

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 08 mai 1945 Guelma

Faculté des sciences et de l'ingénierie

Département de génie des procédés

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Etude de mécanisme d'action des brillanteurs sur le dépôt électrolytique de nickel

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des matériaux

Année 2010

Par

Mme : DJAGHOUT Ilhem

Devant le Jury :

R. MERDES

Professeur, Univ. 08 Mai 1945, Guelma

Président

A. M. AFFOUNE

Professeur, Univ. 08 Mai 1945, Guelma

Rapporteur

A. SMARA

Professeur, Université d'Annaba

Examineur

H. AMIRA

M. C, Univ. 08 Mai 1945, Guelma

Examineur

A. NEMAMCHA

M. C, Univ. 08 Mai 1945, Guelma

Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire d'Analyse Industrielles et Génie des matériaux de l'université du 08 Mai 1945- Guelma.

J'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de mémoire, Monsieur le professeur **Abed Mohamed AFFOUNE**, pour l'aide compétente qu'il m'a apportée, pour sa patience et son encouragement. Son œil critique m'a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury.

J'adresse à Monsieur le Professeur **MERDES Rachid** qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire, je lui exprime mon respect et mes sincères remerciements.

J'exprime également mes sincères remerciements au Docteur **SMARA Abdelaziz**, qu'il trouve l'expression de ma plus vive considération et de ma sincère gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait de juger ce travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au Docteur **NEMAMCHA A. Rafik** d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Je suis très honoré par la présence de Madame **AMIRA Habiba**, Docteur à l'université de Guelma, qui Je lui suis reconnaissante d'avoir bien voulu consacrer son temps pour participer au jury de ma mémoire.

Je voudrais dire un grand merci à mon mari **KSOURI Rabah**, enseignant à l'université de Guelma, 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 mémoire.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements et ma profonde reconnaissance à Madame **NIGRI Soria**, Monsieur **CHELAGHMIA M. Amine** pour tous les efforts déployés pour m'aider durant toute la période de travail.

Enfin, j'exprime de vifs remerciements aux personnes qui me sont proches et qui ont contribué par leur soutien à l'aboutissement de ce travail.

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la formation électrochimique par électrodéposition de dépôt de nickel. Plusieurs composés chimiques (additifs) sont proposés pour l'amélioration de l'aspect des dépôts : dodécyl sulfate de sodium, cétyltriméthyl ammonium bromide, glycérol, formaldéhyde, benzaldéhyde, polyéthylène glycol, 1,4butyne-diol et 3picollinePIC.

L'examen des dépôts a montré clairement que l'ajout du mouillant est nécessaire pour la disparition des piqûres, tandis que l'ajout de l'ensemble : mouillant + brillanteur primaire + brillanteur secondaire est également indispensable pour avoir une brillance maximale lorsque les paramètres opératoires sont fixés à : $i=4 \text{ A/dm}^{-2}$, $T=58^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4$ et $t=2 \text{ min}$. Le classement du degré de brillance des différents additifs prend l'ordre suivant :

FA > PEG > BA > BUD > PIC

La voltampérométrie a montré que tous les brillanteurs exercent un effet inhibiteur sur la réduction des ions de nickel. L'inhibition des brillanteurs secondaire est plus importante que celle de brillanteur primaire. L'augmentation de la température permet d'accroître la densité de courant de réduction et conduit à la diminution de la surtension de nickel ce qui traduit par une certaine séparation entre la réduction de nickel et d'hydrogène.

Les courbes de polarisation ainsi que les droites de Tafel des dépôts brillants montrent que la présence de polyéthylène glycol dans le bain fait diminuer la densité de courant de corrosion, et par conséquent la vitesse de corrosion. En comparant l'évolution de la brillance et de la densité de courant pour les dépôts avec et sans brillanteurs, on peut dire que le PEG combine les meilleurs résultats de brillance et de protection contre la corrosion.

Le taux de recouvrement de formaldéhyde est supérieur à celui obtenu avec le polyéthylène glycol dans tout le domaine de concentration et en particulier dans le domaine de concentration avec qui on a trouvé une brillance maximale pour le Formaldéhyde. Ceci montre que la bonne brillance obtenue avec FA est due en partie au taux de recouvrement élevé.

La morphologie des dépôts a été caractérisée par la microscopie électronique à balayage. Les dépôts réalisés en présence de brillanteurs présentent une meilleure compacité caractérisée par des tailles de grains plus faibles. Ces résultats montrent clairement l'intérêt de l'ajout des brillanteurs sur la qualité des dépôts électrolytiques.

Mots clés : Electrodéposition, nickelage électrolytique, additifs organiques, voltampérométrie, corrosion, adsorption.

Abstract

In this work, we realized a nickel electroplating deposits after proposing new additives improving the appearance of deposits, the used additives are: dodécyl sulfate de sodium, Cetyltrimethyl ammonium bromid, Formaldehyde, Banzaldehyde, Polyethylene Glycol, 1,4 Butyne-dio and 3 Picoline PIC.

Examination of the deposits showed clearly that the addition of wetting agent is necessary for the disappearance of the pitting, further adding: pitting agent, primary and secondary brightener together is also essential for maximum brilliance, them operating parameters are set: $i=4 \text{ A/dm}^{-2}$, $T=58^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4$, $t=2\text{min}$. Then we classify the degree of brightening of different additives which in order: $\text{FA} > \text{PEG} > \text{BA} > 1,4\text{BUD} > \text{PIC}$.

Information from voltammetry technique showed that all additives have an inhibiting effect on the nickel reduction process. The inhibiting of secondary brightener is more than primary one. The increase in temperature can increase the current density reduction and lead to the reduction of nickel overpotential which results in some separation between the reduction of nickel and hydrogen.

The plot of polarisation curve and Tafel slope of bright deposits indicate that the presence of polyethylene glycol in the bath reduced the corrosion current density and hence the corrosion rate. By comparing the evolution of the brightness and current density for deposition with and without brighteners, we can say that PEG result combines the best shine and protection against corrosion.

The recovery rate of formaldehyde is higher than that obtained with polyethylene glycol in the whole area of concentration, particularly in the area of concentration with which we found a maximum brightness for Formaldehyde. This shows the correct brightness obtained with FA is due in part to the hight recovery rate.

The morphology of the deposits was characterized by scanning electron microscopy. Deposits made in the presence of brighteners are better compactness characterized by grain sizes smaller. These results clearly show the benefit of the addition of brighteners on the quality of electroplating.

Keywords: Electrodeposition Nickel electroplating, organic additives, voltammetry, corrosion, adsorption.

ملخص

في إطار هذا العمل قمنا بانجاز رواسب النيكل بتقنية التلبيس الكهربائي، بعدما اقتراحنا إضافات عضوية جديدة تسمح بتحسين مظهر التلبيس . الإضافات المستعملة هي: سيتيل تريميلهر وميد الأمونيوم، لوريل سيلفادسوديوم، كليسيغول، بولي ايثيلان قليقول، فورملدهيد، ينزلدهيد، بيتينديال وبيكولين.

دراسة الرواسب أظهرت أن إضافة المر طب تساعد على إزالة الثقوب ، كما أنه بإضافة الكل معا: مرطب، ملمع ابتدائي وملمع ثانوي،تحصلنا على درجة لمعان قصوى وذلك عندما نتبت العوامل في : ش=4/دم²، PH=4، درجة الحرارة =58°م. بعدها قمنا بتصنيف الإضافات العضوية حسب درجة اللمعان وكانت كالتالي: FA>PEG>BA>BUD>PIC.

المعلومات المستخرجة من الفولتومبيرومترية الحلقية أظهرت أن كل الملمعات تساعد على كبح سرعة تفاعلات إرجاع شارذ النيكل . كبح الملمع الثانوي اكبر من كبح الملمع الأولي زيادة الحرارة يؤدي زيادة شدة تيار الإرجاع و نقص في في فوق كمون النيكل و الذي يظهر في فصل بين إرجاع النيكل ة الهدروجين.

رسم منحنيات الاستقطاب ومستقيمات تافيل بينت أن بولي ايثيلان قليقول ينقص شدة تيار التآكل . و بالتالي سرعة التآكل كما أن مقارنة تدرج اللمعان وشدة تيار التآكل نستطيع أن نقول أن بولي ايثيلان قليقول يجمع بين النتائج الحسنة.

معدل التغطية فورملدهيد اكبر من معدل بولي ايثيلان قليقول في كل مجال التركيز المستخدم خاصة في نقطة التركيز التي تعطي اكبر درجة جرارة لمعان هذا يبين أن لمعان الفورملدهيد يؤتي من معدل تغطيته المرتفع.

تمت معاينة التلبيس بواسطة المجهر الالكتروني . التلبيس المحضر بوجود ملمعات يعطي اكبر درجة ترصيص وأحجام صغيرة للحبوب هذه النتائج تبين أهمية إضافة الملمعات للتلبيس.

الكلمات المفتاحية : التلبيس الكهربائي، النيكل الكهروتحليلي، الإضافات العضوية، الفولتومترية، التآكل، التداخل

Table de matière

Liste des figure

Liste des tableaux

Introduction Générale	1
I.1. DEFINITION DE TRAITEMENT DE SURFACE METALLIQUE	1
I.2. LES TYPES DE TRAITEMENT DE SURFACES METALLIQUES	2
I.2.1. Traitement thermique	2
I.2.1.1. La trempe superficielle	3
I.2.1.2. La galvanisation à chaud	5
I.2.2. Traitement mécanique	5
I.2.2.1. Le gatelage	6
I.2.2.2. Le grenailage de précontrainte	6
I.2.2.3. Le choc laser	8
I.2.3. Traitement thermochimique de diffusion	8
I.2.3.1. La cémentation	9
I.2.3.2. La nitruration	10
I.2.3.3. La carbonituration	11
I.2.4. Revêtements à partir d'une phase gazeuse	12
I.2.4.1. Les modes de dépôt PVD	12
I.2.4.2. Le mode de dépôt CVD	15
I.2.5. Revêtement à partir d'une phase ionique	17
I.2.5.1. Les traitements cathodiques	17
I.2.5.2. Les traitements anodiques	19
I.3. PREPARATION DE SURFACE METALLIQUE AVANT TRAITEMENT	20
I.3.1. Préparation mécanique	20
I.3.1.1. Polissage mécanique	20
I.3.1.2. Polissage mécano-chimique	21
I.3.1.3. Décapage mécanique	21
I.3.2. Préparation électrolytique	21
I.3.2.1. Polissage électrolytique	21

I.3.2.2. Dégraissage électrolytique	22
I.3.3. Préparation chimique	22
I.3.3.1. Polissage chimique	22
I.3.3.2. Dégraissage	22
I.4. TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION	22
I.4.1. Définition	22
I.4.2. Principe d'électrolyse	23
I.4.3. Paramètre d'électrolyse.....	24
I.4.3.1. La nature du dépôt	24
I.4.3.2. La nature de substrat	24
I.4.3.3. La densité de courant.....	25
I.4.3.4. La composition du bain.....	25
I.4.3.5. Agitation du bain	29
I.4.3.6. La température	30
I.4.3.7. La concentration de la solution	30
I.4.3.8. Le pH	30
I.4.4. Loi de faraday	31
I.5. L'ELECTRO CRISTALLISATION	31
I.5.1. Aspects généraux de l'électrocristallisation des métaux.....	31
I.5.2. Aspects thermodynamiques et cinétiques.....	32
I.5.3. Mécanismes de cristallisation des métaux	34
I.6. DISTRIBUTION DE L'ÉPAISSEUR DU DÉPÔT	37
I.6.1. La distribution du courant sur les électrodes et sa conséquence vis à vis de la qualité du dépôt	37
I.6.1.1. Distribution primaire du courant.....	37
I.6.1.2. Distribution secondaire du courant	38
I.6.1.3. Distribution tertiaire du courant	41
I.6.2. Influence de la densité de courant sur la polarisation de concentration	42
II.1. LE NICKELAGE ELECTROLYTIQUE	43
II.1.1. Historique.....	43
II.1.2. Propriété de nickel	43
II.1.3. Mécanisme d'électrodéposition de nickel	44

II.1.4. Bains électrolytique du nickel	48
II.1.5. Domaines d'application	49
II.2. ADDITIFS ORGANIQUES	50
II.2.1. Classification des additifs organiques	50
II.2.1.1. Brillanteurs	51
II.2.1.2. Affineurs.....	51
II.2.1.3. Nivelant	52
II.2.1.4. Tensioactifs	52
II.2.2. Mécanismes d'action des additifs	53
II.2.2.1. Blocage de surface	53
II.2.2.2. Adsorption réactive.....	53
II.2.2.3. Complexation en solution	54
II.2.3. La distribution de métal et l'effet des additifs.....	54
II.2.3.1. Macropouvoir de pénétration.....	54
II.2.3.2. Micropouvoir de pénétration.....	55
II.3. ADDITIFS AJOUTES AU BAIN DE NICKELAGE	59
III.1. MATERIELS ET CONDITIONS OPERATOIRES	63
III.1.1. Electrolytes	63
III.1.2. Cellules de travail	64
III.1.3. Electrodes	66
III.1.3.1. L'électrode de travail	66
III.1.3.2. L'électrode de référence.....	66
III.1.3.3. La contre électrode	67
III.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	68
III.2.1. Electrodéposition	68
III.2.2. Voltampérométrie.....	68
III.2.3. la microscopie électronique à balayage	70
III.2.3.1. Principe de la technique	70
III.2.3.2. Appareillage	71
V.1. ELABORATION DE REVETEMENT DE NICKEL SUR CUIVRE	72
IV.1.1. Electrodéposition de cuivre.....	72
IV.1.2. Electrodéposition de nickel	73

IV.1.2.1. Influence de la densité de courant	74
IV.1.2.2. Influence de l'ajout de mouillant	74
Au vu des résultats précédents, nous avons choisi de travailler avec le dodécyl sulfate de sodium à 0.03g	75
IV.1.2.3. Influence de l'ajout des brillanters	76
IV.2. ETUDE CINETIQUE PAR VOLTAMPEROMETRIE	80
IV.2.1. Comportements de bain de Watts	80
IV.2.2. Comportements de bain de Watts + Mouillant (DDS)	82
IV.2.3. Comportements de bain de Watts + Mouillant + Brillanters	82
IV.2.4. Effet de la température	84
IV.3. TESTS DE CORROSION DES DEPOTS BRILLANTS	84
IV.4. L'ADSORPTION DES ADDITIFS	87
IV.5. CARACTERISATION DE LA SURFACE PAR LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	88
Conclusion Générale	90
Bibliographie	92

