltampérogrammes, A:potentiostat-galvanostat, B : microordinateur, C : cellule électrochimique

II.1.4.3. Montage expérimental pour les tests de corrosions

Les tests de corrosions ont été effectués dans la même cellule en pyrex. Les substrats recouverts par les dépôts de nickel font l'objet de l'électrode de travail, La contre électrode en platine et l'électrode au calomel saturée (ECS) sont également utilisées. Ces dernières sont reliées à un potentiostat/galvanostat de la marque Princeton Applied Research, Modèle VersaSTAT 3, pilotée par le logiciel VersaStudio. Les tests de corrosions sont effectués dans une solution de NaCl 3 %. Avant chaque manipulation, les échantillons sont immergés dans la solution pendant 30 min, à la température ambiante [3], figure II. 4.



Figure II.4. Dispositif expérimental utilisé pour les tests de corrosions.
A: potentiostat-galvanostat, B : microordinateur, C : cellule électrochimique

II.2. Techniques expérimentales

II.2.1. Electrodeposition

L'électrodeposition des métaux est une technique appréciée dans l'industrie de traitements de surface en raison de sa facilité de mise en œuvre et surtout en raison de son faible coût [4]. Ces deux avantages la distinguent des autres méthodes concurrentes comme le dépôt chimique ou les techniques de dépôt en phase gazeuse (*PVD Physical Vapor Deposition* ou *CVD chemical vapor deposition*). De plus, il est possible de contrôler le mode de croissance [5], la morphologie de dépôt [6], la quantité de métal à déposer, l'épaisseur de film ou encore, la taille des particules [7]. Les métaux sont déposés électrochimiquement soit à courant imposé, soit à potentiel imposé.

II.2.2. Voltampérométrie

La voltampérométrie cyclique, ou plus simplement la voltammétrie, est l'une des méthodes électrochimiques d'analyse les plus utilisées. Cette méthode d'étude dynamique des systèmes électrochimiques est basée sur la mesure du courant (I) résultant d'un balayage linéaire de potentiel (E) à partir d'une valeur initial (E_i) entre deux limites, (E_{inf}) limite inférieur et (E_{sup}) limite supérieure, qui sont choisies par l'expérimentateur. Les courbes $I = f(E)$ obtenues sont appelées voltampérogrammes, leur allure générale dépend de beaucoup de paramètres tels que : la vitesse de la réaction, la solubilité ou l'insolubilité

des espèces réagissantes, les réactions chimiques suivantes et antécédentes aux réactions électrochimiques et la nature du substrat [8].

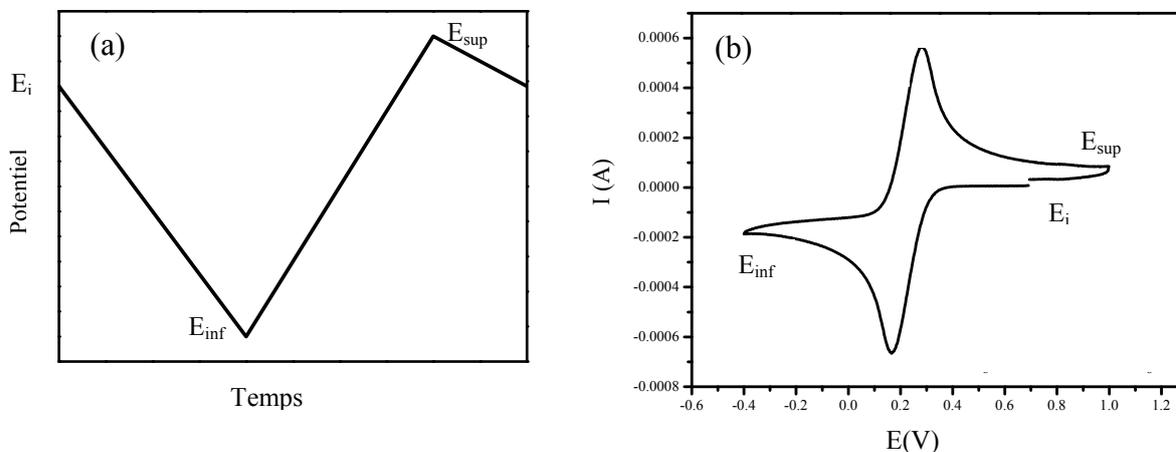


Figure II.5. Principe de la voltampérométrie cyclique:

(a) Evolution du potentiel, (b) Réponse en courant correspondante

Les voltammogrammes obtenus dans ce travail sont enregistrés à partir de bain de Watts, en absence et en présence des différents additifs organiques, entre les bornes de potentiels -1200 et 150 mV/ECS, à une vitesse de balayage de 20 mV s^{-1} , et à trois températures différentes ; 25, 45 et $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

II.2.3. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à appliquer un saut de potentiel entre deux valeurs E_1 et E_2 et de suivre l'évolution du courant en fonction du temps. Le potentiel E_1 est choisi de tel façons que le courant faradique à ce point soit nul. Au bout d'un temps t_1 le potentiel est porté à une valeur E_2 où la réaction électrochimique a lieu. Le phénomène observé est le courant (i) qui résulte de la réaction électrochimique en fonction du temps dont l'allure générale de la courbe est présentée sur la figure II.6 (b). La courbe commence par un saut du courant qui correspond à la charge de la double couche électrique puis le courant croît impliquant que la barrière de la nucléation est affrontée et les nuclei cherchent progressivement plus de surface pour que plus de réduction se produise. A ce point le courant atteint un maximum (i_{max}) pendant un temps égal à (t_{max}) et la réaction est sous contrôle cinétique. Dans la deuxième région, il ya eu une décroissance de courant, est la

conséquence d'une croissance des premiers germes de dépôt. Dans la région III, la croissance de germes se fait par conséquent sur les premiers germes déjà déposés, d'où une baisse de la densité de courant.

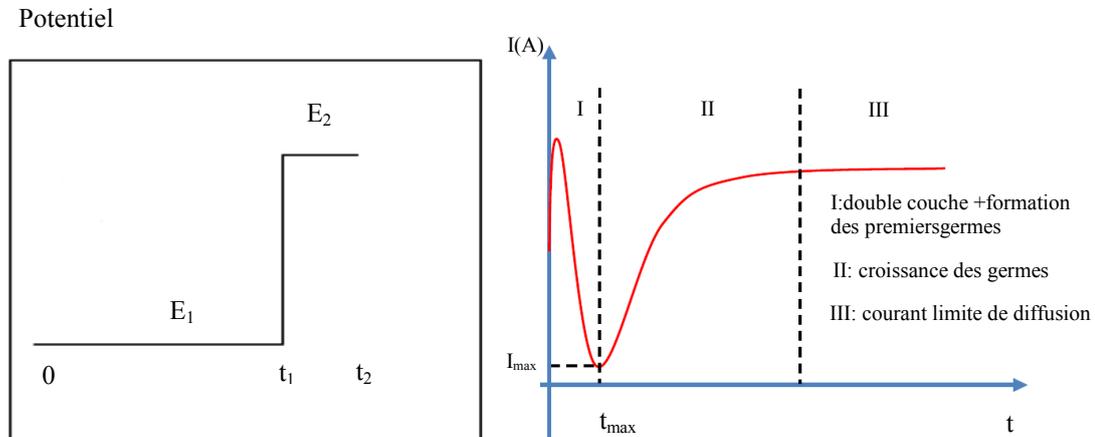


Figure II.6. Principe de la chronoampérométrie [9].

II.2.4. Méthode des droites de Tafel

La mesure de la densité de courant de corrosion a été effectuée par la méthode de droites de Tafel. Il s'agit d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation de Butler-Volmer (I.5). Elle est établie en se basant sur la réaction d'oxydoréduction représentative de la corrosion d'un métal. En réalité, la corrosion provient de couplage de deux électrodes et est constituée par deux réactions électrochimiques couplées correspondant à l'oxydation du métal à l'anode et la réduction de l'oxydant présent dans la solution. La courbe obtenue est appelée courbe de polarisation et résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et la courbe cathodique de l'oxydant. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log(i) = f(E)$, l'intersection des droites anodique et cathodique donne la densité de courant de corrosion i_{corr} ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) et le potentiel de corrosion E_{corr} (V) qui est défini comme le potentiel de l'électrode mixte lorsque le circuit est fermé, figure II.7. Contrairement au potentiel à circuit ouvert qui est une quantité thermodynamique, le potentiel de corrosion est une quantité cinétique dont la valeur dépend des paramètres qui dictent la rapidité des réactions anodiques et cathodiques présentes [10].

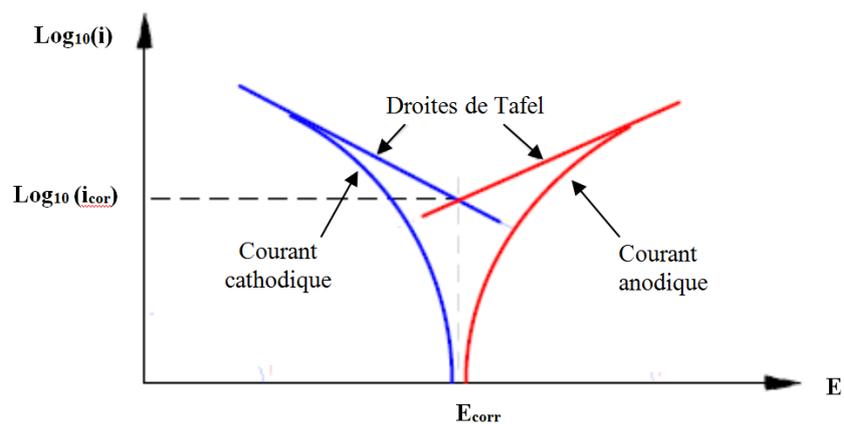


Figure II.7. Détermination de la densité de courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel[10].

II.2.5. Brillancemètre pour les mesures de la brillance

Les mesures de la brillance des dépôts électrolytiques de nickel ont été effectuées par un brillancemètre de la marque *BYK-Gardner*, modèle *micro-gloss meter*, menu de trois angles de mesures 20° , 60° et 85° . L'étalonnage de l'appareil a été effectué automatiquement au moyen d'un étalon noir, super poli, et intégré dans le brillancemètre. Avant chaque mesure, la surface des échantillons sont immergés dans l'acide chlorhydrique, fortement dilué, pour éliminer toute couche d'oxyde. Les mesures de la brillance de chaque dépôt est effectuée trois fois dont la valeur considérée est la moyenne.



Figure II.8. Brillancemètre pour les mesures de la brillance

II.2.6. Rugosimètre pour les mesures de la rugosité

Pour les mesures de rugosité, nous avons utilisé un rugosimètre (2D) de la marque *MITUTOYO*, modèle *SURFTEST SJ301*. Il est constitué d'une pointe en diamant (palpeur), avec un rayon de pointe de 5 μm se déplace linéairement à distance de 5 mm sur la surface mesurée.



Figure II.9. Rugosimètre pour les mesures de la rugosité

II.2.7. Microduromètre pour les mesures de la microdureté

Pour mesurer la microdureté des dépôts de nickel élaborés, nous avons utilisé un microduromètre de la marque *AFFRI*, modèle *DM2-D390* dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Son poids = 40 Kgf, sa hauteur = 490 mm, sa largeur = 250 mm, sa profondeur = 395 mm
- La table sur laquelle se pose l'échantillon est de forme carrée de côté 110 mm.
- Les charges utilisées sont : 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 et 1000 gf.
- La hauteur max de l'échantillon ne doit pas dépasser 90 mm.
- l'intervalle de la dureté est de 211 à 1037 HV (17 à 70) HRC.
- Le temps de chargement est de (0 à 99) secondes.



Figure II.10. Microduromètre pour les mesures de la microdureté

II.3. Méthode des plans d'expériences

Nous avons utilisé la méthode de plans d'expériences pour quantifier l'influence des paramètres d'électrolyses sur la brillance des dépôts électrolytiques de nickel. La planification des expériences et l'analyse statistique des résultats sont faites avec le logiciel Design-Expert, de la marque Stat-Ease (Etats Unis d'Amérique), version 9.0.3. C'est un logiciel spécialisé pour la planification et l'analyse des résultats.

La méthode de plans d'expériences offre de nombreux avantages parmi lesquels :

- diminution du nombre des essais, donc du coût des essais
- détection des interactions entre les facteurs
- détection des conditions optimales

Pour tout type de plan d'expériences, les démarches suivantes sont adoptées [11]:

- Sélection des variables d'entrées (facteurs) et de sortie (réponses)
- Choix du type de plan d'expérience
- Conduite des essais
- Modélisation des réponses
- Détermination des facteurs influents
- Recherche des paramètres optimaux
- Validation des résultats

II.3.1. Terminologie : réponses, facteurs, niveaux

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines à partir du moment où l'on cherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt (Y), et des variables (X_i). Donc il faut penser aux plans d'expériences pour toute phénomène peuvent être mis sous la forme mathématique suivante [12, 13]:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (\text{II.1})$$

avec	Y	Grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur, cette grandeur est appelée la réponse ou la grandeur d'intérêt.
	X_i	Variations sur lesquelles l'expérimentateur peut agir, ces variables peuvent être continues ou discontinues, on les appelle les facteurs.
	f	Fonction mathématique qui explique les variations de la réponse selon les différentes valeurs données aux X_i . Dans le cas des plans d'expériences, cette fonction mathématique est souvent un polynôme dont le degré diffère selon le plan utilisé.

Lorsque l'on étudie un facteur X_i , on ne le fait pas varier dans de larges proportions. On le définit toujours, en fonction des besoins de l'étude, entre une valeur inférieure et une valeur supérieure. Les variations du facteur sont donc limitées par deux bornes retenues par l'expérimentateur. La borne inférieure est appelée le niveau bas et la borne supérieure c'est le niveau haut. On a l'habitude de désigner par le signe moins ($-$) le niveau bas d'un facteur et par le signe plus ($+$) son niveau haut. L'intérêt de modéliser une réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences.

II.3.2. Facteurs continus, facteurs discrets

Les facteurs peuvent être des grandeurs continues tel que la température, les longueurs...etc. Il est donc possible de leur donner des valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut et d'en déduire grâce à un modèle mathématique toutes les valeurs de la réponse dans le domaine d'étude. Mais tous les facteurs ne sont pas continus. Par exemple si on étudie l'influence de différentes personnes sur une réponse, le facteur,

personne, n'est pas continu. Dans certain cas, le même facteur peut se présenter dans une étude comme un facteur discret et, dans une autre étude comme un facteur continu. Par exemple, on peut étudier les ventes des voitures en fonction de leurs couleurs : bleu, rouge et vert. Le facteur couleur est ici discret. Mais, si l'on étudie la réfringence de la lumière, on peut classer les couleurs selon leur longueur d'onde. Le facteur couleur est alors continu.

II.3.3. Notion d'espace expérimental

Supposons qu'un expérimentateur lance une étude. Il s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai et qui dépend de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté, figure II.11. L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur, ou plus simplement, le domaine du facteur.

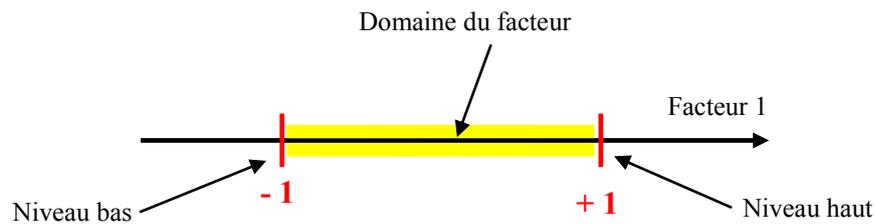


Figure II.11. Domaine de variation du facteur [13]

Le regroupement des domaines des facteurs définit le domaine d'étude. Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais, figure II.12.

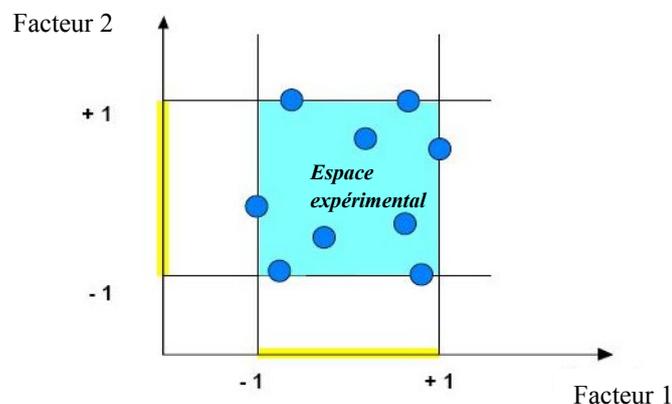


Figure II.12. Points expérimentaux disposés dans le domaine d'étude[13]

On attribue à la réponse un axe orthogonal à l'espace expérimental. La représentation géométrique d'un plan d'expérience et la réponse associée nécessite donc un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. La représentation géométrique des résultats d'un plan à deux facteurs nécessite un espace à trois dimensions : une pour la réponse, deux pour les facteurs. À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse, figure II.13.

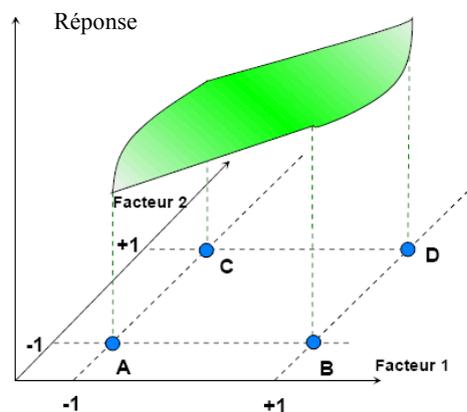


Figure II.13. Représentation de la surface de réponse [13]

II.3.4 Modèle mathématique d'un plan d'expériences

Les notions et les propriétés décrites ci-dessus, sont utilisées dans plusieurs plans d'expériences tels que : plans factoriels complets, plans factoriels fractionnaires et plans pour surfaces de réponse. L'utilisation de la méthodologie de plan d'expérience permet d'une part de modéliser une variable dépendante Y , dite la réponse en fonction d'un certain nombre de variables indépendantes X_1, X_2, \dots, X_k , d'autre part, d'analyser l'influence et l'interaction de ces dernières sur la réponse. On peut ainsi écrire le modèle pour une réponse donnée (Y) sous la forme suivante :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i X_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^k X_i X_j \quad (\text{III.1})$$

Y Grandeur à laquelle nous s'intéresse.

X_i Facteur a étudié.

a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} Le terme constant, les coefficients des termes linéaires, des termes représentant

les interactions entre variables et des termes quadratiques. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

Le coefficient de détermination de la régression R^2 est défini par le rapport de la dispersion des résultats, donné par la relation (III.2).

$$R^2 = \frac{\sum(Y_i - \bar{y})^2}{\sum(\bar{Y}_i - \bar{y})^2} \quad (\text{III.2})$$

Avec	Y_i	Valeur calculée de la réponse de la $i^{\text{ème}}$ expérience.
	\bar{Y}_i	Valeur mesurée de la réponse de la $i^{\text{ème}}$ expérience.
	\bar{y}	Valeur moyenne des réponses mesurées.

Dans ce travail, nous avons utilisé le plan factoriel complet de à deux niveaux 2^k . Pour cela nous allons décrire dans ce qui suit seulement ce type de plan d'expérience.

II.3.5. Plan factoriels complets à deux niveaux 2^k

Le plan factoriel complet est le plus utilisé car il forme la base de tous les débuts d'études, on les note (2^k) d'où k présente le nombre de facteurs étudiés. Ces plans possèdent un nombre de niveaux limité à deux pour chaque facteur. Toutes les combinaisons de niveaux sont effectuées au cours de l'expérimentation. On peut utiliser ces plans pour les variables continues et pour les variables discrètes. Le cas le plus simple de plan factoriel complet à deux niveaux est le plan complet à deux facteurs (2^2). Dans ce qui suit, les démarches de ce plan vont être exposées.

Pour deux facteurs, le domaine d'étude est un carré (en unités codées). La figure II.14 représente un plan factoriel complet à deux facteurs. Le modèle mathématique postulé est un modèle du premier degré par rapport à chaque facteur :

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_{12} x_1 x_2 \quad (\text{II.3})$$

Y	La réponse
x_i	le niveau attribué au facteur i
a_0	la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude
a_1	L'effet principal du facteur 1
a_2	L'effet principal du facteur 2
a_{12}	L'interaction entre les facteurs 1 et 2

La figure II.14 illustre les expériences à réaliser et le domaine d'étude. Mais cette représentation géométrique, commode pour comprendre le mécanisme des plans d'expériences, ne peut plus être employé dès que le nombre de facteurs est supérieur à trois. Pour les espaces multidimensionnels, nous adopterons une représentation matricielle.

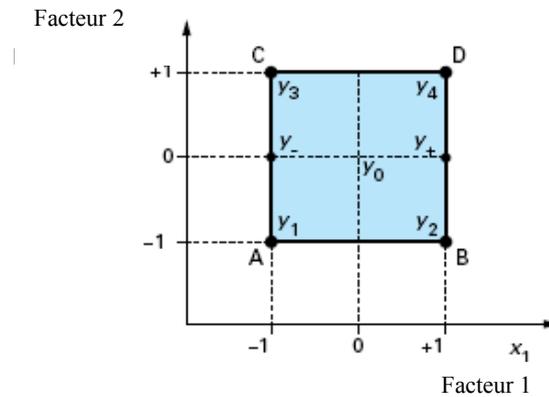


Figure II.14. Domaine d'étude et emplacements des points expérimentaux[13]

▪ Présentation sous forme de tableau

Les représentations géométriques sont commodes et très parlantes mais dès que le nombre de facteurs est supérieur à trois, elles ne peuvent plus être employées. Pour les espaces multidimensionnels, on adopte une représentation en forme de tableau, tableau II.3.