Liste des Figures

FIGURE	DESIGNATION	PAGE
Figure I.1	Etapas dans le déroulement de traitement de surface.	02
Figure I.2	Déroulement d'un traitement thermique superficiel et mécanismes physiques intervenants.	03
Figure I.3	La trempe par induction.	05
Figure I.4	Schéma de grenailage de surface fissurée.	08
Figure I.5	Schéma global du déroulement d'un traitement thermo-chimique.	09
Figure I.6	Principe de fonctionnement d'une source d'évaporation par bombardement ionique.	13
Figure I.7	Schéma de principe l'IBAD.	14
Figure I.8	Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation.	15
Figure I.9	Principe d'une installation CV.	16
Figure I.10	Exemple de couche déposée par CVD sur un substrat carbure.	16
Figure I.11	Cellule d'électrolyse.	23
Figure I.12	Principales variables du processus d'électro-cristallisation.	32
Figure I.13	Mode de croissance "Volmer-Weber".	36
Figure I.14	Mode de croissance "Frank-van der Merwe".	36
Figure I.15	Mode de croissance "Stranski-Krastanov".	36

Figure I.16	Cellule électrolytique avec deux électrodes planes et parallèles.	37
Figure I.17	Distribution primaire du courant dans le cas de la figure I.16.	38
Figure I.18	Evolution de la surtension de résistance η_r et celle d'activation η_i avec l'intensité de courant.	39
Figure I.19	Profit cathodique en dents de scie.	39
Figure I.20	Evolution de la surtension de résistance et celle d'activation. avec la densité de courant.	40
Figure I.21	Modèle d'une électrode profilée avec couche de diffusion.	41
Figure II.1	Blocage de la surface par l'action d'un additif.	53
Figure II.2	L'adsorption de l'additif sur la surface.	53
Figure II.3	Cellule de HULL -vue de dessus-.	55
Figure II.4	Placement des électrodes dans la cellule de HARING et BLUM.	55
Figure II.5	Microrugosité de la cathode et accumulation du nivelant sur les micropics.	56
Figure III.1	La cellule utilisée pour l'obtention des dépôts électrolytiques.	64
Figure III.2	Cellule utilisée pour les mesures électrochimiques.	65
Figure III.3	Cellule thermostaté utilisée pour les mesures électrochimiques à température contrôlée.	66
Figure III.4	Schéma de l'électrode de référence (Ag/AgCl).	67
Figure III.5	Dispositif expérimental utilisé pour l'établissement des voltampérogramme.	69

Figure III.6	Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.	71
Figure IV.1	Amélioration de la brillance en fonction de l'ajout des additifs au bain de Watts.	77
Figure IV.2	Dépôt de nickel brillant 1(FA, 150 µl/30ml), 2(PEG, 200 µl/30ml), 3(BA, 0.208 g/30ml), 4(BUD, 0.104 g/30ml), 5(PIC, 150 µl/30ml) à : $i=4 \text{ A/dm}^2$, pH=4, T=58°C, t=2 min,	80
Figure IV.3	Voltampérogramme de l'acide borique sur une électrode de cuivre à différent potentiel d'inversion; $[\text{H}_3\text{BO}_3]=50\text{g/l}$, $V_b=50\text{mV/s}$, T:ambiante.	81
Figure IV.4	Voltampérogramme de bain de Watts tracé sur une électrode de cuivre : $[\text{NiSO}_4]=315 \text{ g/l}$, $[\text{NiCl}_2]=70 \text{ g/l}$, $[\text{H}_3\text{BO}_3]=50 \text{ g/l}$, $V_b=50 \text{ mV/s}$, T: ambiante.	81
Figure IV.5	Influence de l'ajout de mouillant sur l'apparition du pic de l'oxydation de nickel, [mouillant]=1 g/l, $V_b=50 \text{ mV/s}$, T:ambiante.	82
Figure IV.6	Influence de l'ajout des brillanters sur les courbes (E, i) $[\text{FA}]=100 \text{ µl/30ml}$, $[\text{PEG}]=200 \text{ µl/30ml}$, $[\text{PIC}]=150 \text{ µl/30ml}$, $[\text{BA}]=0.208 \text{ mg/30ml}$, $[\text{BUD}]=0.104 \text{ mg/30ml}$, $V_b=50 \text{ mV/s}$, T:ambient.	83
Figure IV.7	Comportement de formaldéhyde à différente température, $V_b=20\text{mv/s}$.	84
Figure IV.8	Courbe de polarisation de bain de Watts, de bain de Watts+ les additifs dans un milieu agressif NaCl 3%.	85
Figure IV.9	Variation de la surface recouverte (θ) avec les concentrations des brillanters.	88
Figure IV.10	Micrographies de la surface des dépôts de nickel obtenu dans le (a): bain de Watts, (b): PEG, (c): FA.	89

Liste des Tableaux

TABLEAU	DESIGNATION	PAGE
Tableau II.1	Différent bain de nickelage.	49
Tableau II.2	La plupart des additifs organiques utilisés en nickelage électrolytique.	60
Tableau IV.1	Influence de la densité de courant sur l'aspect du dépôt (pH=4, T=58°C, t=2min).	74
Tableau IV.2	Effet de l'ajout de mouillant sur l'aspect des dépôts ($i=4 \text{ A/dm}^2$, pH=4, T=58°C, t=2 min).	75
Tableau IV.3	Influence de la variation de concentration des brillanters secondaires ($i=4\text{A/dm}^2$, pH=4, T=58°C, t=2min).	78
Tableau IV.4	Additifs et Conditions optimale de réalisation de dépôt de nickel.	79
Tableau IV.5	Les valeurs expérimental de (E_M , i_{cor}) de bain de Watts, de bain de Watts+ brillanters dans un milieu agressif NaCl 3%.	86
Tableau IV.6	Evolution de la brillance et de la densité de courant de corrosion des dépôts obtenu à partir de : bain de Watts, bain de Watts+ brillanters.	86
Tableau IV.7	Densité de courant d'échange et surface recouverte des additifs de bain de nickelage à différents concentration.	87

Introduction Générale

Les surfaces ont une grande importance technologique et économique, ce qui explique le développement considérable de travaux qui leur ont été consacrés, au point d'avoir donné naissance à tout un secteur d'activité, celui de la « science de revêtements et traitements des surfaces ». Au quelle subit depuis deux ou trois décennies, une mutation technologique importante, provoquée par de nouvelles exigences techniques et/ou réglementaires ou par de récents développements industriels.

L'importance de ce secteur résulte non seulement de ses vastes domaines d'applications, mais aussi de sa pluridisciplinarité, celle-ci fait appel à la plupart des domaines scientifiques et technologiques. En permettant de concevoir et de réaliser des objets nouveaux ou en améliorant la durabilité, la qualité et la fiabilité des produits existants.

La mise au point d'un revêtement anticorrosion présente un intérêt économique et technique. Les coûts et les conséquences engendrés par la corrosion (perte de métaux, protection anticorrosion, maintenance) sont estimés à 3% du produit national brut dans les pays industrialisés. Parmi ces conséquences, on peut citer, par exemple, la destruction prématurée des structures métalliques soumises à l'action corrosive de l'eau et de l'air en atmosphères chlorées ou soufrées.

Les revêtements électrolytiques de surface constituent actuellement un des moyens essentiels pour améliorer les propriétés fonctionnelles des métaux, un dépôt électrolytique consiste à élaborer par voie électrolytique sur une surface conductrice une ou plusieurs couches métalliques, composés d'un ou plusieurs métaux. L'addition de petites quantités d'additifs organiques dans le bain d'électrolyse conduit à des changements plus ou moins importants sur les propriétés du dépôt élaboré.

Le présent mémoire consiste à étudier le traitement de surface par nickelage électrolytique. Notre objectif est d'améliorer la brillance de dépôts. Dans ce contexte nous avons proposé de nouveaux additifs pouvant améliorer leurs brillances ainsi que leurs propriétés anticorrosives.

Le chapitre I et II sont consacrés à des études bibliographiques relatives aux traitements de surface métallique et au nickelage électrolytique.

Dans le chapitre III, nous décrirons les dispositifs expérimentaux et les techniques opératoires utilisées.

L'effet des additifs sur l'aspect du dépôt de nickel ainsi que sur les propriétés anticorrosifs fera l'objet du chapitre IV.

Chapitre I

Traitement des surfaces métalliques

I.1. DEFINITION DE TRAITEMENT DE SURFACE METALLIQUE

On entend par traitements de surface métallique toutes les opérations mécaniques, chimiques, électrochimiques ou physiques qui ont pour conséquence de modifier l'aspect ou la structure de la surface des matériaux, afin de l'adapter à des conditions d'utilisation données.

Le but des traitements de surface est fort variable : ils peuvent tendre à améliorer les propriétés optiques (ou l'aspect esthétique), la résistance à la corrosion sèche ou humide, la tenue de surfaces soudées, la conductivité, les propriétés mécaniques, la résistance au frottement et à l'usure. Le nombre et la disparité des traitements de surface sont pratiquement infinis. Cependant, l'élaboration d'un traitement donné, son comportement dans les conditions d'utilisation, son efficacité, sa durée de vie peuvent être en bonne partie décrits et prévus par la connaissance de quelques principes de base gouvernant les phénomènes fondamentaux que sont la corrosion électrochimique ou la corrosion sèche, la diffusion à l'état solide, la plasticité. C'est en partant de ces notions qu'il est possible d'envisager une étude rationnelle des traitements de surface.

Dans le cadre des exigences économiques et écologiques de l'industrie moderne de galvanisation, il fallait songer à réduire le degré de toxicité des pièces corrodées, usées..., afin de préserver l'environnement. Dans ce contexte beaucoup de chercheurs ont investi dans la possibilité de substituer les surfaces de contact par des matériaux plus résistants, moins toxique et moins coûteux, divers procédés et matériaux d'apport ont été employés pour modifier les surfaces afin d'accroître leur résistance aux agressions extérieures, et de répondre aux fonctions suivantes qui peuvent être combinées :

- Décoration : couleur, réflectivité (brillant, mat).
- Protection contre l'attaque physico-chimique de l'environnement : corrosion, oxydation, dissolution, transpiration, diffusion.
- Gestion de l'interaction physico-chimique avec l'environnement : mouillabilité, biocompatibilité, diffusion, isolation électrique.
- Protection contre les attaques mécaniques de l'environnement : abrasion, érosion, rayage, écaillage.

En effet, tout traitement de surfaces comprend la même séquence d'étape indiquée dans le schéma suivant [1].

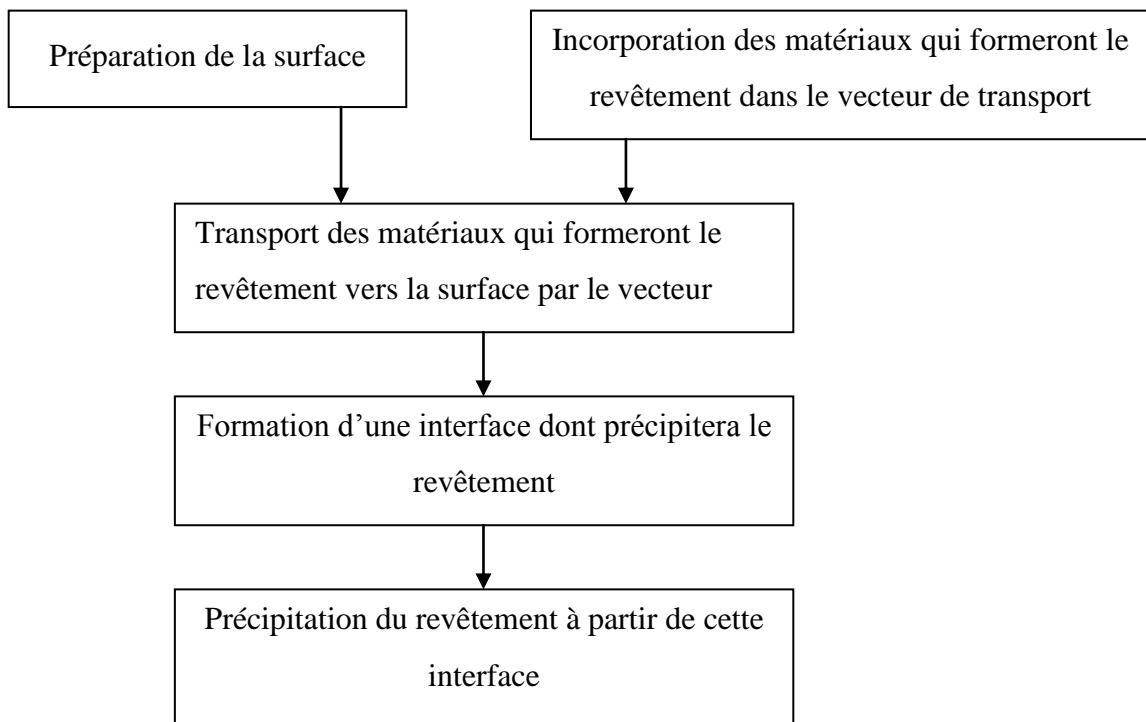


Figure I.1 : Etapes dans le déroulement de traitement de surface [1].

I.2. LES TYPES DE TRAITEMENT DE SURFACES METALLIQUES

On peut classifier les traitements de surface selon différentes catégories : matériaux de substrats, classe de matériaux déposés, phase du matériau employé, utilisation,....etc. Nous avons retenu la classification qui correspond le mieux à l'ingénieur en matériaux. La catégorie choisie est la phase de laquelle le revêtement sera précipité. Elle est distincte de la phase de départ du matériau. Dans la plupart des traitements de surface, on précède par une série de transition de phases que l'on fait subir au matériau que l'on veut déposer sur la pièce. Ce choix permet de lier la structure de dépôt, et donc ces propriétés à la cinétique de la dernière transformation de phase que le revêtement aura subie.

I.2.1. Traitement thermique

Les traitements thermiques des surfaces métalliques consistent à faire subir à un matériau un cycle thermique comprenant un chauffage, un maintien à une ou plusieurs températures, puis un refroidissement à une vitesse déterminée. Ce type de traitement utilise les modifications des propriétés électriques, mécaniques et chimiques des surfaces produites

par des transitions de phase solide solide. Ils sont destinés à modifier les caractéristiques (dureté, résistance à la rupture, aux chocs) des matériaux métalliques et précisément l'acier trempé. La différence par rapport au traitement thermique des pièces complète provient de la limitation de la modification de structure à une zone sous-jacente à la surface. Son étendue peut être variable mais elle ne dépassera jamais quelques millimètres. Les applications les plus importantes sont aujourd'hui la recristallisation des zones superficielles des plaquettes et la formation de couche de composés définis par interdiffusions sur les plaquettes ainsi que la distribution des dopants par une diffusion activée thermiquement suivant une implantation ionique. Le traitement thermique est l'une des méthodes les plus anciennes de traitement de surface probablement déjà mise au point pour les armes coupantes.