Tableau II.3. Plan factoriel complet (2^2)

N° essai	Facteur 1	Facteur 2	Réponse
1	- 1	- 1	y_1
2	+1	- 1	y_2
3	- 1	+1	y_3
4	+1	+1	y_4

▪ Calcul des coefficients

Les quatre points d'expériences apportent quatre équations.

$$y_1 = a_0 - a_1 - a_2 + a_{12}$$

$$y_2 = a_0 + a_1 - a_2 - a_{12}$$

$$y_3 = a_0 - a_1 + a_2 - a_{12}$$

$$y_4 = a_0 + a_1 + a_2 + a_{12}$$

La résolution de ce système donne les valeurs des coefficients :

$$a_0 = \frac{1}{4} (+ y_1 + y_2 + y_3 + y_4) \quad (\text{II.4})$$

$$a_1 = \frac{1}{4} (-y_1 + y_2 - y_3 + y_4) \quad (\text{II.5})$$

$$a_2 = \frac{1}{4} (-y_1 - y_2 + y_3 + y_4) \quad (\text{II.6})$$

$$a_{12} = \frac{1}{4} (+y_1 - y_2 - y_3 + y_4) \quad (\text{II.7})$$

- **Signification de a_0**

Si l'on donne à x_1 et à x_2 la valeur zéro, on définit le centre du domaine d'étude, la relation (II.3) devient alors : $y_0 = a_0$

Le coefficient a_0 est la valeur calculée de la réponse au centre du domaine d'étude.

- **Signification de a_1**

Donnons la valeur zéro à x_2 , la relation (II.2) devient :

$$y = a_0 + a_1 x_1$$

Puis, donnons maintenant successivement à x_1 les valeurs -1 et +1, on obtient les deux réponses y_- et y_+ :

$$y_- = +a_0 - a_1$$

$$y_+ = +a_0 + a_1$$

$$\text{D'où : } a_1 = \frac{1}{2}(y_+ - y_-)$$

y_- est la valeur de la réponse pour le point de coordonnées $x_1 = -1$ et $x_2 = 0$, c'est-à-dire celle qui correspond au point milieu du segment AC, figure II.15. Aucune expérience n'a été réalisée en ce point mais, si l'on utilise les relations (II.4) et (II.5), on vérifie que y_- est la moyenne des réponses au niveau bas du facteur 1, en effet :

$$y_- = +a_0 - a_1$$

$$y_- = \frac{1}{4} (+y_1 + y_2 + y_3 + y_4) - \frac{1}{4} (-y_1 + y_2 - y_3 + y_4)$$

$$y_- = \frac{1}{2} (+y_1 + y_3) \quad (\text{II.8})$$

On montrerait de même que y_+ est la moyenne des réponses au niveau haut du facteur 1 :

$$y_+ = \frac{1}{2} (+y_2 + y_4) \quad (\text{II.9})$$

a_1 est donc la demi-différence entre ces deux moyennes. On peut dire aussi que a_1 représente la moitié de la variation de la réponse quand on passe du niveau bas au niveau haut du facteur 1, figure II.15. Ce résultat est important car il donne la signification de ce coefficient. C'est la variation de la réponse, variation due au facteur 1 seul, quand on passe du centre du domaine d'étude au niveau haut de ce facteur. a_1 s'appelle l'effet du facteur 1.

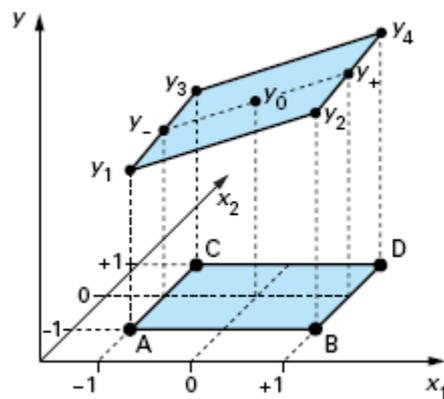


Figure II.15. Représentation géométrique tridimensionnelle d'un plan 2^2 [13]

On démontrerait de même que a_2 est l'effet du facteur 2. Il est commode de représenter l'effet d'un facteur comme l'indique la figure II.16 où l'on fait appel au plan de coupe y Ox_1 passant par $x_2 = 0$ pour le facteur 1.

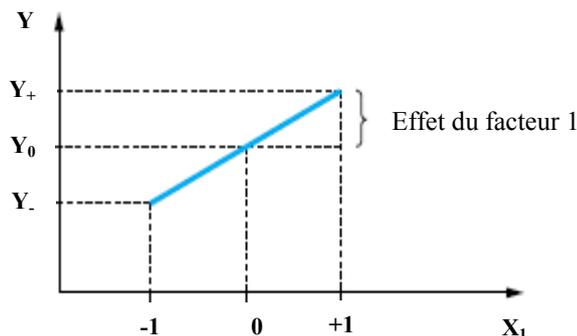


Figure II.16. Représentation de l'effet d'un facteur dans le plan vertical passant par $x_2=0$ [13]

▪ Signification de a_{12}

L'effet d'un facteur a été défini au niveau zéro de l'autre facteur, mais on peut aussi définir l'effet d'un facteur pour un autre niveau de l'autre facteur. En particulier, on peut introduire l'effet d'un facteur soit au niveau -1, soit au niveau +1 de l'autre facteur. L'effet du facteur 1 au niveau -1 du facteur 2 est la demi-différence entre y_2 et y_1 . Et l'effet du facteur 1 au niveau +1 du facteur 2 est la demi-différence entre y_4 et y_3 , si ces deux effets sont égaux, on dit qu'il n'y a pas d'interaction entre les facteurs. Si ces deux effets sont différents, on dit qu'il y a interaction entre les deux facteurs. Il y a donc interaction lorsque

l'effet d'un facteur dépend du niveau de l'autre facteur. Par définition, la valeur de l'interaction, notée E_{12} , est la demi différence entre l'effet du facteur 1, e_+ , au niveau haut du facteur 2 et l'effet du facteur 1, e_- , au niveau bas du facteur 2.

$$\text{On a : } E_{12} = 1/2(e_+ - e_-) \quad (\text{II.10})$$

$$E_{12} = 1/2 [1/2 (+y_4 - y_3) - 1/2(+y_2 - y_1)]$$

$$\text{En développant : } E_{12} = 1/4 (+y_1 - y_2 - y_3 + y_4) \quad (\text{II.11})$$

Si l'on compare la valeur de E_{12} à celle de a_{12} , relation (II.6), on constate qu'elle lui est égale. Si l'on faisait le même calcul pour le facteur 2, en prenant les niveaux haut et bas du facteur 1, on trouverait que l'interaction est la même et qu'elle est égale aussi à a_{12} . Ce coefficient a_{12} est donc la mesure de l'interaction entre les deux facteurs.

II.4. Conclusion

Ce chapitre souligne les conditions d'élaborations et les techniques d'études et de caractérisation des dépôts électrolytiques de nickel. Une description de différentes composantes des montages expérimentaux utilisés ainsi que l'appareillage de mesure. Nous avons également décrit les méthodes de planification des expériences à travers quelques définitions et l'intérêt qu'elles présentent ainsi que les informations qu'elles peuvent fournir.

II.5. Références bibliographiques

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochimie: principes, méthodes et applications, Masson, Paris (1983).
- [2] I. Djaghout, Etude de mécanisme d'action des brillanters sur le dépôt électrolytique de nickel, thèse de magister, université de Guelma (2010).
- [3] S. Marzieh, A. Asghar Sarabi, M. Seyedeh N. Kondelo, The effect of sodium dodecyl sulfate surfactant on the electrodeposition of Ni-alumina composite coatings, Materials Chemistry and Physics 136 (2012) 566-569.
- [4] J. Picaut, Dépôts électrolytiques des métaux nobles, techniques de l'ingénieur M 1625 (1998).
- [5] A.M. Rashidi, A. Amadeh, The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings, Surface and Coatings Technology 204 (2009) 353-358.
- [6] J.S. Santos, R. Matos, F. Trivinho-Strixino, E.C. Pereira, Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid, Electrochimica Acta 53 (2007)

644-649.

- [7] A. Godon, J. Creusa, X. Feaugasa, E. Confortob, L. Pichonc, C. Armandd, C. Savall, Characterization of electrodeposited nickel coatings from sulphamate electrolyte without additive, *Materials Characterization* 62 (2011) 164-173.
- [8] G. Picard, F. Chouaib, S. Sanchez, Chronopotentiométrie, *Techniques de l'ingénieur* 2175 (2003).
- [9] S. Boudinar, électrodéposition de système manganèse-bismuth : cinétique de dépôt, thèse de doctorat, université de Moloud Memmenri Tisi-ouzou (2015).
- [10] L. Jaubert, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et onoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France (2004).
- [11] K.G. Roquemore. Hybrid Designs for Quadratic Response Surfaces, *Technometrics* 18 (1976) 419-423
- [12] G. Jacques, Plans d'expériences, technique de l'ingénieur PE 230 (1997).
- [13] G. Jacques, Les plans d'expériences, Tutoriel, *Revue MODULAD* 34 (2006) 74 - 116.

CHAPITRE III

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA BRILLANCE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES DE NICKEL ELABORES EN PRESENCE DES ADDITIFS ORGANQUES

Dans ce chapitre, nous présentons une étude de modélisation de la brillance des dépôts électrolytiques de nickel élaborés en présence de dodécyl sulfate de sodium ou le polyvinylpyrrolidone en fonction des paramètres d'électrolyses. Un plan d'expérience de type factoriel complet avec un nombre de 16 essais pour chaque agent mouillant a été utilisé. Les coefficients des deux modèles ainsi que les coefficients de détermination ont été calculés par le logiciel de statistique Design-Expert.

III.1. Modélisation de la brillance des dépôts électrolytiques de nickel élaborés en présence des mouillants

Dans les dernières décennies, beaucoup de travaux ont étudié les effets des facteurs d'électrolyse sur les performances de dépôt électrolytique de nickel [1-3], cependant, la plupart de ces travaux ont été faite par la méthodologie classique dans laquelle un facteur varie tandis que les autres sont fixés à des niveaux constants. Ces méthodes classique ignorent souvent les effets d'interaction entre les facteurs et conduisent à des valeurs optimales moins précises. Afin de surmonter ce problème, les plans d'expériences sert à optimiser l'organisation des expériences afin d'en minimiser le temps, le coût et d'augmenter la fiabilité [4-7]. Très peu d'études relatives à l'application des plans d'expérience dans l'étude de l'effet de paramètres d'électrolyse sur la brillance de dépôt électrolytique de nickel ont été rapportées dans la littérature [8].

III.1.1. Modèles de régression

Les variables les plus significants qui peuvent agir sur la brillance du dépôt électrolytique de nickel à partir du bain de Watts sont: la température (T), la densité de courant (i), la concentration des additifs ajoutés (C) et le pH du bain. Dans ce travail, nous combinons tous les facteurs dans une matrice d'expérience dont chaque facteur prend deux niveaux, un niveau bas et un niveau haut, symbolisé par (-1) et (+1) respectivement.

Le choix des niveaux des variables étudiés (T, i, C, pH) est basé sur des données issues des travaux de la littérature [9-11], tableau III.1. Selon le plan choisi (2^4), 16 essais ont été réalisés pour chaque agent mouillant. La matrice du plan choisi ainsi que les résultats expérimentaux de la brillance sont présentés dans le tableau III.2.

Tableau III.1. Facteurs et niveaux de plan factoriel complet (2^4)

Facteurs	Symbole	Niveau	
		-1	+1
Température, (°C)	T	45	60
Densité de courant, ($A\ dm^{-2}$)	i	2	10
Concentration de mouillant, ($mg\ L^{-1}$)	C_{SDS}	20	60
	C_{PVP}	20	4000
Acidité de la Solution	pH	2,5	5

Tableau III.2. Résultats expérimentaux de la brillance (Br_{SDS} et Br_{PVP}) en fonction des différentes combinaisons

N° essai	Valeurs codifiées				Valeurs réelles (SDS)				Br_{SDS}	Valeurs réelles (PVP)				Br_{PVP}
	T	i	C	pH	T	i	C	pH		T	i	C	pH	
1	-1	-1	-1	-1	45	2	20	2,5	41,85	45	2	20	2,5	89,37
2	+1	-1	-1	-1	60	2	20	2,5	59,41	60	2	20	2,5	73,8
3	-1	+1	-1	-1	45	10	20	2,5	66,97	45	10	20	2,5	65,4
4	+1	+1	-1	-1	60	10	20	2,5	97,45	60	10	20	2,5	58,7
5	-1	-1	+1	-1	45	2	60	2,5	68,04	45	2	4000	2,5	109,03
6	+1	-1	+1	-1	60	2	60	2,5	86,17	60	2	4000	2,5	91,81
7	-1	+1	+1	-1	45	10	60	2,5	89,61	45	10	4000	2,5	89,7
8	+1	+1	+1	-1	60	10	60	2,5	107,45	60	10	4000	2,5	81,48
9	-1	-1	-1	+1	45	2	20	5	39,58	45	2	20	5	66,95
10	+1	-1	-1	+1	60	2	20	5	49	60	2	20	5	49,74
11	-1	+1	-1	+1	45	10	20	5	53,01	45	10	20	5	51,58
12	+1	+1	-1	+1	60	10	20	5	61,45	60	10	20	5	39,44
13	-1	-1	+1	+1	45	2	60	5	56,34	45	2	4000	5	66,79
14	+1	-1	+1	+1	60	2	60	5	63,22	60	2	4000	5	51,35
15	-1	+1	+1	+1	45	10	60	5	66,85	45	10	4000	5	49,67
16	+1	+1	+1	+1	60	10	60	5	76,04	60	10	4000	5	31,68

La relation entre les brillances mesurées des dépôts obtenus avec SDS (Br_{SDS}) et PVP (Br_{PVP}) et les facteurs étudiés ont été modélisée par une régression linéaire avec interaction, les équations de régression obtenues sont les suivantes:

Pour la brillance des dépôts de nickel en présence de SDS :

$$Br_{SDS} = -86,999 + 2,291T + 4,275i + 1,1089C + 16,833pH + 0,029Ti - 5,775 \times 10^{-3}TC - 0,3338TpH - 0,0178iC - 0,71ipH - 0,0654 CpH \quad (III.3)$$

Pour la brillance des dépôts de nickel en présence de PVP:

$$Br_{PVP} = 207,287 - 2,1136T + 1,0827i + 0,01079C - 19,36pH - 0,02Ti + 1,1515 \times 10^{-5}TC + 0,2328 TpH - 2,4898 \times 10^{-4}iC - 0,2966ipH - 2,085 \times 10^{-3}CpH \quad (III.4)$$

Les valeurs de la brillance calculés à partir des équations de régression sont donnée dans le tableau III.3. Les coefficients de détermination (R^2) de Br_{SDS} et Br_{PVP} sont 98,98 % et 99,38 % respectivement, ceci indique que seulement 1,02 % et 0,62 % de la variabilité totale n'est pas expliqué par les modèles Br_{SDS} et Br_{PVP} respectivement.

Tableau III.3. Valeurs mesurées et prédites de la brillance.

N° essai	Valeur codés des variables				Brillance					
	T	i	C	pH	Br_{SDS}			Br_{PVP}		
					mesuré	Prédite	Résiduelle	mesuré	Prédite	Résiduelle
1	-1	-1	-1	-1	41,85	41,245	0,605	89,37	88,961875	0,40812
2	1	-1	-1	-1	59,41	62,235	-2,825	63,8	65,391875	-1,59187
3	-1	1	-1	-1	66,97	68,86	-1,89	85,4	84,444375	0,9556
4	1	1	-1	-1	97,45	93,34	4,11	58,7	58,471875	0,22812
5	-1	-1	1	-1	68,04	67,232	0,8075	109,03	111,269375	-2,23937
6	1	-1	1	-1	86,17	84,757	1,4125	91,81	88,386875	3,42312
7	-1	1	1	-1	89,61	89,132	0,4775	99,7	98,824375	0,87562
8	1	1	1	-1	107,45	110,14	-2,6975	71,48	73,539375	-2,05937
9	-1	-1	-1	1	39,58	38,945	0,635	66,95	65,171875	1,77812
10	1	-1	-1	1	49	47,415	1,585	49,74	50,334375	-0,59437
11	-1	1	-1	1	53,01	52,36	0,65	51,58	54,721875	-3,14187
12	1	1	-1	1	61,45	64,32	-2,87	39,44	37,481875	1,95812
13	-1	-1	1	1	56,34	58,387	-2,0475	66,79	66,736875	0,05312
14	1	-1	1	1	63,22	63,392	-0,1725	51,35	52,586875	-1,23687
15	-1	1	1	1	66,85	66,087	0,7625	49,67	48,359375	1,31062
16	1	1	1	1	76,04	74,582	1,4575	31,68	31,806875	-0,12687

III.1.2. Analyse de la variance (ANOVA) pour la brillance des dépôts de nickel

L'analyse de variance de la brillance des dépôts de nickel a été faite dans le but d'analyser l'effet de la température, la densité de courant, la concentration de l'agent mouillant et le pH de la solution sur la fonction réponse. Les tableaux III.4 et III.5 montrent les résultats de la variance pour Br_{SDS} et Br_{PVP} respectivement. Cette analyse a été faite pour un niveau de signification de 5%, c'est-à-dire un niveau de confiance de 95% [12]. Dans ces tableaux, les degrés de liberté (ddl), la somme des carrés des écarts (SCE), la somme des carrés moyenne (SCM), Fisher (*F-value*), la probabilité (P), et le pourcentage de contribution de chaque facteur et interaction sont présentés. Les valeurs de Fisher des deux modèles sont: $F_{SDS} = 48,56$ et $F_{PVP} = 80,95$, selon les tableaux statistiques de Fisher-Snedecor [13], les $F_{modèles} \gg F_{tableau} = 4,74$. Donc les deux modèles sont extrêmement significatifs. On remarque que $F_{PVP} > F_{SDS}$, ceci indique que Br_{PVP} est plus sensible à la variation des facteurs étudiés que Br_{SDS} . Par ailleurs l'analyse ANOVA, montre aussi que tous les facteurs étudiés affectent la brillance des dépôts électrolytiques de nickel. Concernant les interactions, seulement cinq sont significatives (deux pour le SDS et trois pour le PVP) parmi les interactions binaires possibles. Nous avons également constaté que les interactions ($T \times i$) et ($T \times C$) ne sont pas significatives avec les deux agents mouillants.

Tableau III.4. Analyse de variance ANOVA pour la brillance des dépôts de nickel en présence de SDS

Source	SCE	DL	SCM	F-value	Prob	Cont %	Remarque
Modèle	5581,0889	10	558,108	48,5606	0,0002		significatif
T	869,36522	1	869,365	75,6428	0,0003	15,41	significatif
i	1505,8280	1	1505,82	131,020	< 0,0001	26,70	significatif
C	1314,0625	1	1314,06	114,335	0,0001	23,30	significatif
pH	1433,7582	1	1433,75	124,750	0,0001	25,42	significatif
T×i	12,1801	1	12,1801	1,05978	0,3505	0,216	non significatif
T×C	12,006225	1	12,0062	1,04465	0,3536	0,212	non significatif
T×pH	156,7504	1	156,750	13,6387	0,0141	2,779	significatif
i×C	32,661225	1	32,6612	2,84182	0,1527	0,579	non significatif
i×pH	201,64	1	201,64	17,5445	0,0086	3,576	significatif
C×pH	42,837025	1	42,8370	3,72721	0,1114	0,759	non significatif
Erreur	57,46515	5	11,4930			1,019	
Total	5638,5541	15				100	

Tableau III.5. Analyse de variance ANOVA pour la brillance des dépôts de nickel en présence de PVP

Source	SCE	DL	SCM	F-value	Prob	Cont %	Remarque
Modèle	7430,408	10	743,0408	80,95294	< 0,0001		significatif
T	1609,815	1	1609,815	175,3864	< 0,0001	21,53	significatif
i	639,96	1	639,9635	69,72285	0,0004	8,559	significatif
C	276,64	1	276,6400	30,13942	0,0027	3,700	significatif
pH	4293,19	1	4293,198	467,7360	< 0,0001	57,42	significatif
T×i	5,7720	1	5,772006	0,628849	0,4637	0,077	non significatif
T×C	0,4726	1	0,472656	0,051495	0,8295	0,0063	non significatif
T×pH	76,256	1	76,25655	8,30801	0,0345	1,0199	significatif
i×C	62,845	1	62,84525	6,846875	0,0473	0,8405	significatif
i×pH	35,194	1	35,19455	3,83438	0,1075	0,4707	non significatif
C×pH	430,25	1	430,2513	46,8750	0,0010	5,7548	significatif
Erreur	45,893	5	9,178676			0,6138	
Total	7476,302	15				100	

En conséquence, et après avoir éliminé les termes insignifiants, les équations de régression ci-dessus (équations III.3 et III.4) pourraient être réduites comme suit :

Pour la brillance des dépôts de nickel en présence de SDS :

$$Br_{SDS} = -86,999 + 2,291T + 4,275i + 1,1089C + 16,833pH - 0,3338TpH + 0,71ipH \quad (III.5)$$

Pour la brillance des dépôts de nickel en présence de PVP :

$$Br_{PVP} = 207,287 - 2,1136T + 1,0827i + 0,01079C - 19,36pH + 0,2328TpH - 2,4898 \times 10^{-4}iC - 2,085 \times 10^{-3}CpH \quad (III.6)$$

Les coefficients de détermination (R^2) et le test Fisher pour les modèles réduites sont : $R^2(Br_{SDS}) = 97,21 \%$, $R^2(Br_{PVP}) = 98,38 \%$, $F(Br_{SDS}) = 52,32$ and $F(Br_{PVP}) = 96,69$.

La figure III.1 montre la comparaison entre les valeurs expérimentales de la brillance et les valeurs calculé par les modèles de prédiction, il ressort que les valeurs expérimentales et les valeurs estimées sont très proches. Donc la régression linéaire avec interaction est adéquate et peuvent être utilisé pour la prédiction dans cet étude.

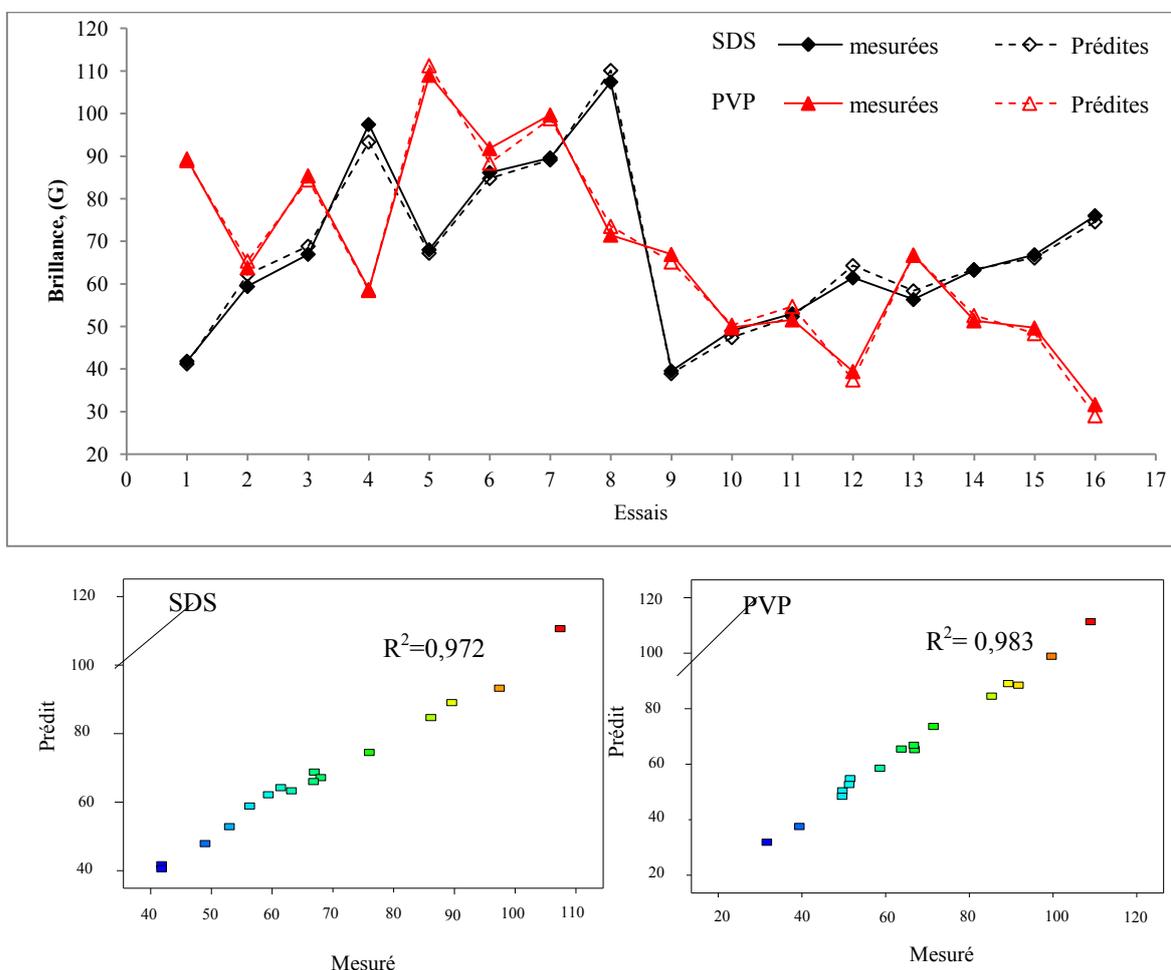


Figure III.1 Comparaison entre les valeurs mesurés et prédites de la brillance

La colonne avant dernière des tableaux III.4 et III.5 donne le pourcentage de contribution de chaque facteur et interaction. Dans le cas de SDS, on remarque que la contribution des quatre facteurs sur la brillance de dépôt électrolytique de nickel est d'ordre de grandeur $\approx 20 \pm 5 \%$, tandis que la contribution de l'interaction de pH avec la densité de courant et la température de bain ne dépasse pas 4%.

Concernant le dépôt de nickel élaboré en présence de PVP, il apparait clair que le pH affecte considérablement la brillance, sa contribution est 57,42%, cela est dû à la forte sensibilité de l'adsorption de PVP envers le pH [14]. La température, la densité de courant et la concentration de PVP sont aussi significants, leurs contributions sont 21,53%, 8,56% et

3,7% respectivement. A coté de l'effet principal du pH, son interaction avec la concentration de PVP et la température sont aussi significantes. On trouve également une légère contribution de l'interaction entre la densité de courant et la concentration de PVP.

Pour mieux voir les résultats de l'analyse des variances, nous avons construit les graphes de Pareto, figures III.2 et III.3. Ces graphes classent les paramètres d'électrolyses et leurs interactions suivant leurs degrés d'influence croissant sur la fonction réponse [15]. Les effets sont standardisés pour une meilleure comparaison. Les valeurs standardisées sont obtenues en divisant l'effet de chaque facteur par l'erreur. Plus l'effet standardisé est élevé, plus le facteur considéré influence sur la brillance des dépôts électrolytique de nickel. Une ligne limite les effets significatifs de ceux qui ne sont pas.

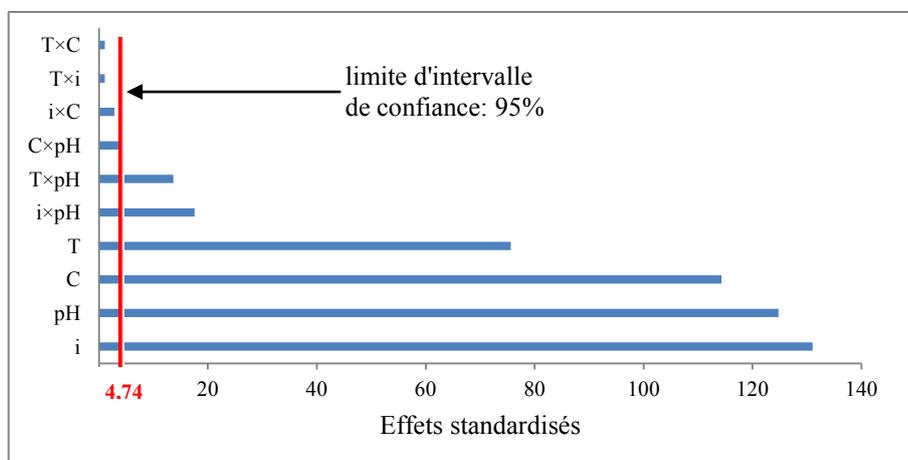


Figure III.2. Graphe de Pareto des effets et interactions agissant sur les dépôts de nickel élaborés en présence de SDS

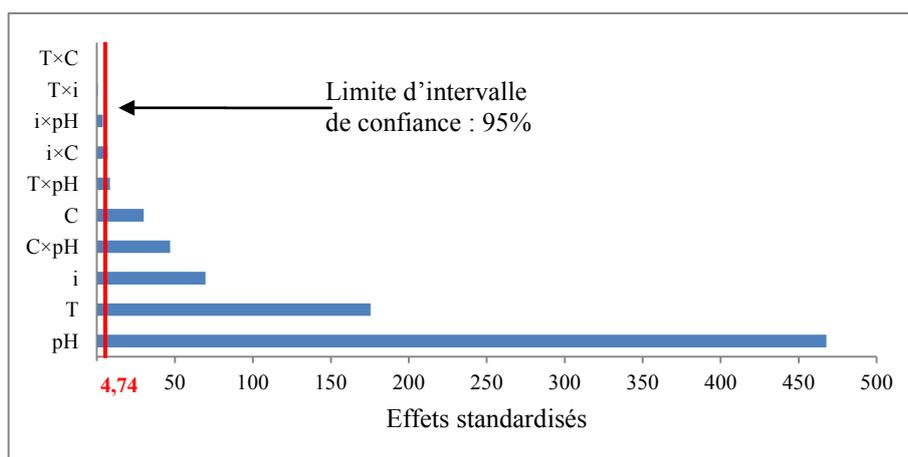


Figure III.3. Graphe de Pareto des effets et interactions agissant sur les dépôts de nickel élaborés en présence de PVP

III.1.3. Effet principaux des facteurs

L'effet d'un facteur est défini comme étant la variation de la réponse produite par le changement dans le niveau du facteur. Il est statistiquement significatif si $P < 0,05$ [16, 17]. La figure III.4 montre les effets principaux des facteurs étudiés sur Br_{SDS} and Br_{PVP} . On peut voir d'après les figures III.4 (a, b, c et d) que la densité de courant, la concentration de SDS et la température ont un effet positif, alors que le pH de bain a un effet négatif sur la brillance. Pour le PVP, figures III.4 (e, f, g et h), la température, la densité de courant et le pH de la solution ont un effet négatif, tandis que la concentration de PVP a un effet positif sur la brillance. Les opinions sont variables au sujet des facteurs qui déterminent la brillance des dépôts électrolytiques; dimensions des grains et/ou leurs orientations suivant une direction qui favoriserait la réflexion de la lumière. De nombreux auteurs ont montré que les dépôts constitués par de gros cristaux sont moins brillants que les dépôts de taille de grain plus fine [18,19]. Par ailleurs, et selon le schéma présenté par Dini[20], figure III. 5. Il est généralement prévu que la taille des grains diminue avec la diminution de la température et avec l'augmentation de la densité de courant et la concentration des additifs ajouté. Compte tenu des avis mentionnés ci-dessus, nous avons projeté les résultats des effets principaux, qui relie la brillance aux facteurs, sur le diagramme de Dini. Il semble que la majorité des effets, figures III.4 (b, c, e et g) sont en accord avec le schéma de Dini. Cependant l'augmentation de la température dans le cas de SDS ainsi que la diminution du courant dans le cas de PVP ne sont pas en accord avec le diagramme de Dini. Il est connu que l'augmentation de la température favorise d'une part la cinétique de la réaction [1] et d'autre part la diffusion surfacique [21]. Ces deux phénomènes ont des effets opposés sur la taille des grains. Nous concluons que l'augmentation de la brillance en fonction de la température dans le cas de SDS, figure III. 4(a) est due à la domination de la cinétique sur la diffusion surfacique.

En ce qui concernel'effet de ladensité de courant dansle cas de PVP, figure III.4 (f), nous croyonsque les interactions dePVPà la surfacesont réduitesà des densitésde courant élevées, ce qui diminue sont effet tensioactif et affineur, comme il est mentionné récemmentparHaïet al[22].

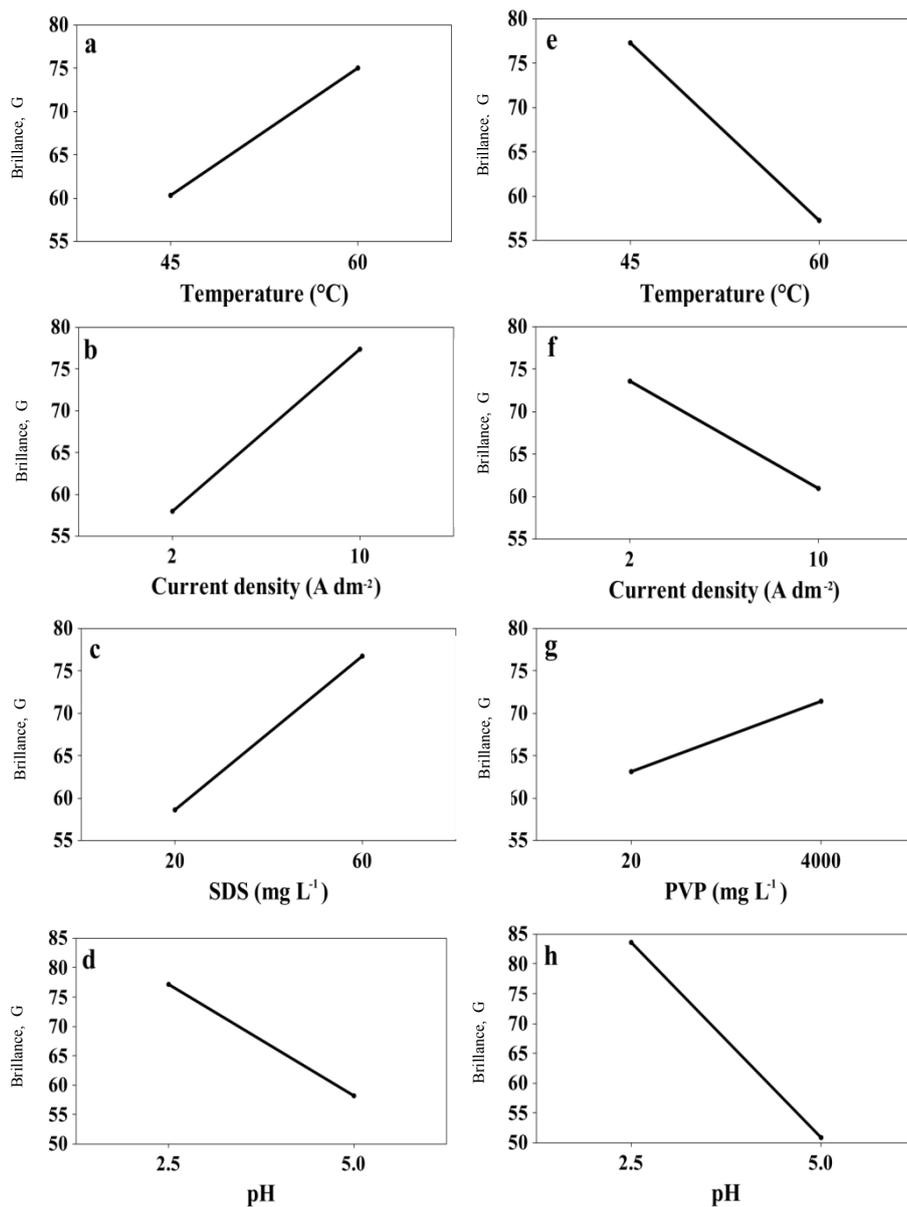


Figure III.4. Effet principaux des facteurs : (a, b, c et d) Watts+SDS et (e, f, g et h) Watts+PVP

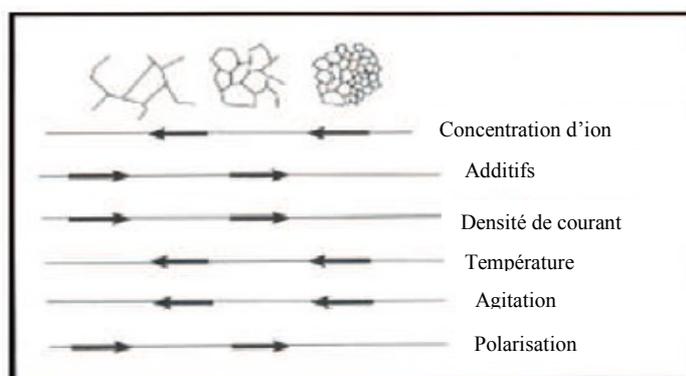


Figure III.5. Relation entre la taille des grains et les conditions opératoires [20].

Concernant le pH des bains, on trouve que la brillance des dépôts diminue avec l'augmentation de pH. Il est bien connu que le pH est d'une importance capitale dans le bain de Watts parce qu'il détermine l'aspect de dépôt [3], de plus l'augmentation de pH réduit la quantité de SDS [23] et PVP adsorbés [14], ce qui induit à la diminution de la brillance des dépôts électrolytiques. De plus, Chiming et coauteur[24] ont rapporté qu'à $\text{pH} \approx 5$, la quantité de PVP adsorbé diminue par rapport à celle de SDS, ce qui explique la forte pente descendante de pH dans le cas de PVP.

Comme conclusion de cette partie, la brillance des dépôts électrolytiques de nickel en présence de mouillants dépend non seulement de la cinétique de réduction, mais également de l'adsorption des mouillants et la diffusion des adatoms.

III.1.4. Surfaces de réponse

Les surfaces de réponse sont établies afin d'étudier les effets d'interactions des facteurs sur la brillance[8]. La brillance est représentée comme fonction de deux facteurs, en tenant les deux autres facteurs dans le niveau intermédiaire.

La figure III.6 (a et a') illustre les surfaces de réponses dans le cas de la brillance issus des bains contenant le SDS (Br_{SDS}). A des valeurs élevées du pH, l'augmentation de la température, figure III.6 (a) ou de la densité de courant, figure III.6 (a') conduit à une légère augmentation de la brillance, tandis que pour des valeurs faibles de pH, la croissance de la température ou de la densité de courant conduit à une augmentation très significative de la brillance. Donc la meilleure surface de réponse est obtenue par la combinaison de la valeur la plus élevée de la température et la densité de courant avec le pH le plus faible.

La figure III.6 (b et b') montre les surfaces de réponse des dépôts de nickel élaboré en présence de PVP. À des valeurs élevées de pH, la diminution de la température, figure III.6 (b) ou l'augmentation de la concentration de PVP, figure III.6 (b') conduit à une légère augmentation de la réponse, mais à des valeurs faibles de pH, la diminution de la température ou l'augmentation de la concentration conduit à une augmentation significative de la brillance. Donc la meilleure brillance de dépôt est obtenue par la combinaison de la concentration de PVP la plus élevée avec la plus faible valeur de température et de pH.

L'interaction entre la densité de courant et la concentration de PVP est représentée sur la figure III.6 (c). Il est évident que l'interaction devient importante pour les plus faibles

valeurs de densité de courant avec la concentration de PVP la plus haut. Il ressort des résultats ci-dessus que le pH prend part dans la majorité des interactions significatives, alors que la concentration de SDS ne participe à n'importe quelle interaction significative.

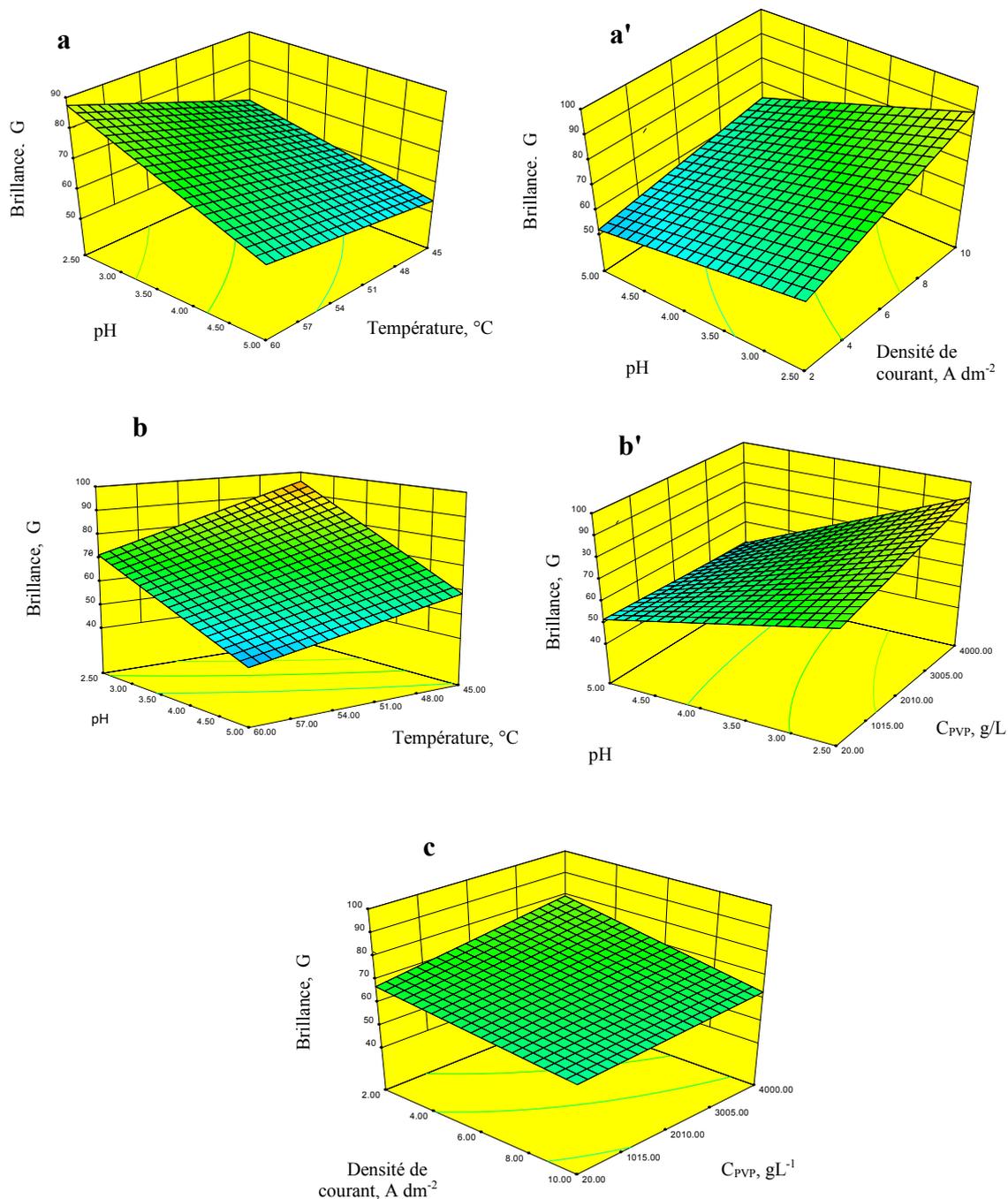


Figure III.6. Surface de réponse de la brillance des dépôts électrolytiques de nickel en fonction des facteurs, (a et a') Watts+SDS et (b, b' et c) Watts+PVP

III.2. Optimisation des paramètres d'électrolyse

L'optimisation des paramètres d'électrolyse dans le processus de nickelage électrolytique est effectuée par la fonction désirabilité qui donne des multiréponses pour optimiser différentes combinaisons de paramètres du procédé. Nous sommes intéressés à deux approches d'optimisation que nous avons nommée: optimisation économique et optimisation qualité. La première consiste à trouver le maximum de brillance en réduisant la température, la densité de courant et la concentration des mouillants, sans spécifier le niveau du pH. Dans la seconde, nous cherchons la brillance maximale dans toute la gamme des facteurs étudiés. Les gammes des facteurs pour chaque approche sont résumées dans le tableau III.6, tandis que les résultats de l'optimisation sont présentés dans le tableau III.7 et la représentation graphique est dans les figures III.7 et III.8

Tableau III.6. Objectif et gamme des facteurs pour l'optimisation de la brillance

Condition	Objectif (i)	Objectif (ii)	Niveau bas	Niveau haut
Température (°C)	Minimiser	La gamme	45	60
Densité de courant ($A\ dm^{-2}$)	Minimiser	La gamme	2	10
Concentration de mouillants ($mg\ L^{-1}$)	SDS	La gamme	20	60
	PVP	La gamme	20	4000
pH	La gamme	La gamme	2,5	5
La brillance	Br_{SDS}	maximiser	39,58	107,45
	Br_{PVP}		31,68	109,03

Tableau III.7. Résultats de l'optimisation de la réponse.