La figure I.2 résume le déroulement d'un traitement thermique superficiel

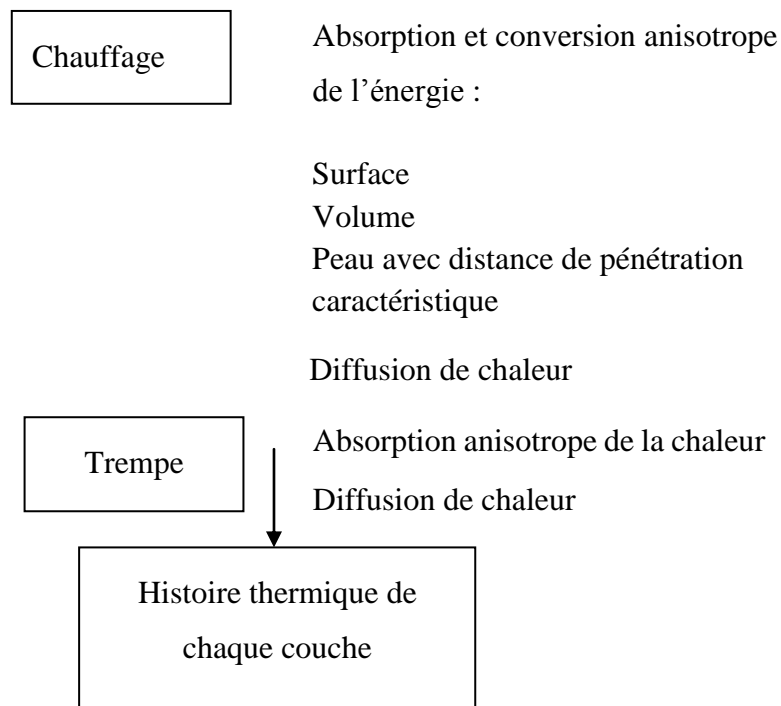


Figure I.2 : Déroulement d'un traitement thermique superficiel et mécanismes physiques intervenants [1].

Les principales techniques industrielles sont :

I.2.1.1. La trempe superficielle

La trempe superficielle est un procédé de traitement thermique permettant de durcir en surface, Il s'agit de chauffer localement à une température suffisante la surface de la pièce à traiter, puis cette dernière est subit à un refroidissement brusque avec un liquide (bain d'huile,

eau, plomb fondu) ou un gaz (azote, air,). Le chauffage est effectué rapidement pour éviter la diffusion thermique au centre de la pièce, tendit que la rapidité du refroidissement apporte une grande dureté tout en conservant un bon allongement et une grande résilience au cœur (le résilience désigne la capacité pour un matériau à résister à la rupture, c'est la contraire a la fragilité).

La trempe superficielle présente les avantages suivants :

- Emploi de matériaux ordinaires à la place de celle de cémentation.
- Pas de déformation de la pièce.
- Trempage en série sur machine d'induction.
- Procédé non polluant.
- Chauffage très localisé, rapide et économique.

Les techniques permettent de chauffer localement la surface des pièces métalliques sont :

La trempe à la flamme

La trempe à la flamme est le plus simple moyen de chauffage, utilisé pour de petites pièces traitées à l'unité au très petite série. Le moyen de chauffage est un brûleur au chalumeau oxyacétylénique.

La trempe par induction

La trempe par induction électromagnétique est le moyen le plus répandu pour obtenir un chauffage uniforme, rapide et de quelques dixièmes à quelques millimètres de profondeur. Dans ce procédé, la pièce à traiter est placé dans une bobine appelée inducteur, cette bobine est parcourue par un courant alternatif générant des courants induits dans la pièce, ces courants circulent généralement à la superficie de la pièce (courants HF), la profondeur chauffée est fonction de la fréquence du courant alternatif -haute fréquence courant en superficie, basse fréquence chauffage en profondeur-. Les courants induits échauffent la pièce à une vitesse très élevée, ce chauffage est suivi d'un refroidissement brusque provoquant un durcissement de la zone chauffée .L'objectif de la trempe après chauffage par courants induits HF (haute fréquence) est d'obtenir une surface dure et résistante à l'usure tout en conservant les caractéristiques du cœur [2].

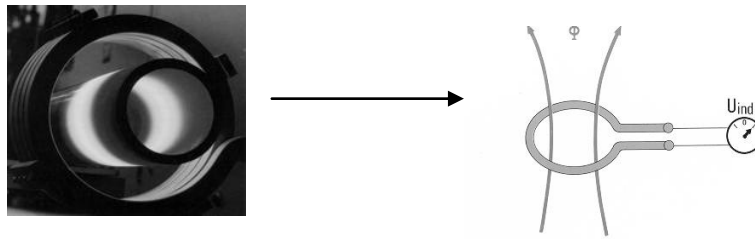


Figure I.3 : la trempe par induction.

I.2.1.2. La galvanisation à chaud

La galvanisation à chaud ou plus exactement la "galvanisation à chaud au trempé", est une technique de l'industrie de la métallurgie qui est utilisée pour renforcer une pièce d'acier à l'aide de zinc. Elle consiste à immerger des pièces en acier dans un bain de zinc en fusion, après l'avoir préalablement préparé, ce procédé offre plus qu'un simple dépôt de zinc, le revêtement est lié à l'acier de base grâce à la réaction métallurgique entre le fer et le zinc. Quand on retire l'acier du bain, il s'est formé à sa surface plusieurs couches d'alliages zinc-fer sur lesquelles le zinc entraîné se solidifie. Ces différentes couches d'alliages plus dures que l'acier de base ont une teneur en zinc de plus en plus élevée au fur et à mesure que l'on se rapproche de la surface du revêtement. Ce procédé donne au revêtement protecteur de l'adhérence, de l'imperméabilité, et de la résistance mécanique.

I.2.2. Traitement mécanique

Les traitements mécaniques de surface sont des procédés qui permettent d'améliorer les performances des matériaux par une action combinée de durcissement superficiel, de modification structurale et d'introduction de contraintes résiduelles de compression grâce à une déformation plastique hétérogène à la surface des composants mécaniques. Les traitements les plus utilisés sont le grenailage de précontrainte, le gatelage, le martelage, le choc laser, la génération de nanostructures par des déformations plastiques aléatoires introduites à la surface des matériaux. Le principe de base est la mise en application d'une pression à la surface d'un matériau pour provoquer une déformation plastique soit par un outil de forme comme pour le grenailage ou le gatelage, soit par une onde de choc comme pour le traitement par choc laser. Cette déformation plastique n'est pas homogène sur la profondeur de la pièce à partir de la surface traitée. Ce type de traitements génère des contraintes résiduelles de compression qui sont souvent favorables pour la résistance à la fatigue et à la corrosion. Suite à des déformations plastiques, le matériau peut se durcir grâce à un écrouissage superficiel et/ou peut réduire la taille de grain ou générer une transformation de

phase. Ces changements structuraux sont aussi favorables dans une majorité de cas vis-à-vis des sollicitations mécaniques comme la fatigue, l'usure et le frottement. Si la dureté et la taille des grains sont des paramètres bien connus des mécaniciens et des métallurgistes et communs par rapport aux autres traitements de surface, l'introduction des contraintes résiduelles de compression constitue une particularité. L'autre caractéristique particulière de ces traitements de surface est la géométrie, En effet après le traitement, la géométrie locale des pièces sont souvent modifiés par rapport à l'état initial. Dans le cas du grenailage et du martelage, une détérioration de l'état de surface est fréquemment observée. En revanche, les traitements par gatelage et par choc laser peuvent engendrer une amélioration ou une conservation de l'état de surface si les conditions optimales de traitement sont appliquées [3].

Les principales techniques industrielles sont :

I.2.2.1. Le gatelage

Le gatelage est une opération simple de traitement de surface mécanique, consiste à faire rouler sous forte charge, un galet lisse, La pièce est usinée en laissant une surépaisseur par rapport à la cote nominale et les galets sont maintenus par une cage, ils sont coniques et inclinés pour permettre un réglage en diamètre. Le gatelage peut aussi être effectué par l'intermédiaire d'un diamant synthétique qui vient en contact soit d'un alésage, soit d'une face. Dans ce cas le porte diamant sera monté sur ressort ou sur une barre flexible.

Exemple d'application : le gatelage d'un vilebrequin en fin d'usinage, on réalise un gatelage aux bords des tourillons et des manetons pour réduire le risque de fissuration dans ces zones particulièrement sollicitées. En outre il est utilisé dans différent outillage, boulonnerie automobile, pièces de décolletage, pièces mécaniques, pièces de machines, outils de repérage, serrurerie, décoration, armement

I.2.2.2. Le grenailage de précontrainte

Le grenailage de précontraint est une technique moderne d'écrouissage superficiel des pièces métalliques, largement répandue dans les industries aéronautique et automobile. Elle consiste à projeter à grande vitesse et en continu, des microbilles en acier, en verre ou en céramique sur la surface des pièces à traiter, agissent superficiellement sur une épaisseur de 20 à 100 microns. L'action de micro-martelage de surface du empêche ou retarde considérablement la formation et la propagation des fissures, qui sont initialement engendrées par des contraintes alternées, par des vibrations, par de la friction ou par de la corrosion. Aujourd'hui, les technologies du grenailage de précontrainte s'appliquent à de nombreuses

formes et tailles de composants mécaniques. Les solutions utilisées pour la vitesse et la propagation des billes contre les surfaces à traiter sont multiples : air comprimé en surpression ou dépression, voie liquide ou turbine centrifuge. Quel que soit le procédé d'accélération des particules, l'effet reste le même. Précis et performant, le procédé à air comprimé en tant qu'accélérateur s'impose pour le traitement des pièces techniques de dimensions réduites ou de formes complexes. Cette technologie est largement employée pour le parachèvement des composants de l'automobile (moteurs, boîtes de vitesses) ou de turbines (aubes, pieds d'aubes, arbres et disques). En outre ce traitement superficiel des pièces mécaniques augmente considérablement la durée de vie de certains éléments métalliques soumis à de fortes sollicitations en augmentant notamment [4]:

-la résistance à la fatigue.

-la résistance à la corrosion.

-le coefficient de frottement.

Un centre de grenailage de précontrainte est une machine spéciale à cinq, six, voire dix axes numérisés pilotés par une commande numérique. Cette architecture facilite la programmation et le contrôle fin des trajectoires des buses de projection, qui reste perpendiculaires et à distance constante des surfaces à traiter avec des déplacements compris entre 6 et 20 m/min. De plus, il est important de gérer et de contrôler en temps réel les différents paramètres de la recette afin d'assurer une traçabilité précise de chaque opération. La machine se présente sous la forme d'une grande enceinte fermée où les pièces métalliques, montées sur un plateau tournant, sont soumises localement à la projection localisée à grande vitesse (entre 100 et 250 m/s) de microbilles sphériques en acier, en céramique ou en verre. L'opération est effectuée par un bras à quatre axes (trois translations et une rotation) sur lequel sont montées des buses spéciales de projection du média. Après projection, celui-ci est récupéré par gravité puis triée, calibrée et recyclé en circuit fermé, où il faudra nécessaire de contrôler les facteurs suivants:

- l'efficacité du projectile, (dureté et propreté des billes, granulométrie, forme)
- la vitesse de projection, (choix du procédé)
- l'angle d'attaque, (compris entre 85° et 45°)
- le débit de la grenaille
- le taux de couverture,
- le temps d'exposition

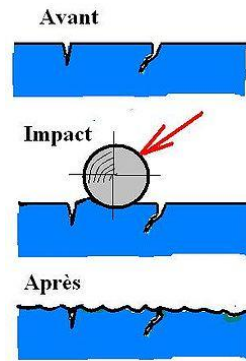


Figure I.4 : schéma de grenailage de surface fissurée

I.2.2.3. Le choc laser

Plus récent, plus propre, nettement plus sophistiqué et plus onéreux, Le choc laser, ou grenailage photonique, est un procédé qui vise à générer des ondes de choc plastifiants dans un matériau afin d'améliorer ses propriétés de surface. Son principe, très efficace mais relativement cher, est réservé quasi exclusivement aux pièces aéronautiques. Dans un milieu confiné, l'onde de choc est obtenue en focalisant sur la surface du matériau une impulsion laser très intense (exprimée en GW/cm^2). La pièce est fixée ou installée sur un plateau tournant, et une fibre optique qui se déplace au bout du poignet d'un robot va délivrer localement une série d'impulsions de quelques nanosecondes avec une énergie d'environ 16 J. Le traitement est susceptible d'induire sur des épaisseurs atteignant plusieurs centaines de micromètres des contraintes résiduelles de compression en surface des matériaux métalliques, aciers, alliages d'aluminium ou de titane. Ce traitement améliore les propriétés de surface en résistance, à la fatigue, à l'usure ou à la corrosion. Par rapport au grenailage de précontrainte classique, l'un des intérêts de cette technique réside dans le fait que les états de surface des pièces sont peu modifiés [4].

I.2.3. Traitement thermochimique de diffusion

Des atomes étrangers, formant des solutions solides (un mélange de corps purs formant un solide homogène), le plus souvent interstitielles, distordent les réseaux cristallins et augmentent la dureté superficielle en créant des contraintes résiduelles de compression, ce qui améliore la résistance à la corrosion et à l'oxydation, on distingue :

- la diffusion de métalloïdes, carbone, azote, soufre, bore, par voie liquide (bains de sels) ou gazeuse et plus récemment, par bombardement ionique. Elle concerne 60000 tonnes de pignonnerie par an dans l'industrie automobile.

- La diffusion des métaux, aluminium, et chrome notamment, améliore la résistance à l'oxydation à haute température.

Les traitements de diffusions se déroulent toujours selon le schéma de la Figure I.5, certaines étapes peuvent être absentes ou négligeable dans certain cas.