Optimisation	Température (°C)	Densité de courant ($A\ dm^{-2}$)	Concentration ($mg\ L^{-1}$)	pH	Br_{SDS}	Br_{PVP}
Economique	55,11	7,98	20	2,5	77,79	
	45,00	2	20	2,5		88,9619
Qualité	60	10	60	2,5	110,147	
	45	2	4000	2,5		111,269

Dans le cas de l'optimisation économique, la meilleure brillance calculée des dépôts de nickel avec SDS, générée entre 31 optimums, est $Br_{SDS} = 77,79\ G$. Elle est obtenue à $T = 55,11\ ^\circ C$, $i = 7,98\ A\ dm^{-2}$, à une concentration de SDS ; $20\ mg\ L^{-1}$, ceci correspond à une valeur de 0,732 de désirabilité.

La meilleure brillance calculée des dépôts de nickel avec PVP, générée entre 34 optimums, est $Br_{PVP} = 88,9619\ G$. On y accède à $T = 45\ ^\circ C$, $i = 2\ A\ dm^{-2}$, pour la

concentration de PVP ; 20 mg L^{-1} , et 0,915 désirabilité. Les valeurs de désirabilité montrent que le PVP est plus approprié dans la stratégie de l'optimisation économique.

Dans le cas de l'optimisation qualité, les résultats montrent qu'avec les deux mouillants, nous atteignons les valeurs maximales de brillance, qui sont (110,147 G) pour le SDS et (111,269 G) pour le PVP, et la valeur de la désirabilité égale à l'unité. Les valeurs des facteurs qui correspondent à ces valeurs de brillance sont les mêmes que ceux par lesquels les brillances maximales expérimentales sont obtenues. Cela indique à nouveau la concordance entre les résultats expérimentaux et les modèles de prédictions.

Tenant compte de la non toxicité et le prix du PVP qui est nettement moins cher que celui du SDS. L'analyse des résultats du tableau III.7 montre que lorsqu'une brillance maximale est exigée, l'addition du SDS constitue une solution avantageuse en termes de coût. Par ailleurs le PVP emporte sur le SDS lorsqu'une brillance maximale n'est pas exigée. Dans ce cas le procédé avec un bain contenant du PVP devient plus économique et non toxique.

La comparaison entre les deux stratégies d'optimisation donne un peu d'avantage pour le bain qui contient le SDS lorsque le maximum de brillance est requis. Mais le bain contenant le PVP emporte si une industrie respectueuse de l'environnement est adoptée. Donc le PVP pourrait être un mouillant de nickelage électrolytique respectueux de l'environnement.

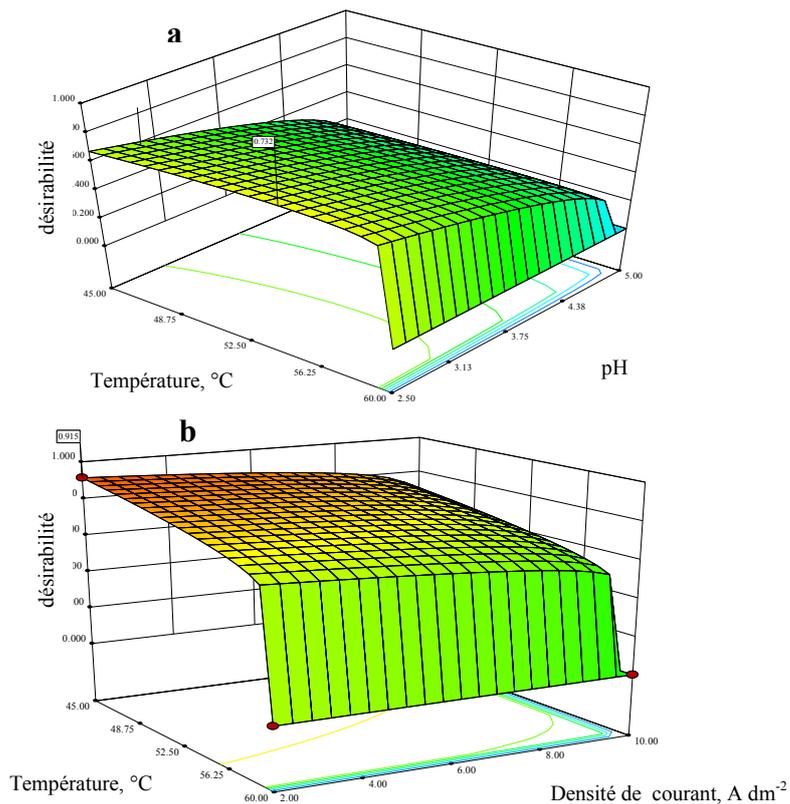


Figure III.7. Représentation graphique de l'optimisation économique: a (SDS), b (PVP)

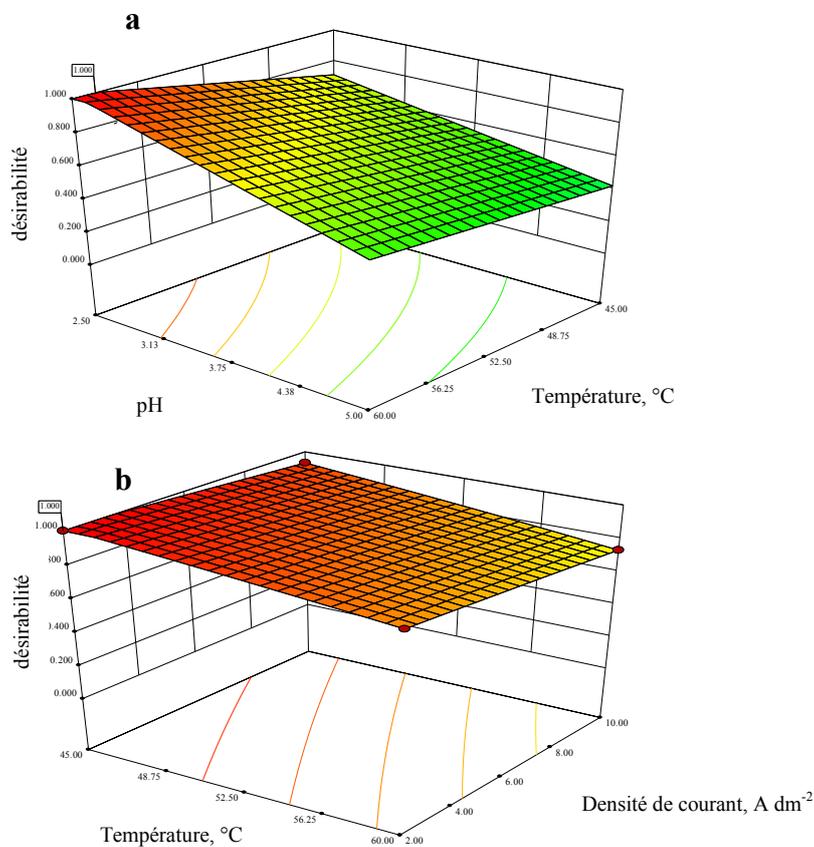


Figure III.8. Représentation graphique de l'optimisation qualité: a (SDS), b (PVP)

Les résultats de l'optimisation ont fait apparaître quatre tests. Trois des quatre tests sont déjà effectués avec le plan d'expérience. La comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux établis avec les deux modèles sont très proches. Seul un test de l'optimisation ne fait pas parti des expériences effectuées. Nous avons effectué ce test et la brillance de dépôt se trouve en accord avec le résultat de l'optimisation. Cependant nous avons seulement caractérisé la brillance ici avec l'œil nu. Nous n'avons pas pu la caractériser par un brillancemètre.

III.3. Etude de la cinétique et la résistance à la corrosion des dépôts de nickel

L'étude de polarisation de dépôt électrolytique de nickel est détaillée dans le chapitre IV. Cependant dans cette partie, on s'intéresse seulement de voir la relation entre le degré de brillance des dépôts électrolytiques de nickel et leurs cinétiques de formation ainsi que leurs résistances à la corrosion.

III.3.1. Relation entre la brillance et la cinétique d'électrodéposition de nickel

La figure III.9 montre les voltammogrammes cycliques obtenus sur une électrode de cuivre à partir de trois bains différents : Watts, Watts+SDS et Watts+PVP à deux températures différentes ; (a) 45°C et (b) 60°C. Les courbes en noir (a et b) présentent deux voltammogrammes relatifs au bain de Watts. Sur ces courbes, la réduction de nickel commence à un potentiel de $-0,710$ mV conduisant à la réduction des ions de nickel en nickel métallique. L'ajout de SDS, ou PVP, à une concentration de 20 mg L^{-1} , provoque une inhibition du processus de réduction des ions de nickel, cet effet est plus marqué dans le cas de PVP. Le tableau III.8 donne les valeurs des brillances aux conditions opératoires utilisées pour le tracé des voltampérogrammes. Dans le cas de SDS, l'augmentation de la température entraîne une diminution de la densité de courant de réduction cathodique, c'est-à-dire, il y a eu un phénomène d'inhibition, par ailleurs la brillance augmente avec la température. Cependant dans le cas de PVP, la diminution de la température favorise l'inhibition du courant et également la brillance de dépôt. Ceci indique que la brillance est étroitement liée à l'inhibition, ces deux phénomènes sont directement proportionnels.

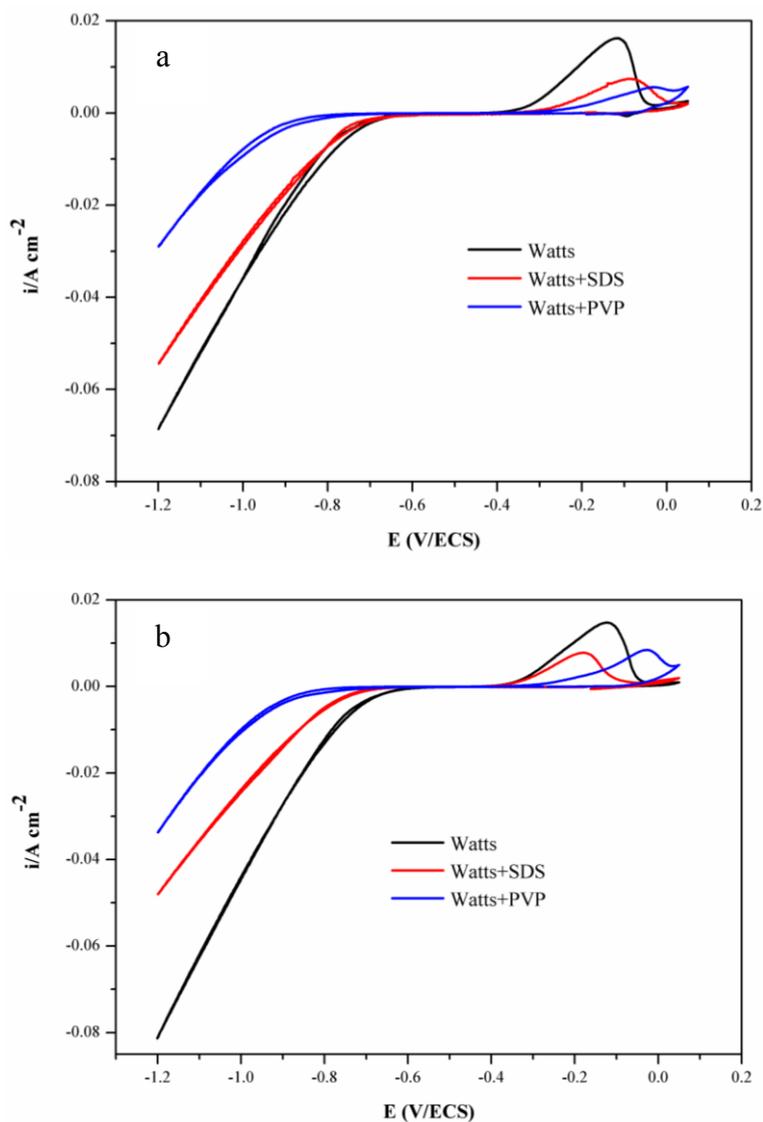


Figure III.9. Voltammopérogrammes cyclique de bain de Watts, Watts + 20 mg L⁻¹ SDS et Watts + 20 mg L⁻¹ PVP, à 45 °C (a) et 60 °C (b), pH = 2,5

Tableau III.8. Valeurs de brillances aux conditions des voltampérogrammes

Dépôts	Température (°C)	densité de courant (A dm ⁻²)	Concentration (mg L ⁻¹)	pH	Brillance (G)
Ni + SDS	45	5,36	20	2,5	52,86
	60	4,77	20	2,5	73
Ni + PVP	45	2,89	20	2,5	88,45
	60	3,33	20	2,5	64,24

III.3.2. Effet de SDS et PVP sur la résistance à la corrosion des dépôts de nickel

La figure III.10 présente les courbes de polarisation potentiostatique des dépôts de nickel électrodéposés à partir de bain de Watts, Watts + SDS et Watts + PVP (les dépôts prises ici sont : l'échantillon de l'essai 8 pour SDS et l'échantillon de l'essai 5 pour PVP, tableau III.2). Dans le but de connaître le comportement des dépôts envers la corrosion, l'extrapolation des droites de Tafel a été utilisée pour déterminer la densité de courant de corrosion ainsi que le potentiel de corrosion, tableau III.9.

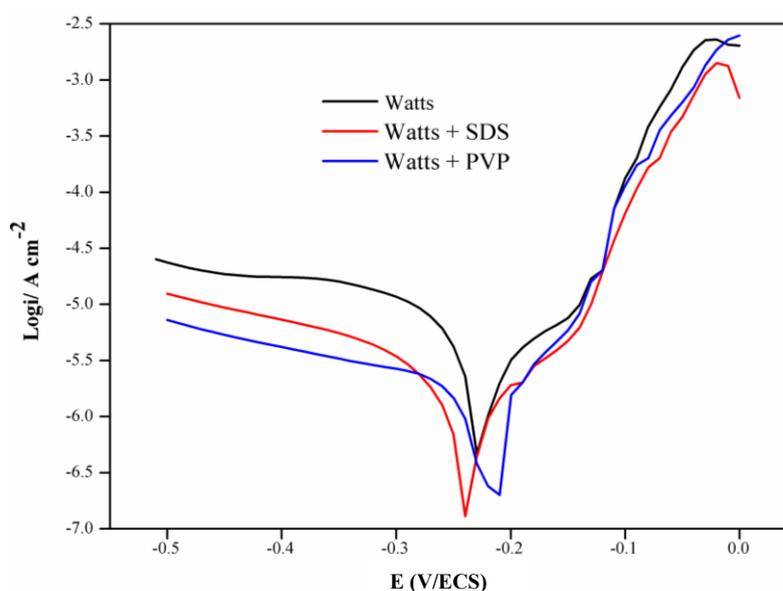


Figure III. 10. Courbes de polarisation dynamique des dépôts de nickel dans une solution NaCl 3 % à température ambiante, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$

Tableau III.9. Paramètres de corrosion des dépôts de nickel.

Paramètre de corrosion	Watts	Watts + SDS	Watts + PVP
$i_{\text{corr}} (\text{A cm}^{-2})$	$3,007 \times 10^{-6}$	$1,985 \times 10^{-6}$	$1,472 \times 10^{-6}$
$E_{\text{corr}} (\text{V})$	-0,1900	- 0,2013	- 0,2002
Vitesse de corrosion (mm an^{-1})	0,032	0,021	0,015
rendement d'inhibition		34 %	51 %

Les résultats expérimentaux indiquent que les dépôts de nickel élaborés à partir de bain de Watts contenant les mouillants ont une densité de courant de corrosion inférieure à celle élaborée à partir de bain de Watts, donc l'ajout des mouillants dans le bain de base entraîne une diminution de la vitesse de corrosion. Sarabiet coauteur [25] ont expliqué la

diminution de la densité de courant de corrosion de dépôt de nickel par le blocage des sites actifs de la cathode par le SDS. Par ailleurs, le potentiel de corrosion diminue en présence des deux mouillants ce qui montre que leurs inhibition est de type cathodique.

III.4. Elaboration de revêtements de nickel en présence des mouillants et Brillanteurs

III.4.1. Elaboration de revêtements de nickel en présence des mouillants et

Brillanteur primaire

Dans cette section nous allons voir l'effet de différentes concentrations de brillantEURS primaire proposé qui est l'acide 5-sulfosalicylique sur la brillance des dépôts électrolytiques de nickel. Les expériences sont menées aux conditions opératoires optimisées précédemment (optimisation qualité) pour chaque agent mouillant, en faisant varier la concentration de brillantEURS primaire.

Vue les difficultés qu'on a eu pour les mesures de brillance par le brillancemètre de la société ENAP de Souk Ahras, nous avons décidé d'estimer la brillance des dépôts électrolytiques de nickel à l'œil nu.

Le tableau III.10 englobe les observations visuelles effectuées. Il ressort que la concentration optimale de brillantEURS primaire dans un bain contenant SDS est 8 g L^{-1} et dans un bain contenant PVP est 12 g L^{-1} .

Tableau III.10. Influence de l'ajout de brillantEURS primaire sur l'aspect de dépôt de nickel

Bains	$C_{ASS} (\text{g L}^{-1})$	Aspect de dépôt
Watts + SDS + ASS	4	Mat
	8	Brillant
	12	Semi brillant
	15	Mat + piqures
Watts + PVP + ASS	4	Mat + piqures
	8	Semi brillant + piqures
	12	Brillant
	15	Semi brillant

III.4.2. Elaboration de revêtements de nickel en présence des mouillants, Brillanteur primaire et des brillanteurs secondaires

Dans ce cas aussi, le dépôt de nickel est élaboré en présence de mouillants (SDS ou PVP), le brillanteur primaire (ASS) et les quatre brillanteurs secondaires proposés (éthylène glycol, di éthylène glycol, triéthylène glycol et polyéthylène glycol). Les conditions opératoires et la concentration de brillanteur primaire sont ceux qui ont été optimisé précédemment et on a pris quatre concentrations différentes pour chaque brillanteur secondaire, comme il est mentionné dans le tableau III.11.

Tableau III.11. Influence de l'ajout des brillanteurs secondaire sur la brillance.

Bains		$C_{BS}(g L^{-1})^*$	Aspect
Watts+SDS+ASS+	EG	1	Mat
		2	Semi brillant
		3	Brillant
		4	Mat
	DEG	1	Mat
		2	Brillant
		3	Brillant
		4	Semi brillant
	TEG	1	Semi brillant
		2	Brillant
		3	Très Brillant
		4	Semi brillant
	PEG	1	Brillant
		2	Très Brillant
		3	Très Brillant
		4	Semi brillant
Watts+PVP+ASS+	EG	1	Semi brillant
		2	brillant
		3	Brillant
		4	Semi brillant
	DEG	1	Mat
		2	Brillant
		3	Très Brillant
		4	brillant
	TEG	1	Semi brillant
		2	Brillant
		3	Très Brillant
		4	Brillant
	PEG	1	Brillant
		2	Très Brillant
		3	Très Brillant
		4	Brillant

*Concentration des brillanteurs secondaires

On remarque que la concentration 3 g L^{-1} est la valeur commune qui donne la meilleure brillance pour les quatre brillanteurs secondaires.

Dans la suite de ce travail (Chapitre IV), nous allons fixer les concentrations des mouillants, de brillanteur primaire et des brillanteurs secondaires aux valeurs optimales comme il est mentionné dans le tableau III.12

Tableau III.12. Concentrations optimales des mouillants et des brillanteurs

Additifs	Concentrations optimales(g L^{-1})
SDS	0,06
PVP	4
ASS (avec SDS)	8
ASS (avec PVP)	12
EG	3
DEG	3
TEG	3
PEG	3

III.5. Conclusion

L'influence des paramètres d'électrolyse sur la brillance des dépôts électrolytiques de nickel en présence de SDS et PVP ont été étudiés. La régression linéaire avec interactions fournit d'excellentes relations entre les facteurs étudiés et la brillance. Basant sur l'outil d'analyse ANOVA, le test de Fisher pour les deux modèles est significatif. Nous notons également que $F\text{-value de } Br_{PVP} > F\text{-value de } Br_{SDS}$, ceci indique que la brillance des dépôts électrolytiques issus de bain contenant le PVP est plus sensible à la variation des facteurs que celle issue de bain contenant SDS. L'analyse effectuée montre aussi que tous les facteurs étudiés sont significatifs, mais le pourcentage de contribution varie d'un facteur à l'autre, la contribution de pH dans le cas de PVP est la prédominante (57,42%). Les résultats d'optimisation obtenus montrent que lorsqu'une brillance maximale est exigée, l'addition du SDS constitue une solution avantageuse en termes de coût. Par ailleurs le PVP emporte sur le SDS lorsqu'une brillance maximale n'est pas exigée. Dans ce cas le procédé avec un bain contenant du PVP devient plus économique et non toxique.

L'étude de polarisation montre que les deux mouillants exercent un effet inhibiteur sur la réduction de nickel, cet effet est plus marqué avec la PVP. En outre, il y a eu une légère protection contre la corrosion en présence de ces deux mouillants. L'analyse

comparative des résultats de la brillance et la voltampérométrie cyclique montre que la brillance et l'inhibition sont directement proportionnelles.