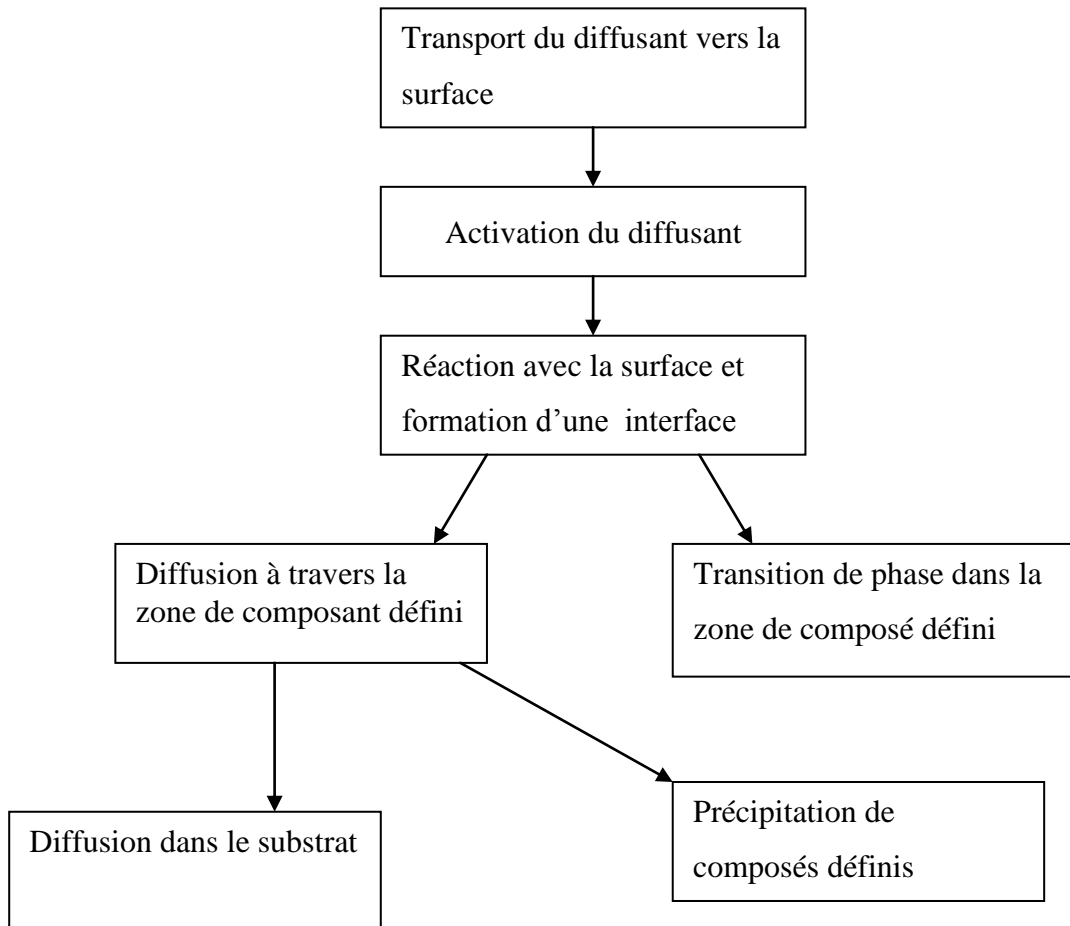


Figure I.5 : Schéma global du déroulement d'un traitement thermo-chimique [1].

Les principales techniques industrielles sont :

I.2.3.1. La cémentation

La cémentation est le plus ancien traitement de diffusion maîtrisé par l'homme, Ce traitement est utilisé pour augmenter la dureté superficielle de pièces en acier doux et demi doux, c'est-à-dire en acier non allié contenant moins de 0,3 % de carbone. Pour cela on augmente la teneur superficielle en carbone (il faut cependant que cet acier contienne des éléments tels que : Cr, Mn, Ni, Mo, B). Cet enrichissement en carbone se fait dans un milieu gazeux, liquide et pâteux, d'où il y a 2 phénomènes simultanés :

- réaction chimique à la surface du métal

- processus de diffusion des zones externes vers le cœur (très rapide)

Elle se réalise à une température comprise généralement entre 900 °C et 930 °C. La durée de traitement dépend de la profondeur désirée (de 0,1 à 3 mm). Le potentiel carbone recherché est communément de 0.85%. Celui-ci est obtenu aujourd'hui par craquage de liquide organique directement avec un mélange d'azote et de méthanol, en craquant le méthanol donnera le CO et le CO₂. Le CO apportera le carbone naissant. Cette phase d'enrichissement est généralement suivie d'une trempe à l'huile ou au polymère. Un nouveau procédé dit de cémentation à basse pression remplace progressivement la cémentation atmosphérique. Autrefois, on pratiquait la cémentation solide. On utilisait à cet effet soit des poudres, mais l'action était inégale et laissait des plages douces, soit des grains de 6 à 8 mm de grosseur qui offraient un meilleur passage aux gaz et donnaient une meilleure conductivité thermique. Le ciment de Caron était très utilisé (60 parties de charbon de bois et 40 parties de carbonate de calcium). En plus d'une dureté superficielle élevée (58 à 63 HRC selon la température du revenu), la cémentation apporte une résistance à l'usure et une tenue à la fatigue [5].

I.2.3.2. La nitruration

La nitruration fut découverte en 1923 par un technicien de la firme Krupp qui, ayant chauffé un acier dans une atmosphère d'ammoniac, observa une dureté superficielle anormalement élevée, ce procédé consiste à plonger des pièces usinées dans un milieu susceptible de céder de l'azote en surface, à une température comprise entre 300 et 580 °C dont l'azote peut diffuser de la surface vers le cœur de la pièce. Une fois le traitement effectué on peut observer deux couches :

- La couche de combinaison, en surface, d'une épaisseur approximative de 20 µm, elle est composée de nitrures de fer (Fe₃N et/ou Fe₄N).
- La couche de diffusion plus épaisse (100 à 1000 µm), si le métal contient des éléments d'alliage, il se forme des précipités de nitrures finement dispersés dans la zone de diffusion. Ces précipitations conduisent à un durcissement important, les niveaux de dureté obtenus sont compris entre 400 et 1300 HV. La couche de diffusion est donc plus dure que la couche de combinaison [6].

La nitruration peut se faire de trois manières :

- par réaction chimique avec un bain de sels fondus, vers 570 °C : les sels sont des cyanures, ce qui impose de parfaitement maîtriser le procédé pour ne pas causer de problème de santé aux travailleurs et pour l'environnement.

- par réaction chimique avec un gaz, vers 500 °C, le gaz est de l'ammoniac NH₃, dans le cas d'un inox, il faut dépassiver, c'est-à-dire éliminer la couche d'oxyde de chrome qui s'oppose à la réaction.
- par implantation ionique (bombardement ionique) : cela consiste à provoquer des arcs électriques dans une atmosphère de diazote N₂ et ammoniac ; les ions d'azote sont implantés dans l'acier ; cette méthode nécessite un investissement plus important, mais a un impact plus réduit sur l'environnement (économie d'énergie, pas d'effluent toxique), est plus rapide et déforme moins la pièce.

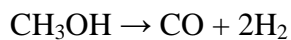
La nitruration est très utilisée pour les pignons, soupapes, axes de pistons, vilebrequins, arbres, pièces fines (balais d'essuie-glace), ...

I.2.3.3. La carbonituration

La carbonituration est un traitement de diffusion, effectué à une température comprise entre 800 et 850°C, dans une atmosphère constituée de carbone et d'ammoniac. Ce procédé de durcissement superficiel permettant au métal d'absorber du carbone et de l'azote dans la pièce à traiter. L'azote étant fortement gammagène, il augmente le coefficient de diffusion du carbone, donc l'opération est un compromis entre la cémentation et la nitruration. Le durcissement provient surtout de la carburation de la couche extérieure de la pièce. Le rôle de l'azote est surtout d'abaisser le point de transformation.

L'atmosphère utilisée est composée de méthanol (CH₃OH), d'air de propane (C₃H₈) et d'ammoniac (NH₃). Le tout étant directement injecté dans le four. L'enrichissement du carbone se fait par les composés suivants :

Le méthanol se dissocie en monoxyde de carbone et d'hydrogène selon la réaction :



- Le CO ainsi formé se dissocie à son tour en carbone monoatomique et dioxyde de carbone selon l'équilibre : $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$
- Le propane employé pour la régulation du potentiel carbone, fournit également du carbone lors de sa dissociation.
- L'insertion de carbone augmente la dureté et favorise l'insertion et la diffusion de l'azote. Tandis que l'introduction d'ammoniac à un débit de 2 à 5% par rapport au débit de Méthanol gazeux dans le four a pour effet d'apporter l'azote par dissociation selon la réaction $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N} + 3/2 \text{H}_2$, ou il facilite la diffusion du carbone en abaissant les points de transformation de l'acier. Le cœur étant plus fragile et la

partie superficielle très dure, la pièce possède une combinaison de propriétés telles que :

- ❖ résistance au frottement.
- ❖ résistance à l'usure.
- ❖ résistance à la fatigue.
- ❖ résistance à la ténacité.

I.2.4. Revêtements à partir d'une phase gazeuse

Le revêtement à partir d'une phase gazeuse fut découverte en 1930, a été développé industriellement qu' à partir de 1950, la phase vapeur est la méthode de choix pour le dépôt de revêtements réfractaires, on distingue deux méthodes de déposition à partir de la phase vapeur : le dépôt de vapeur par voie physique (PVD) et le dépôt de vapeur par voie chimique (CVD), le développement d'un nombre grandissant de procédés, qui combinent le PVD et le CVD, fait disparaître cette distinction. Le traitement de surfaces en phase vapeur désigne généralement tous les procédés dans lesquels la pièce métallique dont on cherche à améliorer les propriétés superficielles est immergée dans un gaz, froid ou chaud, statique ou dynamique, à la pression atmosphérique ou sous pression réduite, la différence entre le PVD et le CVD s'exprime au niveau de chauffage du matériau [7].

I.2.4.1. Les modes de dépôt PVD

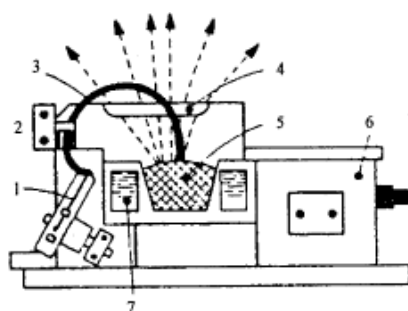
I.2.4.1.1 Les techniques PVD de dépôt par évaporation sous vide

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est-à-dire que leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. Les principales techniques sont

► Evaporation par bombardement d'électrons

Le matériau à évaporer est placé dans un creuset en cuivre refroidi par eau et bombardé par un faisceau d'électrons de 1 à 10 keV (Figure I.6). Les sources d'évaporation par bombardement électronique les plus couramment utilisées comportent : un filament en tungstène chauffé à haute température (de 2500°C à 2800 °C) et qui de ce fait, émet des électrons. Ces électrons sont accélérés par un champ électrique de quelques kV/cm, créé par une anode placée devant et percée d'un trou pour laisser échapper le faisceau d'électrons. La déflexion du faisceau est

contrôlée grâce à des bobines magnétiques qui permettent un balayage de toute la surface du creuset.



- 1- Filament
- 2- Aimant
- 3- Faisceau d'électron
- 4- Pole magnétique
- 5- Matériau à évaporer
- 6- Electro-aimant
- 7- Circuit de refroidissement du creuset

Figure I.6 : principe de fonctionnement d'une source d'évaporation par bombardement ionique

► Evaporation assistée par faisceau d'ions (I.B.A.D)

L'évaporation assistée par faisceau d'ions (Ion Beam Assisted Deposition – Figure I.7) est un système relativement récent, conçu pour pallier la qualité souvent médiocre des dépôts (mauvais vieillissement, compacité médiocre...) obtenus par simple évaporation. L'évaporation assistée par faisceau d'ions met en jeu deux éléments principaux : une source d'ions et un évaporateur. La technique de dépôt par IBAD s'effectue sous un vide de 10^{-5} à 10^{-6} Pa. Elle consiste à évaporer le matériau présent dans le creuset à l'intérieur. En même temps, le film en cours de croissance est bombardé par le faisceau d'ions énergétiques issu d'une source plasma.

L'énergie apportée par les ions est transférée aux atomes issus de l'évaporation et qui s'adsorbent à la surface de la couche. En fonction de la nature des atomes évaporés et des ions plasma du bombardement, des réactions chimiques peuvent être observées donnant naissance à des composés définis. L'avantage de cette technique est que le dépôt peut s'effectuer à température ambiante ou à toute température si l'on inclut un dispositif de chauffage ou de refroidissement de l'échantillon. Cette technique permet donc de synthétiser une multitude de matériaux; des structures multicouches peuvent être obtenues par évaporation simultanée et localisée de plusieurs matériaux et par mouvement du substrat. Il n'y a pas de plasma en contact avec la couche en croissance, d'où une pollution minimale

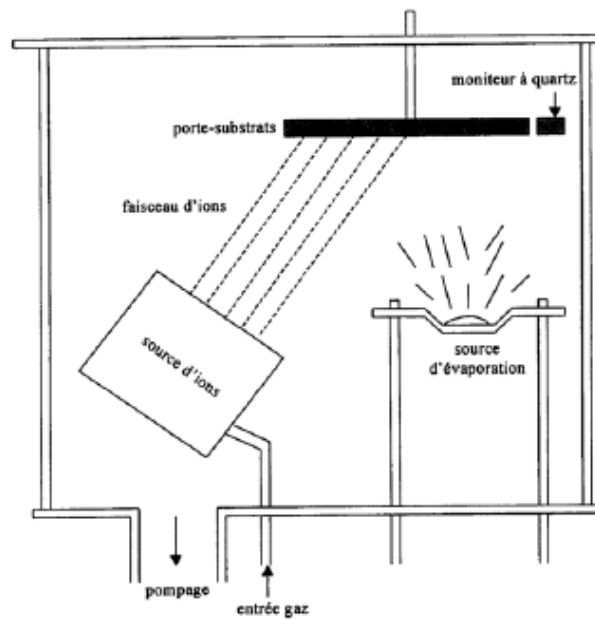


Figure I.7 : schéma de principe l'IBAD

Il existe encore d'autres modes d'évaporation qui sont moins sophistiqués comme : l'évaporation par effet joule (résistance) et l'évaporation par induction.

I.2.4.1.2. Les techniques PVD de dépôt par pulvérisation cathodique sous vide

Cette technique consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions argon. En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome du solide bombardé (Figure I.8).

L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de moment des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes.

Les paramètres gouvernant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- ◆ Les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte
- ◆ La composition des gaz résiduels.
- ◆ La puissance appliquée sur la cible.
- ◆ La tension de polarisation du porte-substrats.
- ◆ La densité de courant.
- ◆ La géométrie de l'ensemble.

♦ La présence ou non des champs magnétiques.

Les ions peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions. La caractéristique la plus intéressante du procédé de dépôt par pulvérisation est son universalité. Comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique (transfert d'énergie de l'ion incident vers l'atome de surface au moment de la collision), on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques.

La vitesse de dépôt dépend de nombreux facteurs comme la masse atomique du matériau cible ou celle des ions incidents, ou bien encore de l'énergie de ces mêmes ions.

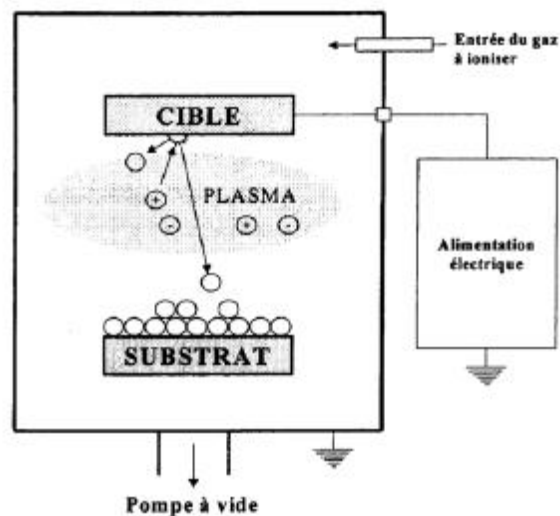


Figure I.8: principe d'une installation de dépôt par pulvérisation

I.2.4.2. Le mode de dépôt CVD

Mis au point vers 1968, le CVD est un procédé fondamentalement différent des procédés précédents puisqu'il est basé sur une série de réactions chimiques dans une enceinte placée à haute température de l'ordre de 950 à 1000 °C. Le dispositif se compose de la façon suivante :

- Un générateur de gaz porteurs, une centrale de régulation des gaz comprenant un mélangeur, des débitmètres volumiques ou massiques, et un système de purification des gaz, forme de tamis moléculaires et d'assécheurs chimiques,
- Une enceinte de dépôt à parois chaudes en acier réfractaire inoxydable.
- Un dispositif de chauffage régulé en plusieurs zones afin d'obtenir un contrôle et une homogénéité parfaite en température dans le réacteur de traitement.
- Un ensemble de distribution des gaz qui permet un écoulement laminaire sur la totalité des surfaces à revêtir.

- Un système de neutralisation des gaz corrosifs, ces produits pour la plupart chlorés sont issus des réactions chimiques. Ces gaz polluants sont piégés par des absorbants se trouvant à la sortie de l'installation.

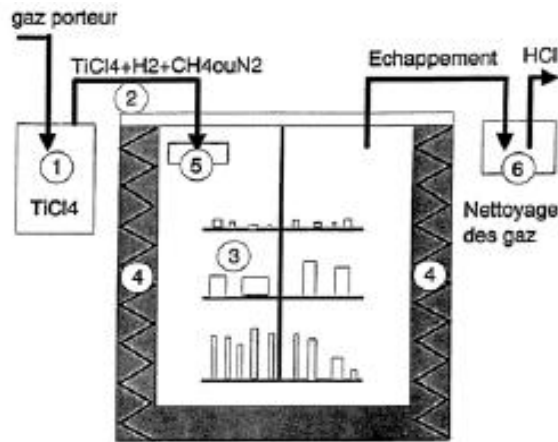


Figure I.9 : principe d'une installation CV

A titre d'exemple les revêtements de la famille des TiC, TiN, Ti(C,N) sont créés par une même famille de gaz, mais en proportion variable : H_2 , $TiCl_4$, CH_4 . Ce procédé permet de réaliser une très grande variété de couches, ainsi que des couches à gradient de composition (passage continu d'une couche de TiC à une couche de Ti(C,N) et enfin une couche de TiN), et des revêtements multicouches en faisant varier dans le temps la composition des gaz (figure: TiC, TiCN, Al_2O_3 , TiN). Le contrôle de la stoechiométrie est très simple comparativement au PVD.

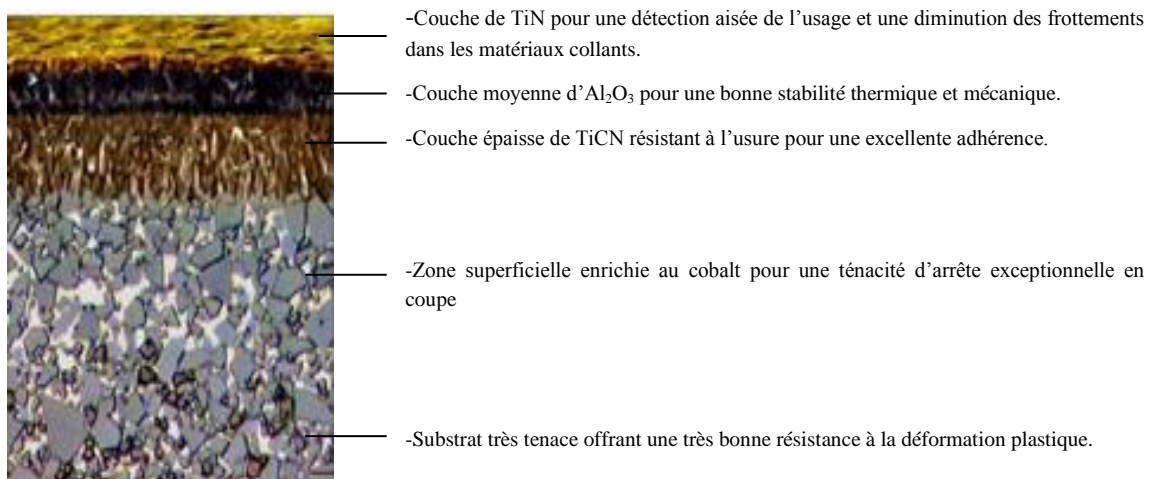


Figure I.10 : Exemple de couche déposée par CVD sur un substrat carbure (Nuance GC4035).

La première couche déposée sur les substrats carbures est souvent du TiC, car il possède une très grande affinité avec le carbure (même nature chimique que les composés du substrat fritté). Ce procédé est extrêmement utilisé pour le dépôt sur des outils en carbure, mais n'est quasiment pas utilisé pour le revêtement d'outils en acier rapide. En effet, les très hautes températures provoquent un revenu de l'acier rapide, ce qui lui fait perdre ses propriétés mécaniques. Les hautes températures sont également dommageables à la fragilité de la couche externe des outils carbures, ainsi qu'à l'adhésion des couches. Ceci est dû à la formation d'un composé externe $Co_xW_yC_z$. Cela est compensé partiellement en dopant la couche externe du substrat en cobalt.

En CVD, on peut obtenir des couches de structures granulaires colonnaires lorsque l'on dépose à haute température, alors que l'on obtiendra des couches granulaires à basse température. La structure colonnaire est plus fragile car elle a tendance à se décohésionner lors du travail aux chocs. On privilégie les structures granulaires plus fiables [7].

I.2.5. Revêtement à partir d'une phase ionique

C'est un procédé de dépôt qui permet l'emploi des ions comme source de dépôt, ce degré de liberté peut être utilisé pour influencer la structure ainsi que les propriétés mécaniques des dépôts dans une réaction électrochimique qui aboutit à la décharge complète d'un ion métallique à la cathode, on observe en générale un dépôt métallique à la surface ; $M^{+n} + ne^- \rightarrow M_{solide}$. Donc le principe de traitement électrolytique est fondé sur l'exploitation d'un matériau de base comme électrode de travail. Il faut donc qu'il soit conducteur et qu'on puisse le polariser [8].

I.2.5.1. Les traitements cathodiques

Sont principalement développés en raison des propriétés d'anticorrosion et fonctionnelles de revêtement. D'une manière générale on les répartit habituellement sous deux formes ; celles de dépôts minces (jusqu'à 25 μ m) et celles des revêtements épais (au delà de 25 μ m et jusqu'à plusieurs centimètres).

I.2.5.1.1. Dépôt mince

Ce type englobe deux modèles de dépôts, les dépôts métalliques qui sont utilisés pour lutter contre la corrosion et les dépôts organiques qui sont utilisés comme base d'accrochage avant la peinture de finition ou dans le cas de la protection anticorrosion comme premier type de dépôt.

a) Dépôt métallique par galvanoplastie

Les dépôts métalliques sont préconisés dans la décoration et la protection anticorrosion et aussi dans le cadre d'application spécifique comme l'élaboration de couche superficielle susceptible d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques superficielles. Les revêtements métalliques sont élaborés à l'aide de procédé d'électrolyse, car les électrodes sont polarisées sous tension ou sous intensité constante, le principe de ce traitement est fondé sur le développement d'une réaction cathodique, il est connu que l'élaboration d'un dépôt à structure fine est favorisée par une forte densité superficielle de germination et par le choix d'un électrolyte à base complexe plutôt que de sel simple, par un travail à froid et par l'utilisation de forte densité de courant.

b) Dépôt organique par électrophorèse

Les dépôts protecteurs à caractère organique sont exploités depuis longtemps sous le nom générique peinture par électrophorèse qui est un mélange de charge minérale (pigment) et de résine organique ((liant) en dispersion dans l'eau. Le rapport pondéral pigment/liant est de l'ordre $\frac{1}{4}$ et le mélange maintenu sous agitation permanente se comporte comme suspension colloïdale pratiquement dépourvu d'électrolyte support.

I.2.5.1.2. Dépôt et revêtement épais

Les principales applications sont développées dans les domaines d'électroformage, d'élaboration de feuillards métallique et d'objets réfractaire et enfin dans l'émaillage électrolytique.

a) Electroformage

Cette opération consiste à plonger dans un bain électrolytique un mandrin qui reçoit ensuite par électrodéposition une couche métallique. Ce dépôt prend pratiquement la forme du mandrin. Le métal déposé, une fois séparé du mandrin, forme la pièce proprement dite. Cette technique permet de produire de façons reproductibles des objets de géométrie plus ou moins complexe avec des cotes supplémentaires sévères.

Le nickel représente 95 % des produits fabriqués par cette voie du fait de la très large gamme des propriétés mécaniques qu'il est possible d'obtenir et de sa grande résistance à la corrosion. Les bains au sulfamate sont employés majoritairement; car le nickel obtenu possède de très faibles contraintes résiduelles de plus, les électrolytes sont stables et faciles à l'emploi, l'application de l'électroformage est très vaste et on le retrouve dans les prothèses et les

composants des microordinateurs, dans les articles décoratifs ainsi que dans les échangeurs de chaleur.

b) Fabrication de feillard par voie électrolytique

L'électronique est l'un des plus forts consommateurs de feillards de cuivre parmi l'ensemble des secteurs industrielle, le principe consiste à réaliser un revêtement d'épaisseur normalisé (30 à 75 μ), puis à assurer son plaquage sur un matériau approprié, l'une des difficultés majeure dans l'élaboration d'un feillard réside dans le choix du matériau cathodique de base, celle-ci doit permettre l'élaboration d'un revêtement d'épaisseur uniforme, sans porosité, ni nodule dépourvu d'adhérence.

c) Emaillage électrolytique

L'émaillage électrolytique est répandu dans l'industrie principalement pour le revêtement protecteur de nombreux articles en électroménager, le principe est très proche de celui des procédés de peinture par électrophorèse. Les produits de base sont de même nature, leur différence ne porte que sur la composition des électrolytes, ceux-ci sont moins concernés en résine (le liant est généralement de type anaphorétique, mais plus chargé en charge minérale diverse (mélange d'oxyde alcalino-terreux)).

I.2.5.2. Les traitements anodiques

Les traitements électrolytiques de caractère anodique se répartissent dans deux familles distinctes, les traitements de dissolution et les traitements de conversion. Dans le premier cas on modifie la forme géométrique du matériau métallique, sans affecter sa composition superficielle et dans le second cas, on cherche au contraire à modifier la composition chimique superficielle sur quelque dizaine de μ m sans affecter la forme de la pièce.

a) Les traitements de dissolution

Ils sont locaux et profonds dans l'usinage électrolytique (plusieurs millimètres). Et superficielle dans les opérations d'ébavurage, de polissage et/ou brillantage électrolytique; le principe consiste en une dissolution anodique du métal à usiner, la pièce est placée en anode et l'outil en cathode. La dissolution s'effectue au fur à mesure de l'avancement de l'outil qui pénètre dans la pièce. La structure géométrique de l'entroude (espace inter électrode) fixe la répartition des lignes de courant et par conséquent la forme et la régularité de l'attaque. D'une manière générale on s'efforce de concentrer les lignes de courant dans la zone à usiner.

b) Le traitement de conversion

Les traitements de conversion électrolytique ont pour but de modifier la nature chimique de l'interface métallique afin de conférer au substrat des propriétés de surface particulière. L'opération consiste à former une couche superficielle insoluble; sans trop affecter les cotes de la pièce d'origine. L'anodisation en est l'exemple type qui permet d'élaborer une couche d'oxyde protecteur. C'est pourquoi les applications du procédé visent non seulement l'anticorrosion, mais généralement la lubrification, la résistance à l'abrasion, ainsi que l'électronique. Le principe de l'anodisation consiste à réaliser la conversion superficielle par polarisation anodique du métal de base immergés dans un électrolyte approprié de préférence une solution aqueuse d'acide minérale (acide sulfurique ou bien acide chromique dans la majorité des cas), qu'il faut nécessairement maintenir à base température. Comme les paragraphes précédents l'ont illustré, les procédés de traitement de surface métallique offrent de loin la plus large variété. Il est dès lors très difficile de faire un choix optimum a priori. L'analyse de la littérature montre qu'il n'existe pas de procédés universels et que tous offrent leurs avantages et leurs inconvénients [8].

I.3. PREPARATION DE SURFACE METALLIQUE AVANT TRAITEMENT

La préparation de surface métallique est destinée principalement à mettre en condition de réception de la nouvelle couche superficielle, à éliminer de la surface tous les corps étranger qui peuvent le recouvrir et aussi de détacher les composés chimiques présents. Les techniques mises en œuvre en préparation de la surface sont : le décapage, dégraissage et le polissage et on peut regrouper ces techniques selon trois catégories : mécanique, électrolytique et chimique [9].

I.3.1. Préparation mécanique

C'est un traitement qui consiste à éliminer des traces au moyen d'abrasifs.

I.3.1.1. Polissage mécanique

Cette opération consiste à obtenir une surface plus lisse et plus brillante en supprimant les fissures et les rugosités par frottement de matériaux sur un abrasif dont la dureté et la grosseur sont en fonction du métal à polir et de degré de finition recherché. Les échantillons massifs peuvent être polis directement en revanche, les échantillons de petites dimensions

sont enrobés dans une résine polymérisable à froid si bien que, la surface au contact du papier abrasif est suffisamment grande pour que la région à polir reste plane pendant le polissage, le polissage confère au métal une surface plus dense avec des impuretés plus au moins fermes (oxyde, graisse, débris métallique) ou une couche perturbée qui gêne la croissance cristalline.