III.6. Références bibliographiques

- [1] A.M. Rashidi, A. Amadeh, Effect of Electroplating Parameters on Microstructure of Nanocrystalline Nickel Coatings, *Journal of Material Science and Technology* 26 (2010) 82-86.
- [2] S.M. Abd El wahab, M.M. Abd El Halim, S.S. Abd El Rehim, E.A. Abd El Meguid, Effect of bath constituent and superimposed sinusoidal A.C. on nickel electroplating from acidic acetate solution, *Surface and Coating Technology* 29 (1986) 313-324.
- [3] J. mei LI, C. CAI, L-xiao SONG, L. Jin-feng, Electrodeposition and characterization of nano-structured black nickel thin films, *Transaction of Nonferrous Metal Society of China* 23 (2013) 2300-2306.
- [4] C-C. Hu, A. Baib, Optimization of hydrogen evolution activity on nickel-phosphorus deposits using experimental strategies, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 565-572.
- [5] A. Baib, C-C. Hu, Composition controlling of Co-Ni and Fe-Co alloys using pulse-reverse electroplating through means of experimental strategies, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1335-1345.
- [6] R.A.C. Santana, S. Prasad, E.S. Moura, A.R.N. Campos, G.P. Silva, P. Lima-Neto, Studies on electrodeposition of corrosion resistant Ni-Fe-Mo Alloy, *Journal of Materials Science* 42 (2007) 2290-2296.
- [7] X. Yuan, D. Sun, H. Yu, H. Meng, Z. Fan, X. Wang, Preparation of amorphous-nanocrystalline composite structured Ni-P electrodeposits, *Surface and Coatings Technology* 202 (2007) 294-300.
- [8] P. S. Maria, S. Gutta, G. Gutt, I. Cretescu, C. Cojocar, Design of experiments for statistical modeling and multi-response optimization of nickel electroplating process, *chemical engineering research and design* 89 (2011) 136-147
- [9] G.A. Dibari, Modern electroplating. In: Schlesinger and Paunovic, *Electrodeposition of nickel*, Wiley and Sons, Inc, New Jersey, pp 79-114 (2010).
- [10] U.S. Mohanty, B.C. Tripathy, S.C. Das, P. Singh, V.N. Misra, Effect of sodium lauryl sulphate (SLS) on nickel electrowinning from acidic sulphate solutions, *Hydrometallurgy* 100 (2009) 60-64.
- [11] R.K. Nekouie, F. Rashchi, N. Joda, Effect of organic additives on synthesis of copper nanopowders by pulsing electrolysis, *Powder Technology* 237 (2013) 554-61.
- [12] R.Gottipati, S Mishra, Process optimization of adsorption of Cr(VI) on activated carbons prepared from plant precursors by a two-level full factorial design, *Chemical Engineering Journal* 160 (2010) 99-107.
- [13] R.G. Brereton. *Chemometrics: Data analysis for the laboratory and chemical plant*,

- John Wiley and Sons Limited, England (2003).
- [14] S. Lakhwani, M.N. Rahaman, Adsorption of polyvinylpyrrolidone (PVP) and its effect on the consolidation of suspensions of nanocrystalline CeO₂ particles, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 3909-3912.
- [15] H. Aouici, H. Bouchelaghem, M. A. Yaltese, M. Elbah, B. Fnides, Machinability investigation in hard turning of AISI D3 cold work steel with ceramic tool using response surface methodology, *The international journal of advanced manufacturing technology* 73 (2014) 1775-1788.
- [16] L.Miao, F.Chuanping, Z.Zhenya, C.Rongzhi, G.Chengjie, S.Norio, Optimization of process parameters for electrochemical nitrate removal using Box–Behnken design, *Electrochimica Acta* 56 (2010) 265-270.
- [17] P.Calleja, J. Esteveb, P.Cojocar, L.Magagnin, E.Valles, E.Gomez, Developing plating baths for the production of reflective Ni–Cu films, *Electrochimica Acta* 62 (2012) 381-389.
- [18] D.S. Stoychev, I. Tomov, I. Vitanova, S.T. Rashkov, Determination of the size of the crystallites that form bright galvanic copper coatings, *Surface Technology* 7 (1978) 433-441.
- [19] E Sezer, B. Ustamehmetoglu, R. Katirci, Effects of a N,N-dimethyl-N-2-propenyl-2-propene-1-ammonium chloride-2-propenamide copolymer on bright nickel plating, *Surface and Coatings Technology* 213 (2012) 253-263.
- [20] J.W. Dini *Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates*, Noyes publications, Westwood, New Jersey, USA (1993).
- [21] Y-J. Song, J-K. Oh, Pt nanostructure electrodes pulse electrodeposited in PVP for electrochemical power sources, *Nanotechnology* 19 (2008) 355602 (6ppm).
- [22] N.T.M. Hai, J. Furrer, F. Stricker, T.M.T. Huynh, I. Gjuroski, N. Luedi, T.Brunner, F. Weiss, A. Fluegel, Polyvinylpyrrolidones (PVPs): Switchable leveler additives for damascene applications, *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013) 3116-3125.
- [23] N. Li, R.K. Thomas, A.R. Rennie, Effect of pH, surface charge and counter-ions on the adsorption of sodium dodecyl sulfate to the sapphire/solution interface, *Journal of Colloid and Interface Science* 378 (2012) 152-158.
- [24] C. MA, C. LI, Interaction between Polyvinylpyrrolidone and Sodium dodecyl sulfate at solid liquid interface, *J Journal of Colloid and Interface Science* 131 (1989) 485-492.
- [25] S. Marzieh, A.Asghar Sarabi, M. Seyedeh, N. Kondelo, The effect of sodium dodecyl sulfate surfactant on the electrodeposition of Ni-alumina composite coatings, *Materials Chemistry and Physics* 136 (2012) 566-569.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'INFLUENCE DES ADDITIFS ORGANIQUES SUR LA CINÉTIQUE, LA NUCLEATION ET LES PROPRIÉTÉS DES DÉPÔTS ÉLECTROLYTIQUES DE NICKEL

Pour mieux comprendre l'influence des additifs organiques (mouillants et brillanters) sur le dépôt électrolytique de nickel, nous avons effectué une série de mesures électrochimiques en utilisant la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie. Dans un premier temps, nous avons étudié la cinétique d'électrodéposition de nickel sur l'électrode de cuivre en présence de différents additifs. Ensuite le mécanisme de la nucléation et de la croissance lors des premiers instants de dépôt a été clarifié en se basant sur les modèles de Bewick, Scharifker-Hills et Palomar-Pardavé. Enfin, les propriétés électrochimiques et mécaniques des dépôts ont été discutées au vu des résultats des études électrochimiques.

IV.1. Comportement électrochimique des solutions de nickel sur l'électrode de cuivre

IV.1.1. Comportement électrochimique de l'acide borique

Nos premières expériences ont été faites dans le but d'étudier le comportement électrochimique du substrat de cuivre et de déterminer son domaine de stabilité. La figure IV.1 présente le voltampérogramme obtenu dans une solution contenant seulement l'acide borique. On voit bien sur cette courbe que le substrat en cuivre est stable dans la gamme de potentiel entre -1200 mV et +100 mV. En absence des ions métalliques dans la solution, deux réactions peuvent se produire à la surface de l'électrode ; la réaction de réduction de l'acide borique, réaction VI.1, qui commence à partir de potentiel d'abondant suivi par la réaction de dégagement d'hydrogène qui est inévitable dans les solutions aqueuses. Le potentiel de réduction de l'acide borique est observé à des valeurs plus cathodiques que (-500 mV) sur le substrat de platine [1]. On remarque que la séparation entre la réduction de l'acide borique et la réduction d'hydrogène apparaît à la vitesse de balayage 5 mV s⁻¹.

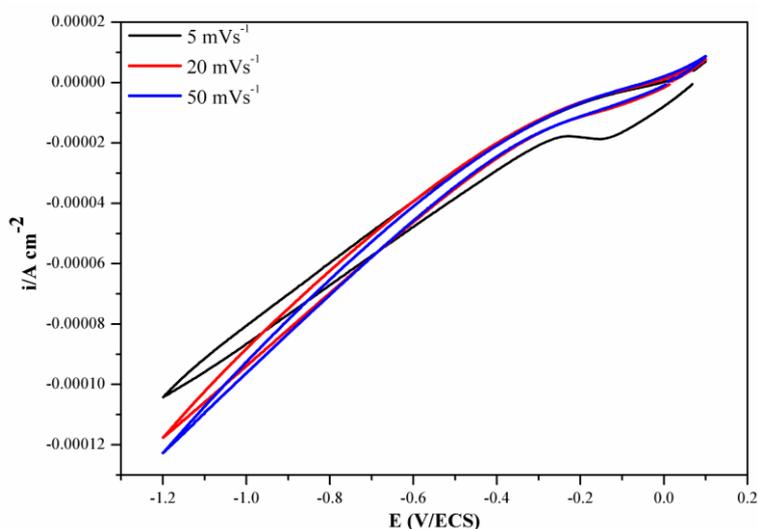


Figure IV.1. Voltampérogramme de l'acide borique sur l'électrode de cuivre à différentes vitesses de balayage.

IV.1.2. Comportement électrochimique de bain de Watts

La figure VI.2 montre le voltampérogramme de bain de Watts sur un substrat en cuivre à la vitesse de balayage 20 mV s^{-1} . Lors de balayage cathodique, aucun courant significatif n'est enregistré jusqu'à ce que le potentiel atteigne -600 mV , puis le courant augmente dû à la réduction des ions de nickel suivie par la formation d'hydrogène à des potentiels plus cathodique en parallèle avec la formation de nickel. La séparation entre la réduction de nickel et de l'hydrogène a été clairement observée par Sahariet coauteur[2] à la vitesse de balayage 5 mV s^{-1} , sur le substrat Pt/Si. En inversant le sens de balayage à -1200 mV , on remarque la présence d'un croisement des branches cathodique et anodique à -860 mV , ce croisement est le trait distinctif des phénomènes de nucléation et de croissance qui ont lieu lors de l'électrodéposition d'un métal sur la surface de substrat [3-6]. Allant aux valeurs plus anodiques, un pic commence à -320 mV apparaît dans la partie anodique correspond à la dissolution de nickel déjà formé dans le balayage aller. Une autre augmentation de courant anodique commence à partir du potentiel -20 mV est due à l'oxydation de substrat de cuivre [7], cette dernière se manifeste par une densité de courant supérieur à celle de l'oxydation de cuivre dans l'acide borique, cela est dû à la présence des anions de Cl^- et de SO_4^{2-} qui favorisent l'oxydation de cuivre dans le bain de Watts. La forme de voltampérogramme de Watts est similaire à ceux rapporté dans la littérature [8, 9].

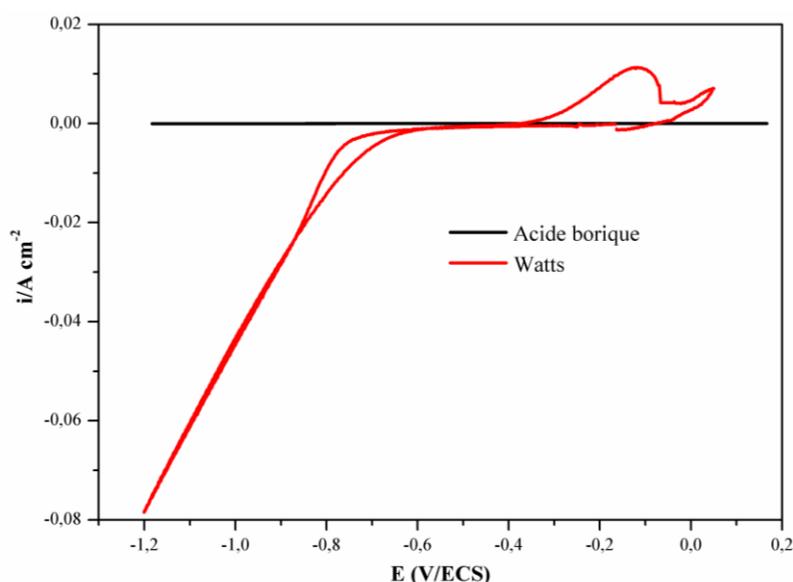


Figure IV.2. Voltampérogramme montrant le comportement de l'acide borique et le bain de Watts sur l'électrode de cuivre à $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$

IV.1.3. Effet des additifs organiques sur la cinétique d'électrodéposition de nickel dans le bain de Watts

IV.1.3.1. Effet des mouillants

Pour mettre en évidence l'effet des mouillants sur la cinétique d'électrodéposition de nickel, nous présentons sur la figure IV.3 les réponses voltampérométriques des électrodes de travail plongées dans trois bains différents : Watts, Watts+SDS et Watts+PVP. Il est clair que la présence des deux mouillants provoque une diminution de l'intensité des vagues cathodiques, c'est-à-dire que la cinétique de déposition est devenue moins rapide. En comparant les trois courbes, on voit que le PVP exerce un effet inhibiteur supérieur à celle de SDS, cela peut être expliqué par un taux de recouvrement de PVP supérieur à celle de SDS et donc l'adsorption de PVP est supérieure à celle de SDS.

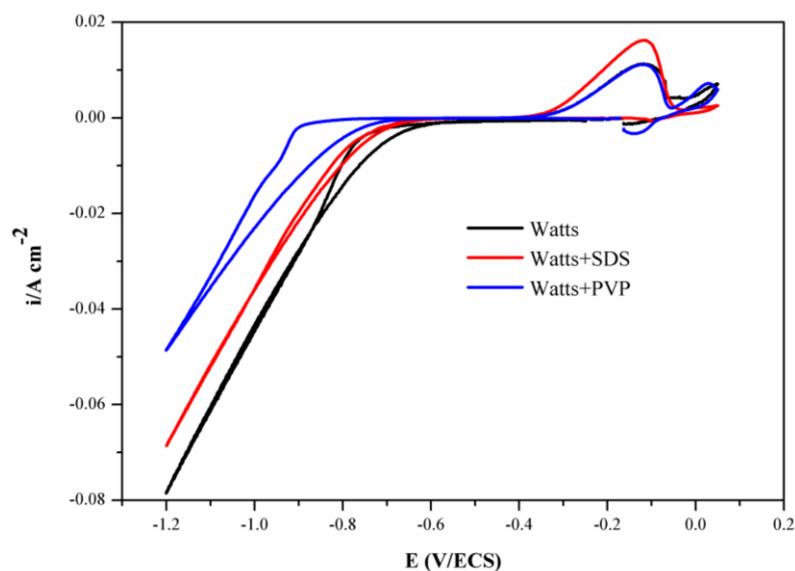


Figure IV.3. Influence de l'ajout des mouillants sur les voltampérogrammes de bain de Watts. Température ambiante, $v = 20\text{ mV s}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$

Nous mentionnons d'abord que le choix des concentrations de SDS (60 mg L^{-1}) et PVP (4000 mg L^{-1}) est basé sur les deux points suivants :

L'optimisation des paramètres opératoire (T , i , $C_{\text{mouillant}}$, pH) dans le chapitre III [10] a donné ces valeurs de concentration.

La concentration utilisée de SDS (60 mg L^{-1}) est inférieure à sa concentration micellaire critique pour éviter l'agglomération des particules [11], ceci est en accord avec les travaux sur l'effet de la concentration de SDS sur le dépôt électrolytique de nickel [12, 13]. Ce qui n'est pas le cas avec le PVP, qui à travers une synthèse bibliographique, on a constaté que la gamme de concentration de PVP peut atteindre 8 g L^{-1} [14, 15].

En calculant le nombre d'espèces de ces deux mouillants, on trouve :

Nombre d'espèces = (masse/masse molaire) * nombre d'Avogadro

Pour SDS : $(60 \cdot 10^{-3} / 288,372) \cdot 6,022 \cdot 10^{+23} = 12,044 \cdot 10^{+19}$ molécules.

Pour PVP : $(4000 \cdot 10^{-3} / 40000) \cdot 6,022 \cdot 10^{+23} = 6,022 \cdot 10^{+19}$ molécules.

Bien que le nombre d'espèces de SDS soit supérieur à celui de PVP, l'inhibition de PVP est supérieure à celle de SDS, ceci indique une forte adsorption de PVP par rapport à celle SDS.

IV.1.3.2. Effet des brillanters

Les voltampérogrammes montrant le comportement électrochimique des différents bains de nickelage contenant les différents brillanters sont représentés sur la figure IV.4. On a choisi de montrer que les balayages aller pour éviter l'encombrement des courbes. On voit d'abord sur les courbes des bains contenant le SDS que l'ajout de brillantier primaire (acide 5-sulfosalicylique) ou les brillanters secondaires (éthylène glycol, diéthylène glycol, triéthylène glycol et le polyéthylène glycol) inhibent le processus de réduction dans toute la gamme de potentiel. Cependant sur les courbes des bains contenant le PVP, l'ajout de brillantier primaire ou les brillanters secondaires diminuent l'inhibition de la réduction de nickel pendant les étapes initiales de la décharge, et lorsque le potentiel est plus négatif que -1000 mV , l'inhibition exercée par les brillanters est supérieure à celle de PVP. Par conséquent, tous les glycol sont des inhibiteurs après le potentiel -1000 mV . L'inhibition la plus forte est observée en présence du PEG que ce soit avec le SDS ou le PVP.

Il est connu que l'intensité d'inhibition est due à la présence de substances ; molécules, atomes, ou ions à la surface de l'électrode, dans la couche d'Helmholtz ou dans la couche de diffusion [14]. Ces additifs entravent les processus cathodiques, modifient la surtension, la structure métallographique et la texture des dépôts. Ils sont chimiquement ou physiquement adsorbés sur une partie de la surface cathodique ou des sites électroactifs. Le nickel se caractérise par un courant d'échange très faible et serait particulièrement sensible à ce phénomène d'adsorption.

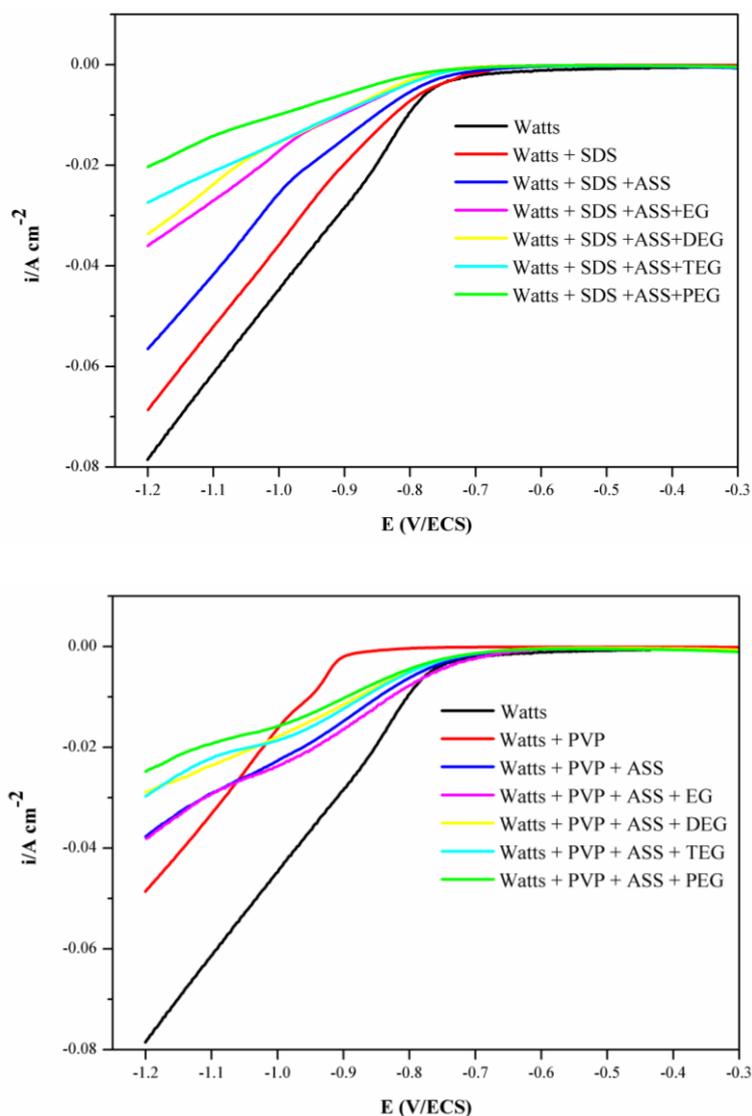


Figure IV.4. Voltampérogrammes montrant l'influence de l'ajout de brillanteur primaire et brillanteurs secondaires sur la réduction des ions de nickel à température ambiante, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$

IV.2. Mécanismes de nucléation et de croissance de nickel en présence des additifs organiques

Pour mettre en évidence le mode de nucléation et de croissance intervenant lors des premiers stades d'électrodéposition de nickel sur l'électrode de cuivre, nous avons comparé nos résultats avec les modèles théoriques de Bewick [17], Scharifker-Hills [18] et celle de Palomar-Pardavé [19]. Les modèles sont basés sur l'exploitation des courbes de chronoampérométries.

IV.2.1. Courbes chronoampérométriques

La chronoampérométrie est une technique qui révèle des informations très intéressantes sur les premiers instants de dépôts sur le substrat et qui détermine ensuite la croissance dans des étapes ultérieures. Le processus de nucléation de nickel sur l'électrode de cuivre a été analysé par l'enregistrement des courbes chronoampérométriques à un potentiel -1100 mV en absence et en présence des additifs organiques, figure IV.5. Les chronoampérogrammes présentent un comportement relativement similaire et ils sont caractérisés par une augmentation du courant dû à la croissance des germes de nickel et au nombre croissant de ces germes présents à la surface de l'électrode. Ensuite, le courant décroît jusqu'à une limite qui est imposée par la diffusion des ions à travers la solution vers la surface de l'électrode, cette partie est décrite par l'équation de Cottrell [20, 21].