I.3.1.2. Polissage mécano-chimique

Cette forme de polissage est également désignée par les termes de tonnelage, barillage, vibro-abrasion ou polissage en vrac. Son action résulte d'un mouvement de frottement entre les pièces à traiter et les différents éléments d'une charge, l'ensemble baignant dans une solution déterminée de façon à réunir les conditions physico-chimiques nécessaires. Le mouvement entretenu peut être :

- ▶ Un glissement contrôlé dans les tambours.
- ▶ Un va et vient dans des machines à secousses.
- ▶ Une vibration dans des cuves vibrantes

Ces traitements permettent de traiter des pièces de très petites dimensions avec un faible coût.

I.3.1.3. Décapage mécanique

Il est basé sur une projection à grande vitesse de petites billes appelées grenailles sur la pièce à traiter. La nature des endommagements (microfissures) et la rugosité en surface sont modifiées par le diamètre de ces billes, ainsi que par d'autres facteurs comme la dureté, l'énergie cinétique et l'angle d'incidence des billes.

I.3.2. Préparation électrolytique

I.3.2.1. Polissage électrolytique

C'est un processus de dissolution anodique normalement utilisé pour enlever une fine couche à la surface d'un matériau métallique grâce à un ensemble de réactions électrochimiques dans un électrolyte acide approprié pour chaque métal et pour chaque électrolyte utilisé. Le principe consiste à immerger dans l'électrolyte deux électrodes métalliques entre lesquelles un courant électrique est appliqué, l'échantillon dont la surface est à électropolir est placé comme anode, il est introduit et retiré du bain sous tension puis lavé à l'air comprimé sec.

I.3.2.2. Dégraissage électrolytique

Les opérations de dégraissage ont pour but d'éliminer les pellicules d'huile au cours duquel aucune attaque du matériau ne doit se produire, cette opération est indispensable avant tout revêtement électrolytique pour éliminer les différents composés chimiques et on ajoute parfois du cyanure de sodium aux électrolytes de dégraissage afin d'augmenter le pouvoir réducteur de celle-ci. Dans ce type de dégraissage les contre électrodes sont souvent constitués de fer ou d'acier doux [9].

I.3.3. Préparation chimique

Ce traitement regroupe une opération de polissage chimique et un nettoyage qui consiste à éliminer ce qui reste du traitement de polissage, une opération de dégraissage et une autre de décapage.

I.3.3.1. Polissage chimique

Certain bain permettent de polir par simple immersion, les surfaces métalliques présentant déjà un bon état de surface. Leur action dissolvante est plus importante que celle du polissage électrolytique. Les mécanismes sont similaires aux modes électrolytiques, mais plus complexes et les résultats obtenus sont généralement moins bon, toutefois le coût est plus faible. Parmi les bains les plus utilisés pour le polissage du cuivre par exemple, on retrouve le mélange de H_3PO_4 , $CH_3.COOH$ et le HNO_3 .

I.3.3.2. Dégraissage

C'est une opération très importante qui consiste à éliminer les huiles et les graisse de surface des pièces en les dissolvant ou en les transformant. Elle précède toujours un décapage, voire un traitement thermique, cette opération peut être réalisée selon trois voies :

- ▶ Dépressage aux solvants,
- ▶ Dépressage chimique
- ▶ Dépressage en milieu alcalin

I.4. TECHNIQUE D'ELECTRODEPOSITION

I.4.1. Définition

L'électrodéposition est une méthode qui permet d'obtenir des dépôts avec des propriétés spécifique, difficile à obtenir par d'autre méthode, elle consiste à élaborer par voie

électrolytique (principe d'électrolyse) sur une surface conductrice un ou plusieurs dépôts métalliques, les objets sont galvanisés pour empêcher la corrosion, obtenir une surface dur ou une couche de finition attrayante. [10]

I.4.2. Principe d'électrolyse

Dans l'industrie chimique, l'électrolyse est une méthode de séparation d'éléments ou de composés chimique liés utilisant l'électricité.

- La matière a déposé ou a transféré est dissoute dans un solvant approprié, ou fondue de sorte que ses ions constitutifs soient disponible dans la solution.
- Une différence de potentiel électrique est appliquée entre deux électrodes immergées dans cette solution.
- La cathode est le siège d'une réduction et, l'anode le siège d'une oxydation (le potentiel de l'anode étant supérieur ou égale dans une pile court-circuitée à celle de la cathode. On peut dire que l'anode est la borne positive et la cathode la borne négative (C'est l'inverse dans les piles))
- Lors du passage d'un courant électrique continu, les électrodes attirent à elles les ions à charge opposés, mais il est faux de dire que l'électrolyse se résume à l'oxydation des anions à l'anode et à la réduction des cations à la cathode. En effet il est possible d'oxyder des cations à l'anode (par exemple $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3} + e^-$) ou de réduire des anions à la cathode (par exemple hexacyanoferrate (III) donne hexacyanoferrate (II) :

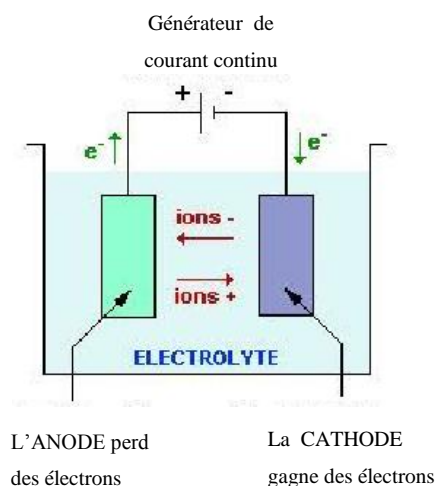
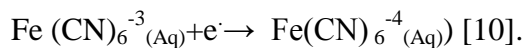


Figure I.11 : cellule d'électrolyse

De même des molécules neutre peuvent réagir aux électrodes (par exemple la para-quinone est réduite en para-dihydro-quinone) cela est possible car le transport des espèces à l'électrode peut se faire par trois mécanismes différents :

- ✚ La migration qui entraîne le déplacement des espèces chimiques chargé (ions) dans le champ électrique au sein de la cellule d'électrolyse.
- ✚ La diffusion concerne toutes les espèces chimiques pour lequel il existe un gradient de concentration.
- ✚ La convection naturelle ou forcée selon que l'agitation de la solution est due à l'agitation thermique ou une agitation mécanique.

I.4.3. Paramètre d'électrolyse

La structure du dépôt est une caractéristique importante car elle conditionne ses propriétés. On parle généralement en terme d'épaisseur, parce que c'est commode, mais il est évident qu'il est unutil d'élaborer des épaisseurs importantes, bien que ce soit sécurisant si la structure est grossière, spongieuse,...etc. Cette structure généralement dépend de plusieurs paramètres : la nature de dépôt, la nature de substrat, la densité de courant, la composition et l'agitation du bain, la température et le pH.

I.4.3.1. La nature du dépôt

Les métaux n'ont pas tous la même disposition à donner des structures compactes, ainsi à partir de sels simple ou frottement dissociés (électrolyte fort), on peut considérer trois groupes :

- Les premiers correspondent aux métaux ayant une tendance marquée à donner des dépôts grossiers : Ag, Pb, Sn.
- Les seconds correspondent aux métaux qui conduisent à une structure grossière, mais compacte : Cu, Zn, Cd.
- Le troisième groupe est celui des métaux qui donnent des dépôts très fines, lisse, semi brillant : Fe, Co, Ni.

I.4.3.2. La nature de substrat

La surface des métaux ayant souvent subit des perturbations importantes, se trouve écrouie, pensionnée 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. 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.4.3.3. La densité de courant

La densité de courant a une influence très marquée sur la structure du dépôt. Plus elle est élevée, plus la structure est fine. Elle est tributaire de la concentration de l'espèce électroactives dans le catholyte, et la concentration de cette dernière dépend de sa diffusion et donc du renouvellement de la température et de l'agitation, mais il existe une limite au-delà de laquelle le dépôt est brûlé, cette limite est atteinte lorsque l'espèce électroductible 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 (le dégagement d' H_2 par exemple). En électrolyse, la densité de courant appliquée est en réalité une densité moyenne et sa distribution le long d'une électrode joue un rôle important, car elle détermine notamment la répartition de l'épaisseur du dépôt métallique à la cathode. Il convient d'étudier cette distribution de courant qui dépend de certains facteurs susceptibles d'agir sur le processus cathodique dont on peut citer : la géométrie du système. La conductivité du bain. La surtension d'activation qui est fonction de la cinétique des réactions électrochimiques. La polarisation déterminée par le phénomène de transport, de diffusion et de convection, éventuellement précédés par des réactions chimiques.

I.4.3.4. La composition du bain

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

I.4.3.4.1. Espèces électroactives

Il existe deux catégories d'espèces électroactives,

A) Espèces électroréductible

Se sont les espèces qui participent à la réaction de transfert de charge à la cathode, c'est-à-dire au niveau de la pièce. Elles sont déterminées par la nature du dépôt à obtenir

$M_1^{n+} + ne^- \rightarrow M_1$. Pour obtenir une structure fine, on est tenu à respecter deux situations :

- utiliser des bains qui aient des concentrations élevés d'ions du métal à déposer, ce qui implique des densités de courant plus élevés, donc des vitesses accrues.

- disposer d'une faible concentration de l'espèce électroréductible dans le catholyte, ce qui favorise une structure fine. L'idéal est ainsi d'avoir peu d'ions électroactifs libres en solution

et de disposer en même temps beaucoup de molécules non dissociées, servant de réservoirs d'ions aptes de compenser l'appauvrissement de ceux-ci, en cours d'électrolyse, par dissociation. Il est possible d'y parvenir grâce à l'utilisation de complexe ou d'anions communs pour les formulations à bases de sel simple. Tendent que l'utilisation des complexes conduits à une réduction dont les proportions très importantes, la qualité d'ions électroactifs libre, les bains de sel simples sont fortement dissociés et contiennent donc beaucoup d'ions électroactifs libres. Pour diminuer leur liberté on ajoute des sels à anion commun, souvent à grande quantité.

B) Espèce électro-oxydable

Se sont les espèces qui participent à la réaction de transfert de charge à l'anode, c'est-à-dire à l'électrode reliée au pôle positif du générateur, on considère deux cas :

- Dans les anodes insolubles, elles participent uniquement au transfert de charge
- Dans les anodes solubles qui s'oxyde et passe à l'état ionique, elles participent au transfert de charge et au transport de masse.

I.4.3.4.2. Espèces non électro-actives

Les espèces non électroactives (anion et cation) existent dans le bain jouent aussi un rôle important lors de l'électrodéposition.

A) Anion

On distingue les anions associés aux cations électroréductible, qui définissent le type de bain, comme les bains des sels minéraux simples et complexes (chlorures Cl^- , sulfates SO_4^{2-} , fluoborates BF_4^-), et comme les bains des sels organiques complexes (alkyls, sulfonates, amines composés $R-NH_2$, gluconates, cyanures...), et les anions que nous appelons étrangères et qui sont incorporés avec les sels.

B) cation

Certains cations présents en solution, ont des effets très faibles, tel que (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) ne sont pas électroréductible, tout au moins en milieu aqueux. D'autres non réductibles peuvent le devenir selon les circonstances.

I.4.3.4.3. Agent d'addition : dans cette catégorie il existe quatre types**A) Sels conducteurs**

Ils ont pour rôle d'élever la conductivité de la solution, donc de minimiser la tension aux bornes, et de ce fait l'échauffement du bain, ils influent également sur le pouvoir de répartition et le pouvoir couvrant du dépôt. La conductivité augmente lorsque les concentrations ioniques sont importantes et lorsque les ions présents ont des mobilités élevées. Pour tous les électrolytes et à certaine concentration la conductivité passe par un optimum puis décroît.

B) 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^+ et 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.

C) Additifs minéraux

Lorsque ces additifs sont constitués de cation électro-actifs, ils codéposent et procurent : une finesse de structure plus grande, un meilleur pouvoir couvrant, l'obtention de teintes particulières.

D) Additifs organiques

Les bains électrolytiques contiennent généralement, outre les espèces métalliques à réduire et les sels minéraux, des additifs constitués de mélange de substances organiques. 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 physiques comme la structure, la dureté, la ductibilité, la brillance,...ect). Donc ce sont des ajoutées pour améliorer les propriétés finales des dépôts ou pour avoir des propriétés nouvelles.

E) l'eau

Le solvant est l'élément essentiel qui domine dans la composition des bains en grande majorité des cas en galvanoplastie. On a plusieurs type d'eau (l'eau : brute, adoucie, déminéralisés, distillée, permutée....)

I.4.3.4.3. Impuretés

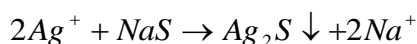
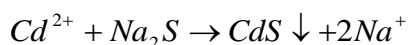
Les derniers constituants que nous pouvant les rencontrer dans le bain de l'électrodéposition sont les impuretés. Si l'installation est neuve ou s'il s'agit d'un changement de type de bain, il est indispensable de procéder à un nettoyage correct et de faire circuler de l'eau, plusieurs fois, si possible vers 40°C. Les différentes catégories d'impuretés sont présentées ci-dessous.

a) Anions

Ils sont responsables de piqûres, stries (traces), chutes de rendement, proviennent généralement de bains en amont, des eaux de rinçages, mais aussi de bains en aval. Ils sont véhiculés par les pièces, les montages, les tonneaux ...

b) Cations

Leur provenance est généralement due aux anodes qui ne sont jamais pures à 100%, à partir des pièces insuffisamment polarisés ou soumises à des effets bipolaires, à des effets de couples avec les montages surtout aux points de contact ou à corrosion de pièce. Pour éviter ce type des impuretés ils existent des traitements d'épuration les plus courants : précipitation, complexages, déplacements, électrolytiques, par résines échangeuses d'ions. Par exemple dans le traitement par précipitation, l'élévation du pH d'une solution permet de précipiter la majeure partie des ions gênants sous forme d'hydroxydes métalliques. Il faut, comme condition essentielle, que les pH de précipitation des impuretés soient inférieures à ceux des ions du dépôt, c'est le cas de fer sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dans un bain de nickelage. Après une oxydation préalable du fer ferreux Fe^{+2} , en fer ferrique Fe^{+3} à l'aide de permanganate ou d'eau oxygéné, on procède à l'élévation du pH au moyen de carbonate. Notant que ce traitement détruit tout ou partie des adjuvants organiques comme les brillanters et les mouillant. Ainsi que l'ajout de sulfure Na_2S , précipite les cations des métaux lourds. Par exemple :



c) Particules solides

Les particules solides proviennent de l'eau d'apport, l'atmosphère (poussière), anode (non ensachées), ou de sels de régénération. Ils sont responsables de rugosité, de nodules, de porosités, préjudiciables à la bonne tenue à la corrosion des dépôts. Pour l'éliminer il faut une filtration efficace, les rajouts, les traitements doivent s'opérer sur des parties aliquotes qui sont ajoutées au bain qu'après dissolution parfaite.

d) Composés organiques

Ce type d'impuretés est responsable de taches, piqûres, inadhérence, absence de dépôt. Le principal traitement est celui au charbon actif. Un charbon actif est un charbon qui a subi un traitement d'activation qui lui confère une très grande porosité et par suite un pouvoir adsorbant élevé. Le traitement au charbon actif doit se faire dans une cuve annexe. Il peut être effectué préventivement sur bain neuf avant addition des composés organiques. En qu'épuration d'un bain de nickel, il peut se faire conjointement avec de l'eau oxygénée. Ce type d'impuretés peut être provient :

- ◆ des additifs organiques (excès, décomposition...)
- ◆ de l'eau recyclée.
- ◆ des pièces à traiter.
- ◆ des graisses et huiles d'organes mécaniques.