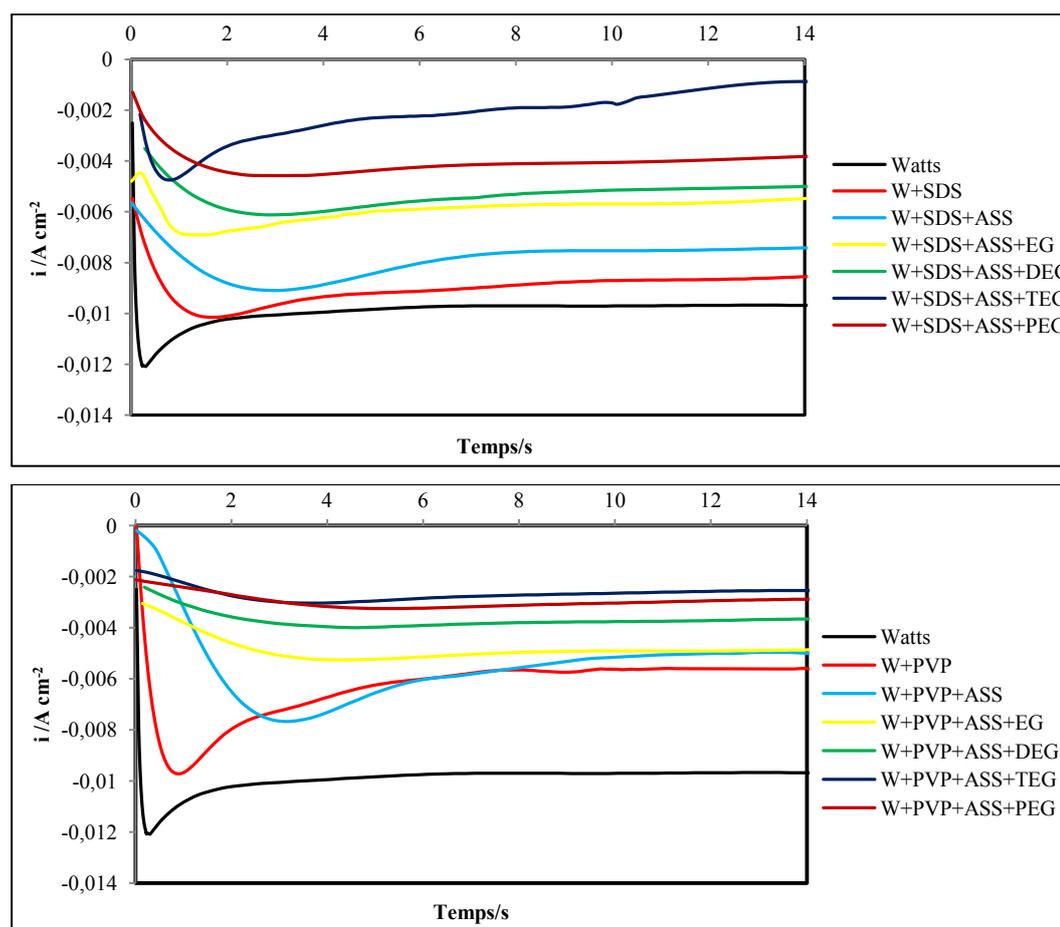


Figure IV.5. Courbes chronoampérométriques lors de l'électrodéposition de nickel à partir de différents bains, $E = -1100$ mV.

On note que la densité de courant maximale (i_{\max}) des pics diminue en fonction de l'ajout progressif des additifs organiques, cet effet est plus prononcé dans les bains contenant le PVP. Cependant le temps de pic (t_{\max}) augmente en fonction de l'addition des additifs, ceci est expliqué par la nécessité d'un temps de plus pour atteindre la zone de diffusion. Cet effet montre clairement l'influence des additifs organiques sur la cinétique d'électrodéposition de nickel qui se manifeste par la diminution de la vitesse d'électrodéposition des films. Ceci est une conséquence de phénomène d'adsorption lors de l'ajout des additifs organiques dans les bains électrolytiques [22].

Nous avons également observé que la densité de courant de la zone de diffusion ne diminue pas entièrement, mais se rapproche d'une valeur relativement stable. Ceci est attribué à la réduction concomitante de l'hydrogène [23], qui domine dans cette zone et elle est plus intense à partir de bain de Watts sans additifs.

IV.2.2. Nucléation et croissance de nickel

IV.2.2.1. Simulation avec les modèles de Bewick et Scharifker-Hills

Pour identifier les mécanismes de nucléation-croissance, des courbes adimensionnelles de la forme $\left(\frac{i}{i_{\max}}\right) = f\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)$ ainsi que celles de la forme $\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = f\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)$ ont été établies à partir des chronoampérogrammes expérimentaux de la figure IV.5, et ont été comparées avec les courbes théoriques de Bewick et Scharifker-Hills (Figures IV.6, IV.7 et IV.8).

Par comparaison des courbes des figures IV.6, IV.7 et IV.8, on peut dire que les courbes expérimentales de nucléation de nickel sont en accord avec le modèle de Scharifker-Hills c-à-d que le processus de croissance est de type tridimensionnel (3D).

On remarque sur la figure IV.6 (b), à des temps adimensionnels $(t/t_{\max}) < 1$, les courbes de bain de Watts et W+SDS suivent une nucléation 3D instantanée, tandis que la courbe de W+PVP se situe entre les deux modèles de nucléation présentant un comportement intermédiaire. À des temps ; $1 < (t/t_{\max}) < 1,8$, les courbes des bains de Watts et W+SDS suivent une nucléation 3D instantanée alors que celles de W+PVP se rapprochent d'une nucléation 3D progressive. Au-delà de $(t/t_{\max}) > 1,8$, on observe une déviation qui peut être due à la réaction de réduction de proton.

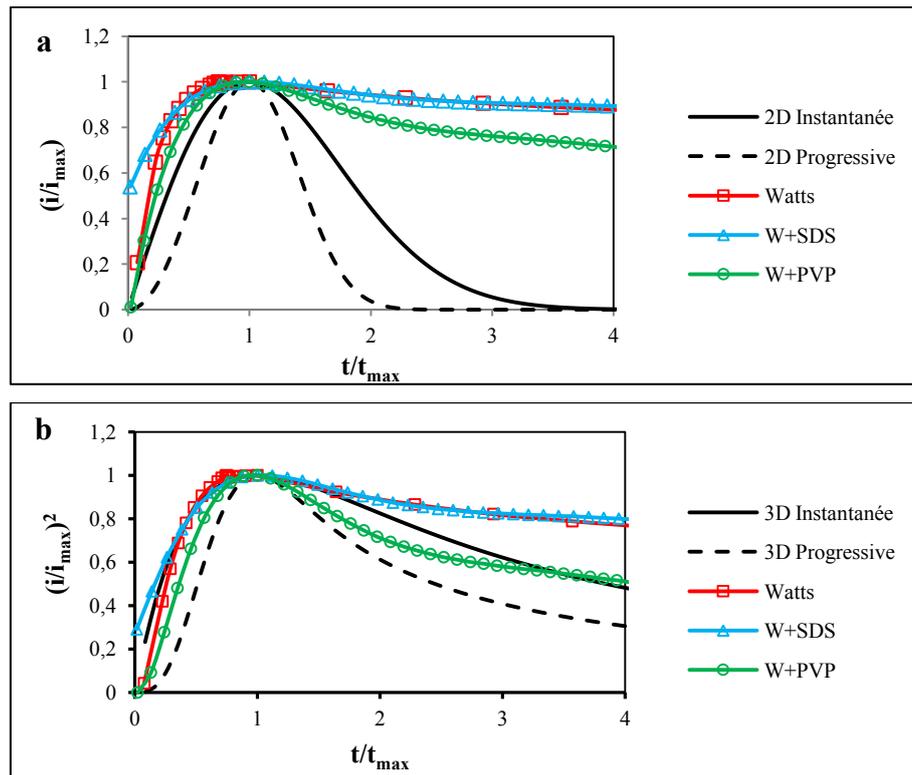


Figure IV.6. Comparaisons des courbes normalisées de bain de Watts, Watts+SDS et Watts+PVP avec les courbes théoriques de nucléation 2D et 3D instantanée et progressive.

Lorsque les brillanters sont ajoutés avec le SDS, figure IV.7 (b), les courbes avec le brillanteur primaire et celles avec les brillanters secondaires suivent une nucléation 3D instantanée sauf avec le TEG qui suit une nucléation 3D progressive. Une déviation à $(t/t_{\max}) > 1,5$ est observée en particulier avec les brillanters secondaires.

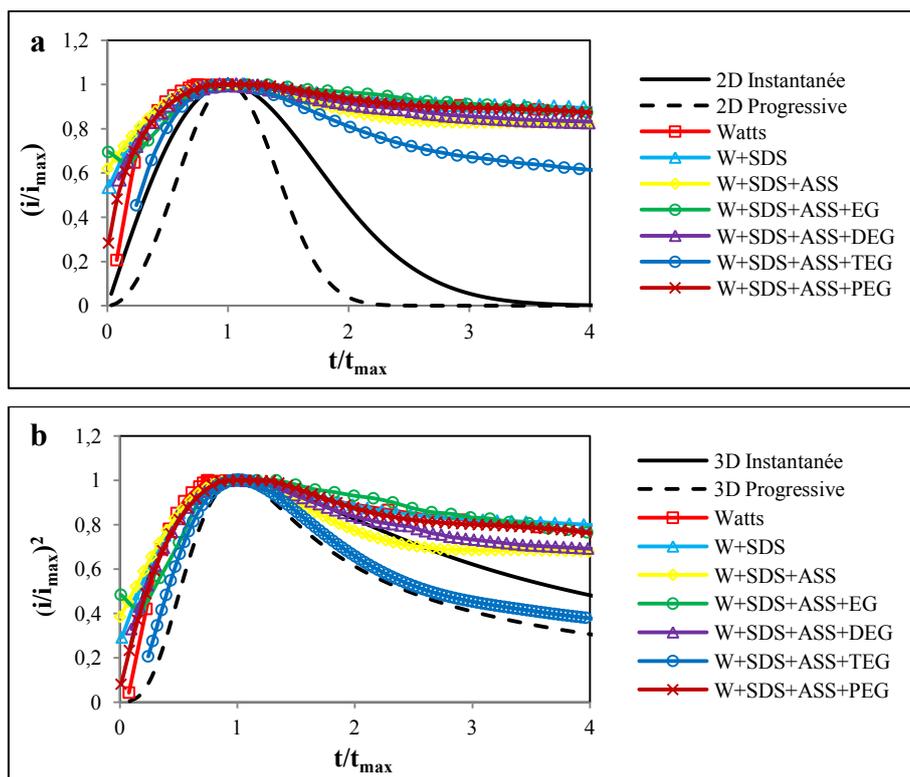


Figure IV.7. Comparaisons des courbes normalisées des bains contenant SDS avec les courbes théoriques de nucléation 2D et 3D instantanée et progressive

La figure IV.8 montre que la nucléation est 3D progressive avec l'ajout de PVP et le brillanteur primaire. Tandis que l'ajout de PVP et les brillanteurs secondaires conduit à une nucléation instantanée avec une déviation à $(t/t_{\max}) > 1,8$.

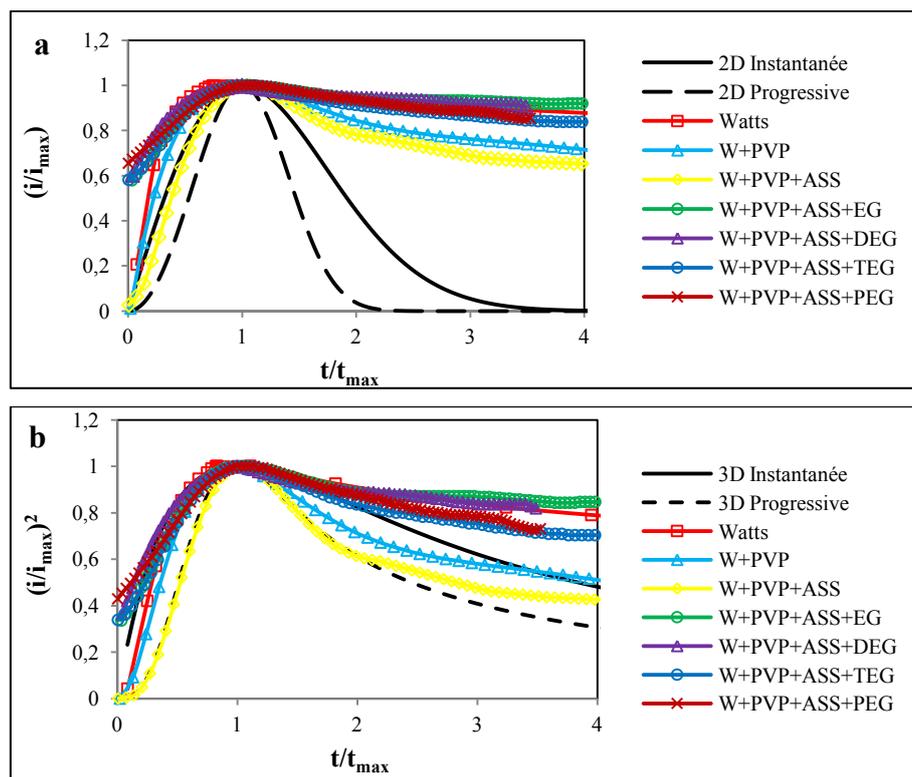


Figure IV.8. Comparaisons des courbes normalisées des bains contenant PVP avec les courbes théoriques de nucléation 2D et 3D instantanée et progressive

Comme conclusion de cette partie on peut dire que :

- L'ajout de PVP change la nucléation de 3D instantanée vers la nucléation 3D progressive en diminuant la déviation causé par l'évolution de l'hydrogène.
- L'ajout de l'ASS aux bains contenant le SDS ou le PVP diminue aussi la déviation.
- L'ajout des glycols aux bains contenant le SDS ou le PVP provoque à nouveau la déviation sauf la courbe de bain (W+SDS+SSA+TEG).

En conclusion, il y a une déviation par rapport au modèle théorique de Scharifker-Hills. Cette déviation est attribuée à la réaction d'évolution d'hydrogène, donc ce modèle ne peut pas décrire complètement et adéquatement la nucléation de nickel sur l'électrode de cuivre à partir du bain de Watts contenant les additifs que nous avons utilisés.

IV.2.2.2. Simulation avec le modèle de Palomar-Pardavé

Les déviations observées ci-dessus ont été attribuées au dégagement d'hydrogène que le modèle de Scharifker-Hills ne tient pas en compte. Pour cela, nous avons utilisé le modèle

décrit par Palomar-Pardavé qui tient compte à la fois de la contribution de la réduction des ions métalliques et de la coréduction du proton. Donc un fit non linéaire des chronoamperogrammes expérimental est effectuée en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt à l'aide de logiciel InterReg, version 3.2.2 (version d'essai). Ainsi les comparaisons entre les chronoamperogrammes expérimentales et les fits correspondants sont présentées dans les figures IV.9, IV.10 et IV.11. Les fonctions des fits générés par le logiciel sont dans le tableau IV.2.

Tableau IV.1. Fonctions des fits

Bain	Fonction*
Watts	$f(x) = (9,18218586e-3 + 1,65378013e-3 * (x)^{-1/2}) * (1 - \exp(-1,41660436e1 * ((x) - ((1 - \exp(-4,56778276e1 * x)) / 4,56778276e1))))$
W+SDS	$f(x) = (7,70087266e-3 + 3,33074003e-3 * (X)^{-1/2}) * (1 - \exp(-2,3811328 * ((X) - ((1 - \exp(-9,42807012e1 * X)) / 9,42807012e1))))$
W+SDS+ASS	$f(x) = (5,97908634e-3 + 5,21667183e-3 * (X)^{-1/2}) * (1 - \exp(-1,38594418 * ((X) - ((1 - \exp(-1,3129837e19 * X)) / 1,3129837e19))))$
W+SDS+ASS+EG	$f(x) = (4,659846e-3 + 3,12476168e-3 * (X)^{-1/2}) * (1 - \exp(-2,16697339 * ((X) - ((1 - \exp(1,74093208e19 * X)) / 1,74093208e19))))$
W+SDS+ASS+DEG	$f(x) = (3,92242736e-3 + 4,11501794e-3 * (X)^{-1/2}) * (1 - \exp(-1,02792833 * ((X) - (1 - \exp(9,56326437e18 * X)) / 9,56326437e18))))$
W+SDS+ASS+TEG	$f(x) = (3,66644723e-4 + 4,45082558e-3 * (X)^{-1/2}) * (1 - \exp(-3,88095927 * ((X) - ((1 - \exp(-3,8468951 * X)) / 3,8468951))))$
W+SDS+ASS+PEG	$f(x) = (2,91057899e-3 + 3,44377434e-3 * (X)^{-1/2}) * (1 - \exp(9,19766121e1 * ((X) - ((1 - \exp(8,92736312e18 * X)) / 8,92736312e18))))$
W+PVP	$f(x) = (3,90383352e-3 + 6,09231237e-3 * (X)^{-1/2}) * (1 - \exp(-3,89582002 * ((X) - ((1 - \exp(-5,32161497 * X)) / 5,32161497))))$
W+PVP+ASS	$f(x) = (1,06181989e-3 + 1,26488941e-2 * (X)^{-1/2}) * (1 - \exp(-3,98067081 * ((X) - ((1 - \exp(-1,45527598e-1 * X)) / 1,45527598e-1))))$
W+PVP+ASS+EG	$f(x) = (4,14662421e-3 + 2,46355361e-3 * (X)^{-1/2}) * (1 - \exp(-9,06711251e-1 * ((X) - ((1 - \exp(2,15603159e19 * X)) / 2,15603159e19))))$
W+PVP+ASS+DEG	$f(x) = (3,33000794e-3 + 1,2653312e-3 * (X)^{-1/2}) * (1 - \exp(-1,22378141 * ((X) - ((1 - \exp(-1,44592664e19 * X)) / 1,44592664e19))))$
W+PVP+ASS+TEG	$f(x) = (1,89824917e-3 + 2,42934261e-3 * (X)^{-1/2}) * (1 - \exp(-8,05362323e-1 * ((X) - ((1 - \exp(6,67859272e18 * X)) / 6,67859272e18))))$
W+PVP+ASS+PEG	$f(x) = (1,40460287e-3 + 5,34547182e-3 * (X)^{-1/2}) * (1 - \exp(-4,0753761e-1 * ((X) - ((1 - \exp(-4,89718736e18 * X)) / 4,89718736e18))))$

* Les fonctions en gras ont les meilleurs fits.

La figure IV.9 montre les courbes des bains ; Watts, Watts+SDS et W+PVP. On remarque que la contribution de l'hydrogène constitue une part très importante dans la courbe

de bain de Watts sans additif. L'ajout de SDS fait diminuer le courant d'hydrogène. L'addition du PVP rend le courant de nickel supérieur à celui de l'hydrogène dans les deux premières secondes.

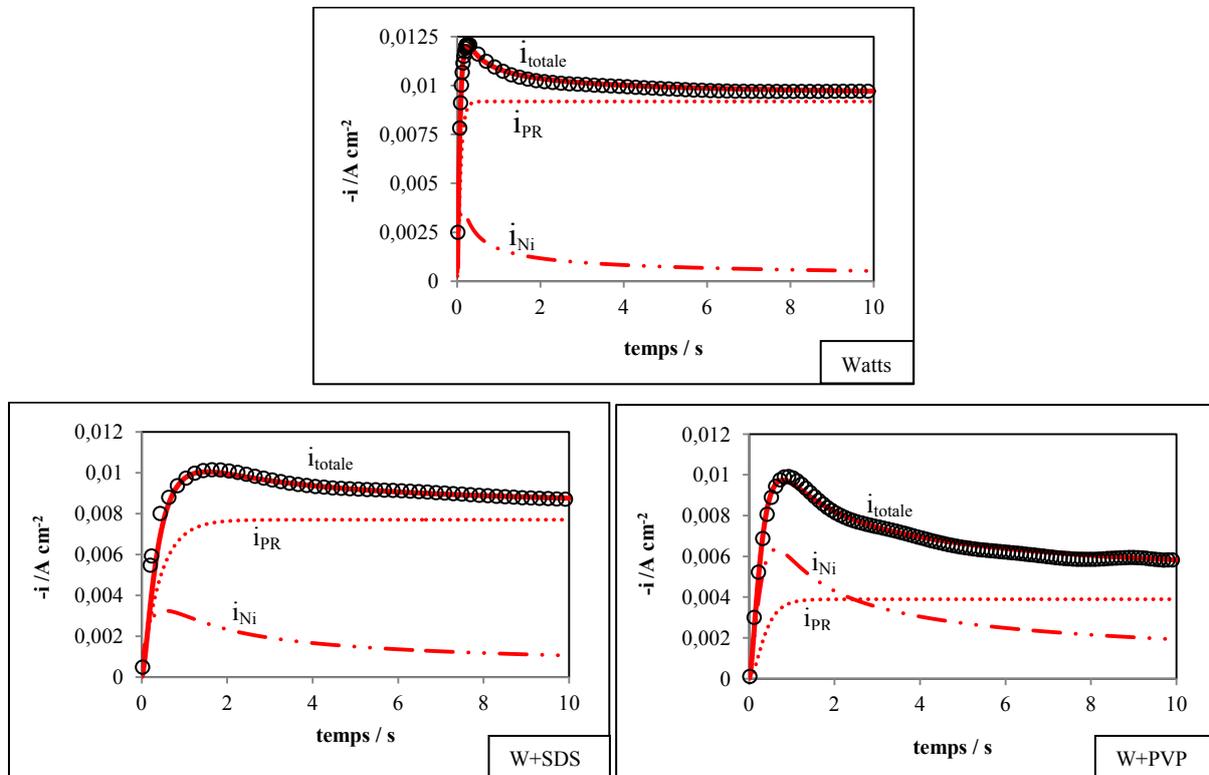


Figure IV.9. Courbes chronoampérométriques expérimentales de bain de Watts, Watts+SDS et Watts+PVP, et les courbes théoriques correspondants selon le modèle de Palomar-Pardavé.