I.4.3.5. Agitation du bain

Ce facteur favorise les échanges entre le catholyte et le sein de la solution, elle permet au niveau des électrodes, de minimiser l'influence de 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 une source de piqûre. On distingue deux modes d'agitation :

- ✚ Agitation des pièces ou la barre cathodique possède un mouvement de va et vient.
- ✚ Agitation de l'électrolyte dont on peut citer.
 - 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 $100\text{A}/\text{dm}^2$.
 - L'agitation par insufflation d'air présente un inconvénient majeur qui est éventuellement l'action des constituants de l'atmosphère sur les produits du bain et le dépôt. Pour palier ce problème, il est nécessaire d'utiliser de l'air comprimé des huiles asséchées

I.4.3.6. La température

L'augmentation de la température agit en particulier, en abaissant la viscosité du milieu, en agissant directement sur la vitesse de formation des dépôts, et sur la vitesse 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. La température permet dans le cas échéant, l'obtention des solutions plus concentrées en élevant la solubilité des sels. On constate que son élévation se traduit par un accroissement de grosseur des grains, le dépôt acquis une structure plus grossière et qui tient moins bien. Le grand intérêt est surtout d'élever les vitesses des dépôts.

I.4.3.7. La concentration de la solution

Le bain doit avoir une composition simple, des produits faciles à analyser et bon conducteur de courant. La structure d'un dépôt est une caractéristique particulière importante car elle conditionne ses propriétés, elle varie avec la concentration en sel à électrodeposer, les anions et leur nature, les complexes, les cations étranglés. On tend généralement à utiliser des bains qui renferment des faibles concentrations du métal à électrodeposer (espèce électroactive). Tels bains entraînent l'augmentation de la surtension qui donne une structure fine, pour cette raison l'élément à déposer doit exister de préférence dans le bain sous forme des complexes qui donne très peu d'ion libre, les plus utilisées sont les bains de cyanure du métal à déposer et un excès de cyanure libre. Certains cations étranglés élèvent la surtension qui donne un dépôt lisse et des cristaux fins comme le cas d'un électrolyte à base de cyanure. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, le dépôt devient pulvérulent et sa vitesse diminue.

I.4.3.8. Le 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. L'augmentation du pH au niveau de la cathode entraîne la formation d'hydroxydes qui nuisent la qualité du dépôt. Donc il faut utiliser des solutions tampons pour maintenir le pH constant [8].

I.4.4. Loi de faraday

Dans le cas d'une réaction ayant trait à un processus de dépôt, on dira que 1Faraday représente la quantité d'électricité nécessaire pour obtenir un équivalent gramme de métal déposé ($\frac{M}{n}$).

La masse d'un métal déposé lors du passage d'une quantité d'électricité Q est :

$$m = \left(\frac{Q}{F}\right) \times \left(\frac{M}{n}\right) = \frac{I \times t \times M}{n \times F} \quad (\text{I-1})$$

I : intensité du courant, (A)

t : temps de passage de courant, (s)

M : masse atomique de l'espèce électroactive, (g/mol)

F : nombre de faraday, (1F=96485.31C)

I.5. L'ELECTRO CRISTALLISATION

I.5.1. Aspects généraux de l'électrocrystallisation des métaux

L'électrocrystallisation est due à un transfert de charge entre un cation métallique, le plus souvent solvaté, et un substrat conducteur. Les autres ions ou molécules présents dans la solution, susceptibles de s'adsorber sur le substrat, font de l'électrocrystallisation un processus complexe qui fait intervenir un grand nombre de paramètres. Le processus d'électrocrystallisation est fonction d'un certain nombre de variables dont les principales sont présentées sur le schéma suivant [11].

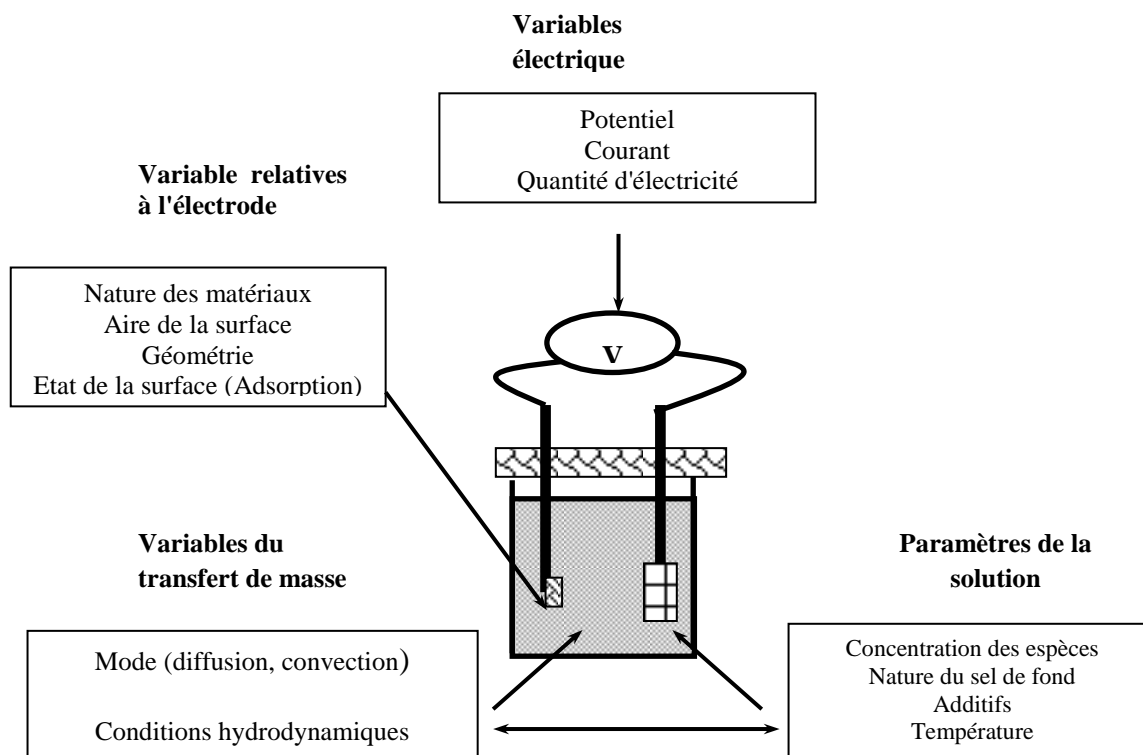


Figure I.12 : Principales variables du processus d'électrocrystallisation.

I.5.2. Aspects thermodynamiques et cinétiques

Le processus d'électrocrystallisation du métal peut se décomposer en deux processus principaux : la germination et la croissance des germes formés. Il se produit à l'interface d'un substrat conducteur électronique et d'une solution (conducteur ionique). En général, elle comprend trois étapes:

- i) La formation d'adatoms métalliques, Me adsorbé, sur le même substrat métallique Me, ou sur un autre type de substrat S.
- ii) La formation d'une phase à deux dimensions (2D) et/ou à trois dimensions (3D) après une phase de germination et de croissance de germes.
- iii) La croissance en 3D du dépôt de Me.

Le substrat S, différent du métal Me, est considéré comme électrochimiquement inactif dans la zone de potentiel étudiée.

Deux facteurs principaux déterminent le processus électrochimique de cristallisation d'un métal.

- ◆ Le premier concerne les aspects thermodynamiques de la croissance des phases 2D et 3D qui peuvent être traités de la même manière que la déposition de Me à partir d'une phase vapeur.

- ◆ Le second concerne l'électrolyte dont dépendent fortement la structure de l'interface substrat/électrolyte, la cinétique de transfert de charge et de masse, la cinétique des réactions chimiques qui précèdent ou qui succèdent au transfert de charge.

Le domaine de stabilité des phases 2D et 3D sur S est caractérisé par l'équation de Nernst, qui décrit l'équilibre thermodynamique d'une cristallisation ou d'une dissolution d'un métal Me, sur lui même ou sur un substrat différent S. Pour la formation et la croissance 3D d'un dépôt de Me sur lui même ou sur un autre substrat, la réaction globale du couple Me^{z+}/Me est :



Où : $\text{Me}^{z+}_{\text{solv}}$ représente l'ion métallique solvaté dans l'électrolyte.

L'équilibre de Nernst du couple Me^{z+}/Me est donné par:

$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = E^{\circ}_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{z+}}} \quad (\text{I-3})$$

$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$ est le potentiel d'équilibre de Nernst du couple Me^{z+}/Me .

$E^{\circ}_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$ correspond au potentiel standard du couple Me^{z+}/Me

$a_{\text{Me}^{z+}}$ désigne l'activité des ions $\text{Me}^{z+}_{\text{solv}}$ dans l'électrolyte. Pour un dépôt de Me, $a_{\text{Me}} = 1$.

Le potentiel d'électrode E, détermine le sens de la réaction (I-2). Un dépôt Me peut être déposé cathodiquement pour $E < E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$. Par contre, le dépôt ne se forme pas pour $E > E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$. Par conséquent le potentiel d'équilibre de Nernst représente la limite supérieure du domaine de stabilité du dépôt.

La surtension de cristallisation η_c du couple Me^{z+}/Me , est définie par:

$$\eta_c = E - E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = -\frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a_{\text{Me}_{\text{ads}}}}{a_{0, \text{Me}_{\text{ads}}}} \right] \quad (\text{I-4})$$

Où : $a_{\text{Me}_{\text{ads}}}$ et $a_{0, \text{Me}_{\text{ads}}}$ représentent respectivement les activités de Me_{ads} pour $E \neq E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$ et $E = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$. Cette définition implique que toutes les étapes qui se produisent durant la réaction (I-2), comme le transfert de masse, la diffusion, et les réactions chimiques sont suffisamment rapides afin qu'elles ne rentrent pas en compte dans l'équilibre chimique. Alors leurs contributions à la surtension deviennent négligeables, on a $\eta_{c \text{ total}} = \eta_c$. La cristallisation de Me se produit avec une surtension cathodique $\eta_c < 0$, c'est à dire en sursaturation $\Delta\mu > 0$. La dissolution de Me se produit par contre pour des surtensions anodiques, $\eta_a > 0$, c'est à dire en sous saturation $\Delta\mu < 0$. La sursaturation ou sous saturation $\Delta\mu$ sont définies par :

$$\Delta\mu = \mu_{\text{Me ads}} - \mu_{\text{Me}^{z+}, \text{ads}} = -zF(E - E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}) \quad (\text{I-5})$$

En utilisant la définition du potentiel chimique $\mu_i = \mu_i^\circ + (RT) \ln a_i$ où μ_i° représente le potentiel chimique standard du composé i .

Dans le cas de la formation d'un dépôt sur un substrat différent S , la globalité de la réaction du couple S/Me^{z+} devient :

$$\text{Me}^{z+}_{\text{sol}} + z e^- \rightleftharpoons \text{Me} \text{ (à la surface de } S) \quad (\text{I-6})$$

Pour un dépôt de Me en surface de S , l'équilibre thermodynamique est donné par l'équation de Nernst (I-3). Le potentiel d'électrode E , détermine le sens de la réaction. Cette affirmation est vérifiée tant que le potentiel du dépôt de Me est inférieur au potentiel de stabilité, $E < E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$. Dans certaines conditions, une phase 2D est stable pour $E > E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$ et $\Delta\mu < 0$ (sous saturation) sur un substrat différent. Par conséquent, la différence de potentiel $E - E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$ peut être définie, par convention, comme :

$$E - E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = \begin{cases} \Delta E \text{ (sous potentiel)} > 0 \text{ pour } E > E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} \\ \eta \text{ (Sur potentiel)} < 0 \text{ pour } E < E_{\text{Me}^{z+}/\text{M}} \end{cases} \quad (\text{I-7})$$

Dans ce cas, le potentiel d'équilibre de Nernst, $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$, représente la limite du domaine de stabilité à la fois de la phase 2D et du dépôt de Me . Pour $E = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$, la phase 2D et le dépôt de Me coexistent. Par conséquent, une cristallisation en sous potentiel (UPD) et en sur potentiel (OPD) de Me sur S sont liées à la formation d'une phase 2D puis 3D. Dans le cas d'un UPD de Me à $E > E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$, η_c doit être remplacé par ΔE dans l'équation (I-4) en accord avec l'équation (I.7).

Le processus d'OPD de Me sur S devient identique avec l'OPD de Me sur Me , si le film de Me déposé dépasse une certaine épaisseur et se comporte comme une phase 3D. Alors l'équation (I.6) devient identique à l'équation (I.2). Généralement, le domaine d'épaisseur critique est compris entre 1 et 20 monocouches environ de Me sur S [11].

I.5.3. Mécanismes de cristallisation des métaux

Les paramètres déterminants du mécanisme d'UPD et d'OPD du métal sur un substrat différent sont : l'énergie de liaison $\text{Me}_{\text{ads}}-S$ et les différences des paramètres cristallographiques entre S et le dépôt 3D. En considérant le processus d'électrocristallisation, à des conditions proches de l'équilibre, (faible sursaturation et effets cinétiques négligeables),

et en ne tenant pas compte de la formation d'alliages Me-S, deux modes différents de croissance peuvent être schématiquement illustrés.

A) Dans le premier cas (a), l'énergie de liaison de Me_{ads} sur le substrat S, $\Psi_{\text{Me ads.S}}$, est inférieure à celle de Me sur le substrat Me, $\Psi_{\square\text{Me ads.Me}}$. Par conséquent, la concentration en surface de Me_{ads} à $E_{\text{MeZ}^+/\text{Me}}$ est faible et l'OPD de la phase 3D se produit sur une surface de substrat non modifiée, en suivant le mode de croissance "Volmer-Weber" (ou un mode de croissance d'îlot) moins sensible aux différences de paramètres cristallographiques entre Me et S.