Courbe expérimental totale (\circ), courbethéorique totale ($—$), courbethéorique partielle de réduction de nickel ($-$), courbethéorique partielle de réduction de proton (\dots)

La figure IV.10 montre clairement qu'avec le bain Watts+PVP+ASS, le courant de réduction de nickel est significativement supérieur et le courant de réduction de proton est significativement inférieur à celles de bain : Watts+SDS+ASS.

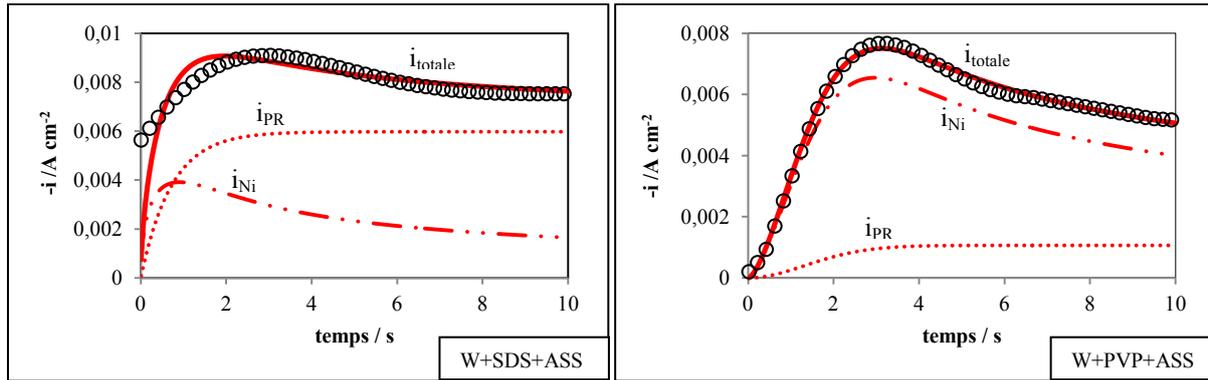


Figure IV.10. Courbes chronoampérométriques expérimentales des bains; W+SDS+ASS et W+PVP+ASS et les courbes théoriques correspondants selon le modèle de Palomar-Pardavé. Courant expérimental total (○), courant théorique (—), courbethéorique partielle de réduction de nickel (·-·-·), courbethéorique partielle de réduction de proton (·····).

Sur l'ensemble des courbes des bains contenant les glycols, figure IV.11, le courant de réduction de proton dans les bains contenant PVP est inférieur à celui des bains contenant SDS, sauf le bain ; Watts+SDS+SSA+TEG.

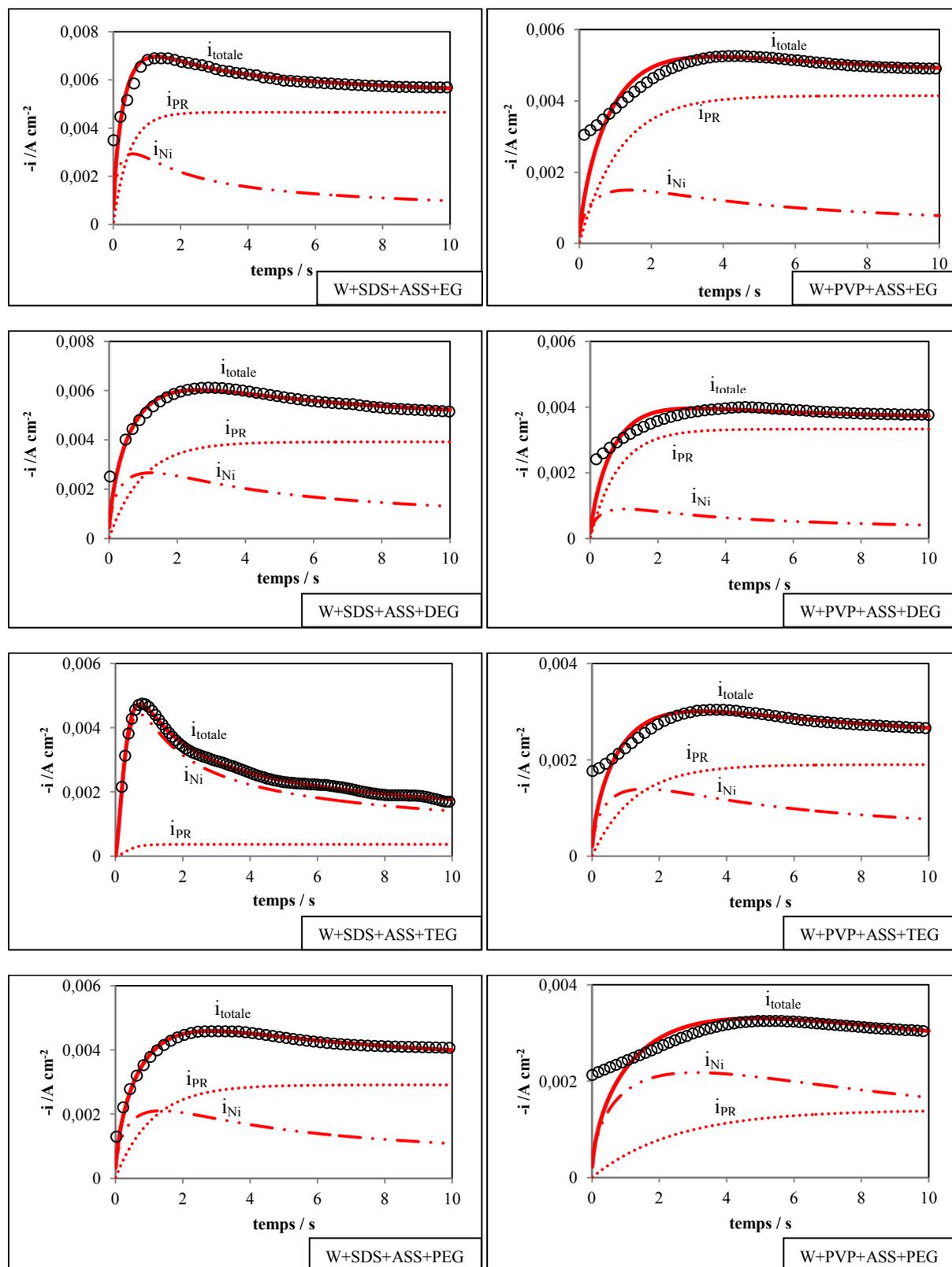


Figure IV.11. Courbes chronoampérométriques expérimentales des bains contenant SDS ou PVP, ASS et les EGs et les courbes théoriques correspondants selon le modèle de Palomar-Pardavé. Courant expérimental total (\circ), courant théorique (—), courbetheorique partielle de réduction de nickel (- - -), courbetheorique partielle de réduction de proton (···)

Les meilleurs fits correspondent aux bains : Watts, W+SDS, W+PVP, W+PVP+ SSA et W+SDS+SSA+TEG dont les courbes théoriques obtenues montrent un très bon accord avec les courbes expérimentales en convergeant vers les mêmes valeurs de courants (les fonctions correspondantes sont représenté en gras dans le tableau IV.2). En résumé, on peut dire qu'avec les bains contenant PVP, on atteint un courant de réduction de nickel maximal et un courant de réduction de proton minimal à partir de bain contenant le bain de base, le mouillant et le brillanteur primaire (Watts+PVP+ASS) ; Par contre pour les bains contenant SDS, on est besoin en plus de brillanteur secondaire (Watts+SDS+ASS+TEG).

A partir des coefficients : P_1^* , P_2 , P_3 et P_4 obtenus par le meilleurs fits, nous pouvons mettre en évidence les courants individuels de processus de nucléation de nickel et le courant de réduction de proton. Par ailleurs la détermination de ces coefficients permet également d'accéder aux paramètres électrochimiques tels que le coefficient de diffusion (D), la densité de site de nucléation (N_0) et la constante de taux de réduction de proton (K_{PR}).

Tableau IV.2. Paramètres cinétiques obtenues à partir des meilleurs fits des chronoampérogrammes expérimentaux avec le modèle de Palomar-Pardavé.

Bains	P_1^* ($A\ cm^{-2}$)	P_2 (s^{-1})	P_3 (s^{-1})	P_4 ($A\ cm^{-2}\ s^{0.5}$)	D ($cm^2\ s^{-1}$)	N_0 (cm^{-2})	K_{PR} ($mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$)
Watts	$9,18 \times 10^{-3}$	14,16	45,67	$1,65 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^{-10}$	$7,16 \times 10^{+10}$	$1,28 \times 10^{-6}$
W+SDS	$7,70 \times 10^{-3}$	2,38	9,43	$3,34 \times 10^{-3}$	$5,56 \times 10^{-10}$	$0,29 \times 10^{+10}$	$1,08 \times 10^{-6}$
W+SDS+ASS+TEG	$3,67 \times 10^{-3}$	3,88	3,84	$4,46 \times 10^{-3}$	$9,93 \times 10^{-10}$	$0,26 \times 10^{+10}$	$0,514 \times 10^{-6}$
W+PVP	$3,90 \times 10^{-3}$	3,89	5,32	$5,55 \times 10^{-3}$	$15,09 \times 10^{-10}$	$0,17 \times 10^{+10}$	$0,546 \times 10^{-6}$
W+PVP+SSA	$1,06 \times 10^{-3}$	3,98	0,15	$12,64 \times 10^{-3}$	$79,71 \times 10^{-10}$	$0,034 \times 10^{+10}$	$0,148 \times 10^{-6}$

Les valeurs du tableau IV.3 indiquent qu'on présence d'additifs la densité de site de nucléation (N_0) et le taux de réduction de proton (k_{PR}) diminuent par contre le coefficient de diffusion (D) augmente avec l'ajout des additifs. L'augmentation du coefficient de diffusion explique en partie l'augmentation du courant de réduction partiel du nickel, alors que la diminution du courant de réduction de proton est essentiellement due à la modification de la constante de vitesse suite à l'adsorption des additifs.

IV.3. Effet des additifs organiques sur les propriétés des dépôts de nickel élaborés à différentes températures

Les propriétés des dépôts de nickel peuvent être affectées par les compositions des bains et la température. Dans cette partie nous exposons l'effet des additifs organiques utilisés

ainsi que la température sur les propriétés électrochimiques et mécaniques des revêtements de nickel élaborés.

IV.3.1. Effet des additifs organiques sur les propriétés électrochimiques

IV.3.1.1. le courant de réduction cathodique (Inhibition)

Nous avons tracés les voltampérogrammes relatifs aux comportements de différents bains utilisés à trois températures différentes : 25, 45 et 60 °C. Ensuite, nous avons pris les valeurs de densités de courants cathodiques enregistrés à (-1200 mV) et nous avons les tracés sur la figure IV.12. Les densités de courant de réduction diminuent en fonction de l'ajout progressif des additifs organiques, ce qui est prévisible vu l'accumulation de l'adsorption des additifs. Nous pouvons également observer que l'inhibition des bains contenant le PVP est relativement élevée que celle des bains contenant le SDS et cela est valable pour les trois températures de travail. La température a affecté faiblement l'inhibition et les plus fortes valeurs d'inhibition sont obtenues en présence des brillantés secondaires à la température 45 °C pour les bains contenant le PVP et 60 °C pour ceux contenant le SDS. Des résultats similaires montrant le même effet des additifs organiques notamment le PEG ont été rapportés dans la littérature [24, 25].

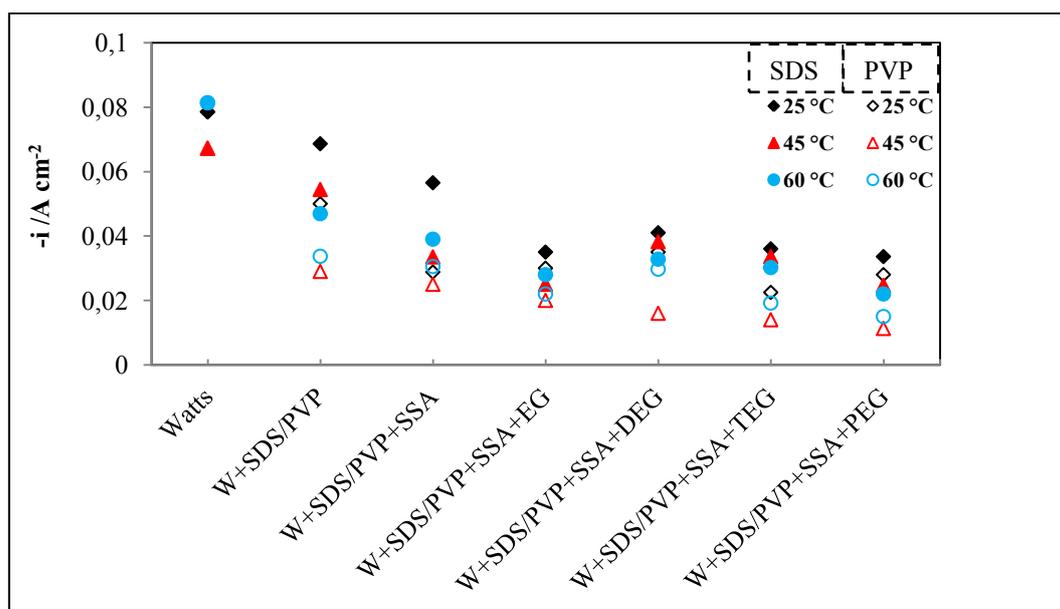


Figure IV.12. Effet des additifs organiques sur la densité de courant de réduction de nickel à trois températures différentes

IV.3.1.2. la résistance à la corrosion

Les tests de corrosion ont été effectués afin de voir si la résistance à la corrosion est affectée par l'ajout des additifs et la température lors de l'élaboration des dépôts. Les mesures électrochimiques de corrosion ont été réalisées sur les dépôts de nickel élaborés à partir de différents bains à trois températures différentes. Avant chaque test, les dépôts ont été immergés dans une solution de NaCl 3% pendant 30 minutes à la température ambiante. Les courbes de polarisation ont été enregistrées en effectuant un balayage linéaire de potentiel de -500 mV à +500 mV à une vitesse de balayage 5 mV s^{-1} . Le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité du courant de corrosion (i_{corr}) sont tirés directement des courbes de polarisation par projection du point d'intersection des droites de Tafel sur les axes de potentiel et de densité du courant respectivement. L'ensemble des résultats est présenté sur la figure IV.13. On remarque que la densité de courant de corrosion diminue avec l'ajout progressif des additifs organiques. Néanmoins on observe avec le bain contenant le brillanteur primaire que la densité de courant de corrosion avait sensiblement augmenté. Etant donné que le brillanteur primaire de formule ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$) présente l'inconvénient d'incorporer du soufre dans les revêtements élaborés, ce dernier peut favoriser la corrosion de type localisé [26]. En ajoutant les brillanteurs secondaires, les densités de courant de corrosion ont diminué et les plus faibles valeurs sont obtenues avec les bains contenant le TEG et le PEG à la température $45 \text{ }^\circ\text{C}$ pour les bains contenant le PVP et 60°C pour ceux contenant le SDS. L'effet de la température semble minimiser en présence de brillanteurs secondaires.

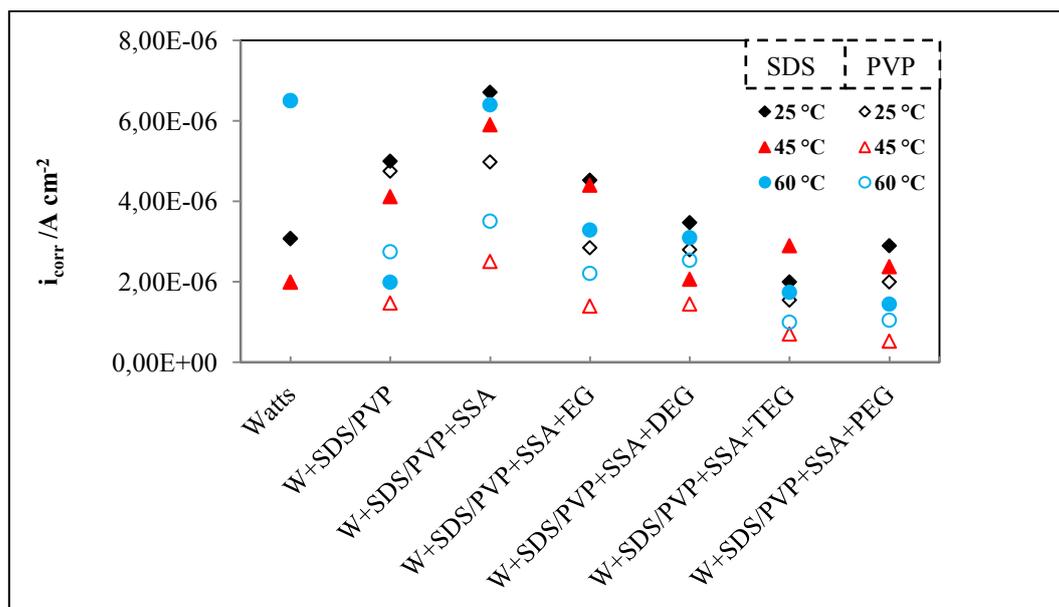


Figure IV.13. Effet des additifs organiques sur la résistance à la corrosion des dépôts de nickel à trois températures différentes

IV.3.2. Effet des additifs organiques sur les propriétés mécaniques

IV.3.2.1. la rugosité

Les valeurs de la rugosité de différents dépôts de nickel obtenus à trois températures différentes en présence des additifs sont rassemblées sur la figure IV.14. Elles indiquent clairement une rugosité plus faible pour les dépôts obtenus en présence des additifs organique par rapport à celle des dépôts élaborés à partir de bain de Watts. Cette évolution a été déjà constatée dans la littérature lors de l'étude de l'influence de deux additifs (citrate et saccharine) sur la morphologie des films minces de l'alliage Co-Cu [27]. Les valeurs de la rugosité des dépôts élaborés en présence des quatre glycols sont très proche quelque soit la température de travail.

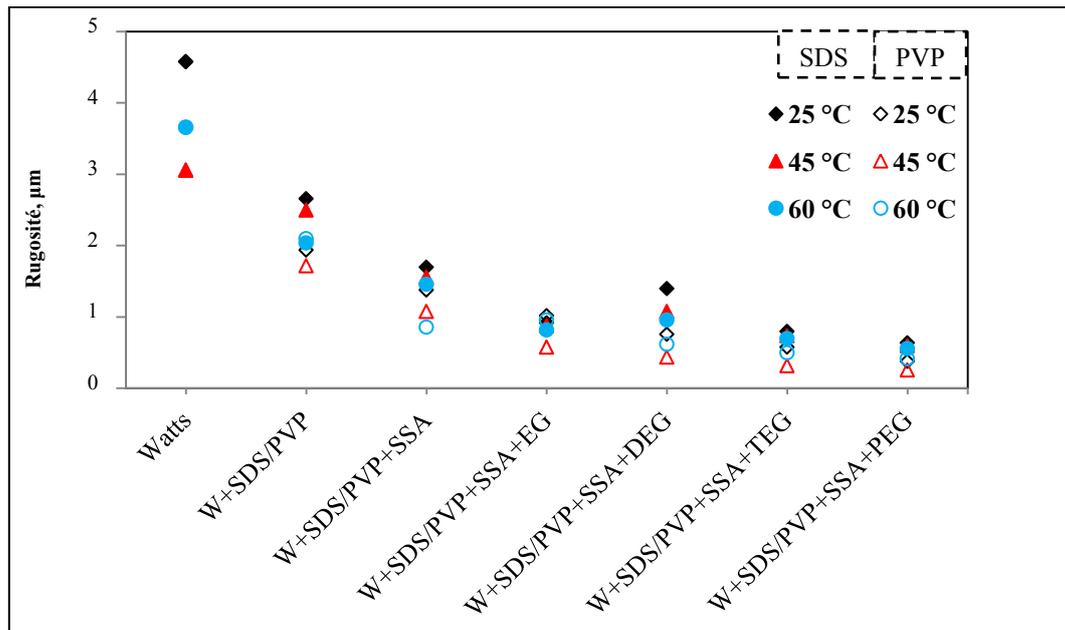


Figure IV.14. Effet des additifs organiques sur la rugosité des dépôts de nickel à trois températures différentes

IV.3.2.2. la microdureté

L'évolution de la microdureté des dépôts de nickel en fonction de la composition des bains et de la température est représentée sur la figure IV.15, les valeurs de la microdureté des dépôts de nickel ne sont pas modifiées de façon significative. Ceci peut être expliqué par l'épaisseur faible des dépôts.

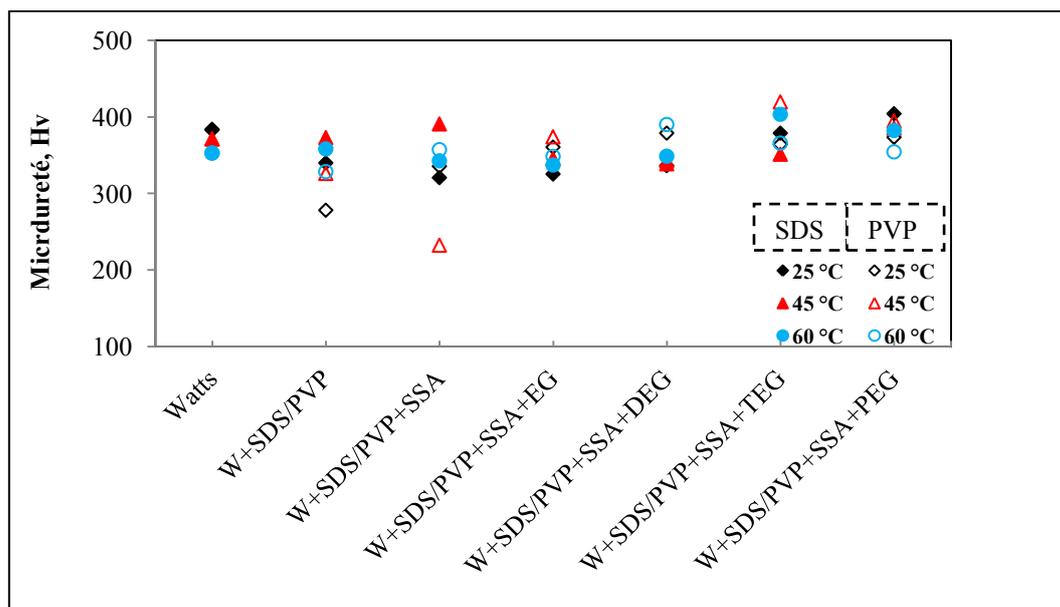


Figure IV.15. Effet des additifs organiques sur la microdureté des dépôts de nickel à trois températures différentes

IV.4. Conclusion

Dans cette partie de thèse, nous avons présenté une étude électrochimique de l'effet des deux types des additifs organiques : les mouillants (SDS et PVP) et les brillanters (ASS et EGs), sur la cinétique, la nucléation et les propriétés électrochimiques et mécaniques des dépôts électrolytiques de nickel sur l'électrode de cuivre.

L'étude cinétique par la voltampérométrie cyclique a montré que les deux mouillants ont un effet inhibiteur sur la réduction de nickel, cependant l'inhibition est plus marquée avec le PVP. D'autre part, l'acide 5-sulfosalicylique et les glycols ont aussi un effet inhibiteur à des potentiels plus négatifs que -1000 mV. L'inhibition la plus forte est observée en présence du PEG. Cet effet a été également confirmé par la chronoampérométrie.

La nucléation et la croissance électrochimique de nickel a été étudiée, pour cela plusieurs modèles théoriques ont été utilisés.

Le modèle de Bewick montre une grande divergence entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques représentatifs de la nucléation bidimensionnel.

L'utilisation du modèle théorique de Scharifker-Hills a révélé que l'électrodéposition de nickel se développe selon une nucléation tridimensionnel instantanée sous contrôle diffusionnel lorsque le bain de Watts est utilisé seul ou additionné avec le SDS. L'ajout de

PVP rapproche la nucléation vers la nucléation 3D progressive en diminuant ainsi la déviation causé par l'évolution d'hydrogène, et lorsque l'acide 5-sulfosalicylique est ajouté, la nucléation est 3D progressive. L'ajout des glycols provoque à nouveau la nucléation 3D instantanée.

Le modèle de Palomar-Pardavé a mis en évidence la contribution de l'hydrogène lors de processus d'électrodéposition de nickel. Il nous a permis de montrer également qu'avec les bains contenant le PVP, on atteint un courant de réduction de nickel maximal lorsque le brillanteur primaire est ajouté, par contre pour les bains contenant le SDS, le courant de réduction de nickel maximal est atteint lorsque le TEG est ajouté.

L'étude de l'effet des additifs sur les propriétés électrochimiques et mécaniques à trois températures différentes a été conduite. Les résultats obtenus montrent qu'il existe une tendance décroissante de la densité de courant de réduction, la densité de courant de corrosion et la rugosité des dépôts électrolytiques en fonction de l'ajout progressif des additifs. Par contre pour la microdureté, les résultats ne sont pas modifiés de façon significative. La température influe sur la résistance à la corrosion et la rugosité des dépôts élaborés à partir de bain de Watts que ceux obtenus avec les bains contenant les additifs.

IV.5. Références bibliographiques

- [1] M.S. Mokhtari, Influence de l'acide borique et de l'anion chlorure sur les premiers stades de l'électrodéposition du cobalt sur platine, thèse de magister, université de sétif (2010).
- [2] A. Sahar, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia, Nucleation, growth, and morphological properties of electrodeposited nickel films from different baths, *Surface Review and Letters* 15 (2008) 717-725.
- [3] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of electrochemical deposition*, John Wiley & Sons Inc, USA (2000).
- [4] W. Plieth, *Electrochemistry for materials science*, Elsevier, Netherlands (2008).
- [5] J.C. Ballesteros, E. Chaînet, P. Ozil, G. Trejo a, Y. Meas, Initial stages of the electrocrystallization of copper from non-cyanide alkaline bath containing glycine, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 645 (2010) 94-102.
- [6] R. Milad, T.Seyed, F.H. Hadi, Davoud, Electrochemical nucleation of palladium on graphene: A kinetic study with an emphasis on hydrogen co-reduction, *Electrochimica Acta* 87 (2013) 381-387.
- [7] G. Darko, P. Batric, Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2901-2912.
- [8] G. Darko, P. Batric, Electrochemical and AFM study of nickel nucleation mechanisms on vitreous carbon from ammonium sulfate solutions, *Electrochimica Acta* 51 (2006)

- 2678-2690.
- [9] R. Ewa, W. Marek, W. Grzegorz, Effect of gluconate addition on the electrodeposition of nickel from acidic baths, *Surface and Coatings Technology* 207 (2012) 375-388.
- [10] I. Djaghout, A.M. Affoune, M.L. Chelaghmia and M. Bendjaballah, Experimental Investigation of Nickel Electrodeposits Brightness in the Presence of Surfactants: Modeling, Optimization and Polarization Studies, *Portugaliae Electrochimica Acta* 33 (2015) 209-222.
- [11] M.K. ASA, S. Sakhwat, Determination of critical micelle concentration (Sms) of sodium dodecyl sulfate (SDS) and the effect of low concentration of pyrene on its Cms using origin software, *Journal of Chemical Society Pakistan* 30 (2008) 186-191.
- [12] U.S. Mohanty, B.C. Tripathy, S.C. Das, P. Singh, V.N. Misra, Effect of sodium lauryl sulphate (SLS) on nickel electrowinning from acidic sulphate solutions, *Hydrometallurgy* 100 (2009) 60-64.
- [13] L. Jing, YANG Qi-hua, Z. ZHANG, Effects of additives on nickel electrowinning from sulfate system, *Transaction of Nonferrous Metals Society of China* 20 (2010) s97-s101.
- [14] Z. Chen, Y. Tang, L. Zhang, L. Luo, Electrodeposited nanoporous ZnO films exhibiting enhanced performance in dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta* 51(2006) 5870-5875.
- [15] V. Vasilache, S. Gutt, G. Gutt, Studies of hardness for the electrodeposited nickel from watts baths with addition of polyvinyl pyrrolidone (PVP), *Revue Roumaine de Chimie* 54 (3) (2009) 243-246.
- [16] R. Winand, Electrocrystallisation: Théorie et applications, *Journal de Physique* IV, 4 (1994) 55-73.
- [17] A. Bewick, H. R. Thirsk, M. Fleischmann, Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel, *Transaction of the Faraday Society*, 58 (497) (1962) 2200-2216.
- [18] B. Scharifker, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochimica acta*, 28 (1983) B79-89.
- [19] M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers reduction of protons during cobalt electrodeposition, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4736-4745.
- [20] Y. Messaoudi, N. Fenineche, A. Guittoum, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia, A study on electrodeposited Co–Mo alloys thin films, *Journal of Materials Science: materials in electronics* 24 (2013) 2962-2969.
- [21] Y. Messaoudi, Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique, thèse de doctorat, université de Ferhat Abbas-Sétif (2014).
- [22] L. Bonou, M. Eyraud, R. Denoyel, Y. Massiani, Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: direct current study supported by non-electrochemical measurements, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 4139-4148.
- [23] H. Xianqiu, C.Yu, Z. Jianqi, Z.Zhao, Z. Jianqing, Electrochemical nucleation and growth of Sn onto double reduction steel substrate from a stannous fluoborate acid

- bath, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 709 (2013) 83-92.
- [24] Y. Run-lan, L. Qing-ming, Q. Guan-zhou, F. Zheng, T. Jian-xi, Inhibition behavior of some new mixed additives upon copper electrowinning, *Transaction of Nonferrous Metal Society of China* 18 (2008) 1280-1284.
- [25] T. Oishi, M. Yaguchi, K. Koyama, M. Tanaka, J.-c. Lee, Effect of additives on monovalent copper electrodeposition in ammoniacal alkaline solutions, *Hydrometallurgy* 133 (2013) 58-63.
- [26] A. Godon, J. Creusa, X. Feaugasa, E. Confortob, L. Pichonc, C. Armandd, C. Savall, Characterization of electrodeposited nickel coatings from sulphamate electrolyte without additive, *Materials Characterization* 62 (2011) 164-173.
- [27] L. Mentar, Effets des Additifs Organiques sur les Propriétés de Films Minces Granulaires de Co-Cu, thèse de doctorat, université de Ferhat Abbas -Sétif 1 (2013).

Conclusion générale

Les revêtements électrolytiques représentent aujourd'hui l'essentiel du marché des traitements et revêtements de surfaces métalliques. Le nickelage électrolytique est le procédé de revêtement métallique le plus répandu. Le bain de Watts est le bain le plus couramment utilisé pour l'obtention de nickel électrolytique. Les propriétés des dépôts de nickel peuvent en outre être améliorées par l'ajout des additifs organiques comme les mouillants, les affineurs, les brillanters, et les nivelants.

Dans une première partie de ce travail, une étude statistique comparative permettant d'analyser l'effet des paramètres d'électrolyse à savoir ; la température, la densité de courant, le pH et la concentration des deux mouillants utilisés (dodécyl sulfate de sodium et polyvinylpyrrolidone) sur la brillance de dépôt électrolytique de nickel. Le plan d'expérience utilisé est le plan factoriel complet à deux niveaux (2^4) : ceci permet de modéliser et d'optimiser la brillance des dépôts électrolytiques. Le modèle de régression linéaire avec interaction a fourni d'excellentes relations entre les facteurs étudiés et la brillance. Basant sur l'outil d'analyse ANOVA, le test de Fisher pour les deux modèles est significatif. Nous notons également que $F\text{-value de } Br_{PVP} > F\text{-value de } Br_{SDS}$: ceci indique que la brillance des dépôts électrolytiques issus de bain contenant le PVP est plus sensible aux variations des facteurs que de ceux issus de bain contenant le SDS. L'analyse effectuée montre aussi que tous les facteurs étudiés sont significatifs, mais le pourcentage de contribution varie d'un facteur à un autre, la contribution de pH dans le cas de PVP est la prédominante (57,42%). Les résultats d'optimisation obtenus montrent que lorsqu'une brillance maximale est exigée, l'addition du SDS constitue une solution avantageuse en termes de coût. Par ailleurs le PVP emporte sur le SDS lorsqu'une brillance maximale n'est pas exigée. Dans ce cas le procédé avec un bain contenant du PVP devient plus économique et non toxique.

Dans une seconde partie de ce travail, nous avons présenté une étude sur les effets des additifs organiques utilisés sur la cinétique, la nucléation et les propriétés électrochimiques et mécaniques des dépôts électrolytiques de nickel sur l'électrode de cuivre. L'étude cinétique par la voltampérométrie cyclique a montré que les deux mouillants SDS et PVP ont un effet inhibiteur sur la réduction de nickel, cependant l'inhibition est plus marquée avec le PVP. D'autre part, l'acide 5-sulfosalicylique et les glycols ont aussi un effet inhibiteur à des potentiels plus négatifs que -1000 mV. L'inhibition la plus forte est observée en présence du PEG. Cet effet a été également confirmé par chronoampérométrie.

L'utilisation du modèle théorique de Bewick et Scharifker-Hills pour l'étude de la nucléation a révélé que l'électrodéposition de nickel se développe selon une nucléation 3D instantanée sous contrôle diffusionnel lorsque le bain de Watts est utilisé seul ou additionné avec le SDS. L'ajout de PVP rapproche la nucléation vers une nucléation 3D progressive en diminuant ainsi la déviation causée par l'évolution d'hydrogène, et lorsque l'acide 5-sulfosalicylique est ajouté, la nucléation est 3D progressive. L'ajout des glycols provoque à nouveau la nucléation instantanée. Le modèle de Palomar-Pardavé a mis en évidence la contribution de l'hydrogène lors de processus d'électrodéposition de nickel. Il nous a montré également qu'on peut atteindre une réduction maximale de nickel avec un dégagement minimal d'hydrogène en présence seulement du brillanteur primaire avec les bains contenant le PVP ; par contre pour les bains contenant le SDS, la présence du TEG est exigée.

L'étude de l'effet des additifs sur les propriétés électrochimiques et mécaniques à trois températures différentes a été conduite. Les résultats obtenus montrent qu'il existe une tendance décroissante de la densité de courant de réduction, la densité de courant de corrosion et la rugosité en fonction de l'ajout progressif des additifs, le TEG et le PEG ont donné les meilleurs résultats. Par contre pour la microdureté, les résultats ne sont pas modifiés de façon significative. L'influence de la température sur la résistance à la corrosion et la rugosité des dépôts élaborés à partir de bain de Watts diminue avec l'ajout des additifs.

Le croisement des résultats de la brillance, de la rugosité et de la résistance à la corrosion donne un avantage pour l'utilisation du polyvinylpyrrolidone en tant que mouillant et le polyéthylène glycol en tant que brillanteur secondaire associé avec l'acide 5-sulfosalicylique en tant que brillanteur primaire pour l'obtention des dépôts de nickel de bonne qualité à partir du bain de Watts.

En perspective, il serait très intéressant de poursuivre cette étude par des caractérisations structurales et morphologiques des dépôts de nickel par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage. L'étude électrochimique peut également être complétée par des mesures *in situ* en utilisant une microbalance à cristal de quartz notamment dans l'étude de dégagement d'hydrogène.

ملخص

الاعمال المقدمة في هذه الاطروحة تهتم بدراسة تأثير المواد المضافة العضوية على خصائص الترسيب الكهرومائي للنikkel المتحصل عليه من حوضاتس.

الإضافات المستعملة هي: مرطبان (دوديسيل سيل فات دو صوديوم و بوليفينيل بيرو ليدون)، ملمع ابتدائي (5 حمض السلفوساليسيليك)، ملمع ثانوي (جلايكول الإثيلين، دي جلايكول الإثيلين، ثلاثي جلايكول الإثيلين والبولي ايثيلين. جلايكول). نتائج الدراسة بواسطة تصميم الفاكورتريال الكلي بينت ان الانحدار الخطي يقدم علاقة قوية بين لمعان رواسب النikkel و العوامل التي شملتها الدراسة لمعان الترسيب الكهرومائي المتحصل عليها من حوض واتس يحوي PVP هي اكثر حساسية لتغيير العوامل المدروسة. اظهر التحليل ايضا ان جميع العوامل المدروسة مساهمة و لكن نسبة المساهمة تختلف من عامل الى اخر.

اظهرتالنتائجالمثلثاناضافة SDS

هو الحال لمفيد من حيث التكلفة عندما تكون درجة اللمعان القصبو بهيا الغرض المطلوب اما عندما تكون درجة اللمعان القصبو بليست الغرض المطلوب فان PVP يتفوق على SDS وفي هذه الحالة يكونا لحوض الذي يحوي PVP اقل تكلفة و غير سام. بينت الدراسة الحركية بواسطة الفولط أمترية الدورية ان كل الاضافات العضوية لهادور مثبت عند الكمون الاكثر سلبية من- (1000 mV و التثبيط الاكثر قوة لوحظ مع PEG و قد أكد هذا بواسطة الكرونو أمبيرو مترية. آلية الانشاء والنمو لترسيب النikkel هي آلية لحظية متبوعة بالانتشار، اضافة PVP بقرب الآلية من الانشاء التدريجي مع تقليل الانحراف الناجم عن تطور الهيدروجين و عند اضافة ASS تصبح آلية الانشاء تدريجية، بينما اضافة EGs يرجع آلية الانشاء الى اللحظية. يعود الانحراف الملاحظ بين المنحنيات التجريبية و النظرية الى تفاعل و تطور الهيدروجين.

نموذج Palomar Pandawé سلط الضوء على مساهمة الهيدروجين في عملية الترسيب و قد بين لنا أن التيار الكهربائي الاقصى لإرجاع النikkel و التيار الكهربائي الادنى لإرجاع الهيدروجين في حمام مائي يحوي PVP والملمع الابتدائي بينما في حمام مائي يحوي SDS لا بد من وجود ملمع ثانوي. كما ان الدراسة التي اجريت على تأثير المواد المضافة على الخصائص الكهروكيميائية و الميكانيكية للنikkel في ثلاث درجات حرارة مختلفة انه هنالك اتجاه تنازلي في التيار الكهرومائي الارجاعي والتيار الكهرومائي للتاكل و خشونة السطح و فقا للمواد المضافة تدريجيا و في المقابل نتائج الصلابة الدقيقة لم تتغير بشكل ملحوظ

الكلمات المفتاحية

ترسيب النikkel خطط التجارب، خطة تجريبية، فولتمترية الدورية، قياسات كرونو امبيرو مترية، إنشاء، نمو خواص كهروكيميائية، خواص ميكانيكية.

Abstract

In this work, we are interested in the effect of organic additives on nickel electrodeposition onto a copper substrate from Watts bath. The additives used are; two surfactants (sodium dodecyl sulfate and polyvinylpyrrolidone), primary brightener (5-sulfosalicylic acid) and secondary brightener (ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol and polyethylene glycol).

The linear regression model with interactions provided excellent relationships between the design factors and the brightness. All studied factors were found significant and the brightness of nickel deposits obtained from bath containing PVP is more sensitive to the changes in the factors levels. Comparison between the two optimization strategies gives advantage to the SDS-containing bath when the maximum of brightness is required. But the bath with PVP wins if an environment-friendly industry is adopted.

The kinetic study by cyclic voltammetry showed that all tested additives have an inhibiting effect on the reduction of nickel ions at negative potential more than (-1000 mV) and the effect is more marked with PEG. This effect was also confirmed by chronoamperometry.

The nucleation mechanism of nickel follows 3D instantaneous nucleation mechanism controlled by diffusion when the Watts bath is used alone or with SDS. The addition of PVP approaches the nucleation mechanism into 3D progressive, thereby decreasing the deviation caused by hydrogen evolution, when 5-sulfosalicylic acid is added, the nucleation becomes 3D progressive. The addition of glycols produces 3D instantaneous nucleation again. Deviation observed between the experimental curves and theoretical one is attributed to the hydrogen co-evolution reaction. The model Palomar-Pardavé highlights the contribution of hydrogen during nickel plating. It has shown that we can achieve a maximum reduction of nickel with minimal evolving of hydrogen in the presence only of the primary brightener from bath containing PVP; against for baths containing SDS, the presence of TEG is required.

The effect of additives on the electrochemical and mechanical properties of nickel at three different temperatures was conducted. The results obtained show that there is a decreasing trend of the cathodic current density, corrosion current density and roughness as function of gradual addition of organic additive, but the results of the microhardness have not change significantly. The temperature affects the corrosion resistance and the roughness of nickel deposits elaborated from Watts bath more than that elaborated from Watts bath containing additives.

Keywords: Nickel, electrodeposition, organic additives, experimental design, cyclic voltammetry, chronoamperometry, nucleation, growth, electrochemical properties, mechanical properties.

Résumé

Les travaux présentés dans cette thèse portent sur l'étude de l'influence de certains additifs organiques de substitution sur les propriétés de dépôt électrolytique de nickel obtenus à partir du bain de Watts. Les additifs utilisés sont deux mouillants (dodécyl sulfate de sodium SDS ou polyvinylpyrrolidone PVP), un brillanteur primaire (acide 5-sulfosalicylique) et des brillanteurs secondaires (éthylène glycol, diéthylène glycol, triéthylène glycol et polyéthylène glycol).

Nous avons cherché la corrélation entre la brillance des dépôts électrolytiques de nickel et les paramètres d'électrolyse à travers un plan factoriel complet. Les résultats de l'investigation montrent que la régression linéaire avec interaction présente une forte corrélation entre la brillance et les facteurs étudiés. La brillance des dépôts électrolytiques issus du bain contenant le PVP est plus sensible aux variations des facteurs que celle issue du bain contenant le SDS. L'analyse effectuée montre aussi que tous les facteurs étudiés sont significatifs, mais le pourcentage de contribution varie d'un facteur à un autre. Les résultats d'optimisation obtenus montrent que lorsqu'une brillance maximale est exigée, l'addition du SDS constitue une solution avantageuse en termes de coût. Par ailleurs le PVP emporte sur le SDS lorsqu'une brillance maximale n'est pas exigée. Dans ce cas le procédé avec un bain contenant du PVP devient plus économique et non toxique.

L'étude cinétique par voltampérométrie cyclique a montré que tous les additifs organiques ont un effet inhibiteur à des potentiels plus négatifs que -1000 mV. L'inhibition la plus forte est observée en présence du PEG. Cet effet a été également confirmé par chronoampérométrie.

L'étude de la nucléation et la croissance des germes de nickel a révélé que le mécanisme de germination est gouverné par une nucléation 3D instantanée sous contrôle diffusionnel lorsque le bain de Watts est utilisé seul ou additionné avec le SDS. L'ajout de PVP rapproche la nucléation vers le type 3D progressive en diminuant ainsi la déviation causée par le dégagement simultané d'hydrogène, et lorsque l'acide 5-sulfosalicylique est ajouté, la nucléation devient 3D progressive. L'ajout des glycols provoque à nouveau la nucléation 3D instantanée. Les déviations observées entre les courbes expérimentales et théoriques sont attribuées à la réaction de coévolution de l'hydrogène. Le modèle de Palomar-Pardavé a mis en évidence la contribution de l'hydrogène lors du processus d'électrodéposition de nickel. Il nous a montré également qu'on peut atteindre une réduction maximale de nickel avec un dégagement minimal d'hydrogène en présence seulement du brillanteur primaire avec les bains contenant le PVP, par contre pour les bains contenant le SDS, la présence du TEG est exigée.

L'étude de l'effet des additifs sur les propriétés électrochimiques et mécaniques de nickel à trois températures différentes a été conduite. Les résultats obtenus montrent qu'il existe une tendance décroissante de la densité de courant de réduction, de la densité de courant de corrosion et de la rugosité en fonction de l'ajout progressif des additifs. Par contre pour la microdureté, les résultats ne sont pas modifiés de façon significative. L'influence de la température sur la résistance à la corrosion et la rugosité des dépôts élaborés à partir de bain de Watts diminue avec l'ajout des additifs.

Mots clés : Nickel, électrodéposition, additifs organiques, plan d'expériences, voltampérométrie cyclique, chronoampérométrie, nucléation, croissance, propriétés électrochimiques, propriétés mécaniques.