B) Dans le second cas, l'énergie de liaison de Me_{ads} sur le substrat S, $\Psi_{\text{Me ads.S}}$ est supérieure à celle de Me sur le substrat Me, $\Psi_{\square\text{Me ads.Me}}$. Alors, la phase 2D peut être formée dans le domaine de l'UPD et la concentration à la surface de Me_{ads} à $E_{\text{MeZ}^+/\text{Me}}$ peut atteindre une ou plusieurs monocouches de Me_{ads} en fonction de $\Psi_{\text{Me ads.S}}$. Deux sous catégories peuvent être alors distinguées.

b_1) Pour les systèmes où la différence des paramètres cristallographiques Me-S est faible, les couches 2D formées en UPD et les cristallites 3D de Me ont une croissance épitaxiale orientée, qui suit le mode de croissance "Frank-van der Merwe" (ou mode de croissance couche par couche) jusqu'à la disparition de la forte attraction Me-S. Par la suite le nombre de couches de Me étant suffisant, la croissance continue de la même façon que sur le substrat Me.

b_2) Pour les systèmes où la différence des paramètres cristallographiques Me-S est significative, la phase 2D formée dans le domaine de l'UPD présente une structure différente de la structure 3D de Me, elle est soumise ainsi à de fortes tensions internes. La formation et la croissance de cristallites 3D sans tension interne (îlots), sur une couche 2D contrainte, suivent le mode de croissance "Stranski-Krastanov" le plus énergétiquement favorable. La différence des paramètres cristallographiques entre la phase 2D de Me_{ads} et du dépôt 3D est principalement résolue par la formation de dislocations.

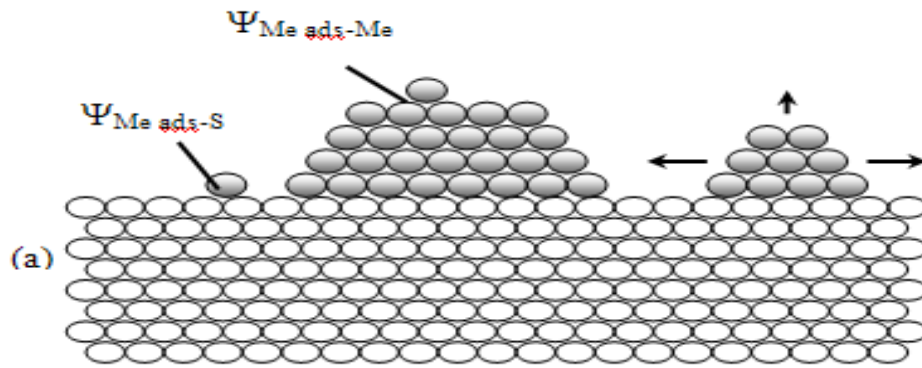


Figure I.13 : (a) Mode de croissance "Volmer-Weber" (ou formation d'îlots 3D)

pour $\Psi_{Me ads-S} \ll \Psi_{Me ads-Me}$, indépendamment du rapport $(d_{0,Me} - d_{0,S}) / d_{0,S}$.

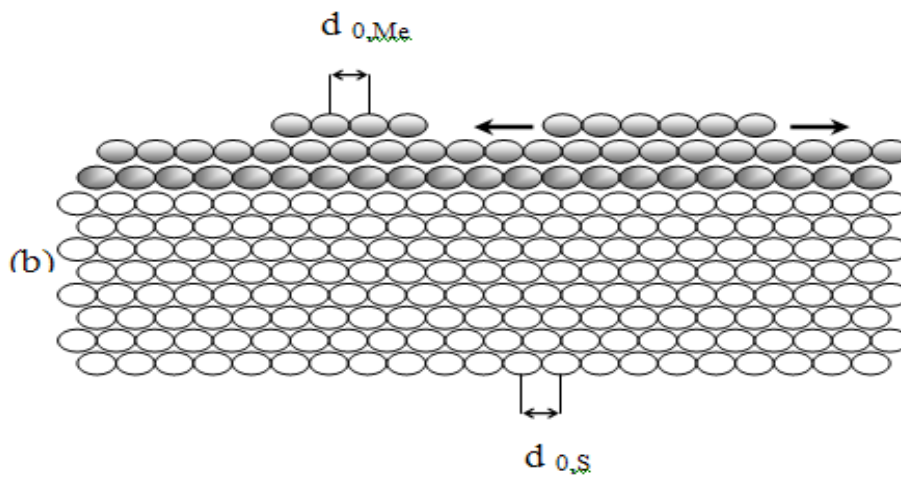


Figure I.14 : (b) Mode de croissance "Frank-van der Merwe" (formation couche par couche)

pour $\Psi_{Me ads-S} \gg \Psi_{Me ads-Me}$, et un rapport $(d_{0,Me} - d_{0,S}) / d_{0,S} \approx 0$.

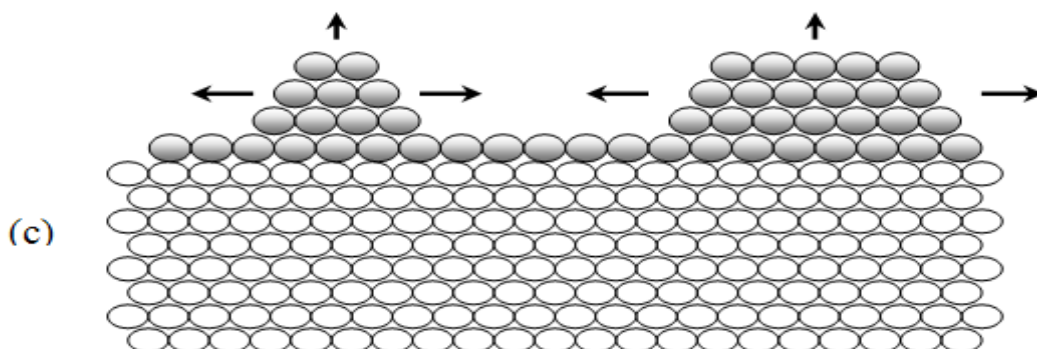


Figure I.15 : (c) Mode de croissance "Stranski-Krastanov"

(Formation d'îlots 3D précédé par une couche 2D Me_{ads} sur S)

pour $\Psi_{Me ads-S} \gg \Psi_{Me ads-Me}$, et un rapport $(d_{0,Me} - d_{0,S}) / d_{0,S} > 0$ ou $(d_{0,Me} - d_{0,S}) / d_{0,S} < 0$.

I.6. DISTRIBUTION DE L'ÉPAISSEUR DU DÉPÔT

I.6.1. La distribution du courant sur les électrodes et sa conséquence vis à vis de la qualité du dépôt

En électrolyse (électrodéposition), la densité de courant appliquée est en réalité une densité moyenne et sa distribution le long d'une électrode en débit joue un rôle important, car elle détermine notamment la répartition de l'épaisseur du dépôt métallique à la cathode. Il convient d'étudier cette distribution de courant qui dépend de certains facteurs susceptibles d'agir sur le processus cathodique dont :

- ✦ La géométrie du système.
- ✦ La conductivité du bain.
- ✦ La surtension d'activation qui est fonction de la cinétique des réactions électrochimiques.
- ✦ La polarisation de concentration qui est déterminée par le phénomène de transport, de diffusion et de convection, éventuellement précédés par des réactions chimiques.

Selon les conditions, l'influence de l'un ou de l'autre de ces facteurs peut être négligeable. On distingue trois principaux types de distribution [9].

I.6.1.1. Distribution primaire du courant

Elle est exclusivement déterminée par la forme, les dimensions, la disposition des électrodes et de la cuve d'électrolyse, c'est-à-dire par la géométrie du système.

La distribution des densités de courant locales est alors calculable par voie analytique pour des configurations géométriques simples ainsi que cela apparaît aux figures I.16 et I.17 et par approximation successives.

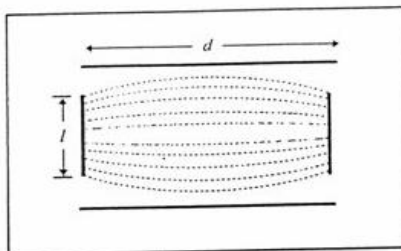


Figure I.16 : Cellule électrolytique avec deux électrodes planes et parallèles

..... : Lignes de courant, l : largeur des électrodes, d : distance entre elle.

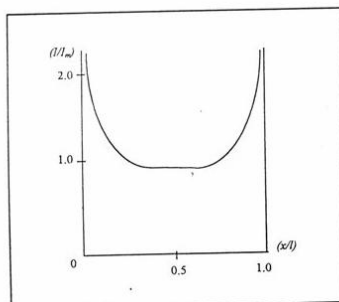


Figure I.17 : Distribution primaire du courant dans le cas de la figure I.16

Avec: $l=2d$

I : densité à la distance x de l'extrémité de l'électrode,

I_m : densité de courant moyenne.

L'augmentation de la densité de courant aux extrémités des électrodes s'explique qualitativement par le fait que la résistance de l'électrolyte entre les électrodes diminue vers les bords. Ce phénomène caractérise ce qu'on appelle « les effets de bords ». Il apparaît clairement que la distribution primaire du courant est indépendante de la densité de courant.

I.6.1.2. Distribution secondaire du courant

Dans cette distribution, on prend en considération en plus des facteurs géométriques, la conductivité du bain et la surtension d'activité c'est-à-dire des paramètres purement électrochimiques.

Dans le cas où l'on considère que la concentration de l'espèce électroactive est la même au voisinage de l'électrode et au sein de la solution quelle que soit la densité de courant, la surtension cathodique globale (η_c) est la somme des deux surtensions élémentaires, surtension de « résistance » correspondant à la chute ohmique dans l'électrolyte telle que :

$$\eta_r = R_e I \quad (\text{I.8})$$

$$\text{Surtension de transfert (ou d'activation) : } \eta_a = A + B \log I \quad (\text{I-9})$$

Où : A et B sont des constantes.

Les deux courbes définies, ci-dessus sont représentées par la figure I.18

Pour chaque valeur d'intensité de courant I , la pente de la fonction inverse de la courbe (b)

$$\text{représente une résistance dite d'activation } R_a : \quad R_a = \frac{\sigma \eta_t}{\sigma I} = -\frac{B}{I} \quad (\text{I-10})$$

La distribution secondaire du courant dépend donc de deux grandeurs R_a et R_e .

L'influence de ces deux grandeurs va être illustrée par l'exemple suivant :

Considérant une surface cathodique en forme dents de scie, et un plan de référence anodique P, parallèle à la cathode et supposé équipotentiel (figure I.19) [9]

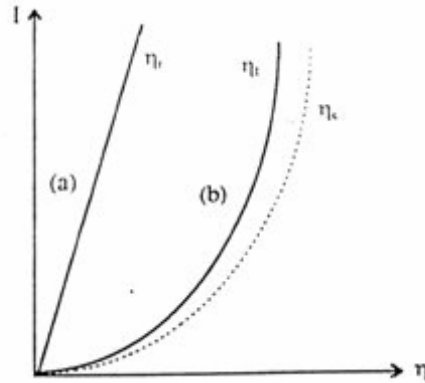


Figure I.18 : évolution de la surtension de résistance η_r et celle d'activation η_t avec l'intensité de courant ($\eta_c = \eta_t + \eta_r$)

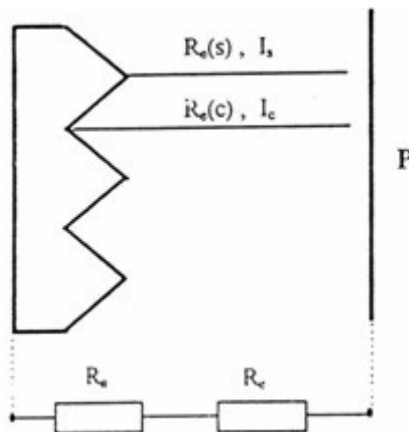


Figure I.19 : profit cathodique en dents de scie.

R_e : résistance de l'électrolyte entre la cathode et le plan P

R_a : résistance d'activation, S : sommet et C : creux.

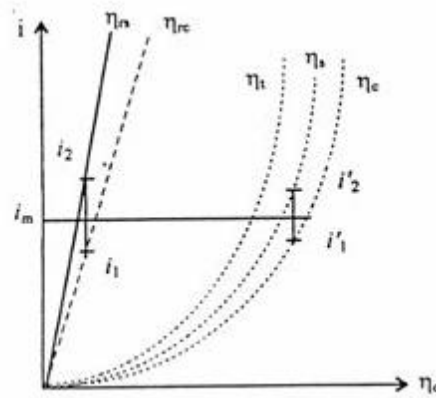


Figure I.20 : évolution de la surtension de résistance et celle d'activation avec la densité de courant

La densité de courant moyenne est donnée par : $i_m = (i_{mc} + i_{ms}) / 2$

Où i_{mc} : Densité moyenne dans les creux

i_{ms} : Densité moyenne dans les sommets.

Dans ce cas, lorsque la résistance d'activation est nulle (figure I.20), la densité de courant varie de i_1 à i_2 ($\Delta i = i_1 - i_2$) et lorsque l'on tient compte de la résistance d'activation, pour une même densité moyenne i_m , l'écart entre i_1 et i_2 diminue fortement ($\Delta i' = i'_2 - i'_1$) et on a $\Delta i' \ll \Delta i$

La résistance d'activation R_a s'ajoute à la résistance de l'électrolyte R_e de sorte que la résistance totale R varie moins le long de l'interface que la résistance de l'électrolyte

$$R = R_a + R_e, \frac{(R_a + R_e)_s}{(R_a + R_e)_c} \frac{(R_e)_s}{(R_e)_c} \quad (\text{I-11})$$

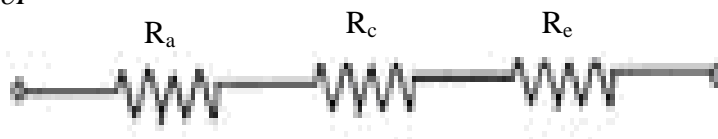
Ils ont résulté que la distribution secondaire du courant est plus uniforme que la distribution primaire. Lorsque la densité de courant est faible, la résistance d'activation devient très grande devant la résistance de l'électrolyte. L'écart entre la densité de courant aux sommets et celle dans les creux est presque nulle, et la répartition du courant est très bonne. Aux fortes densités de courants la résistance d'activation est presque nulle et la répartition du courant ne dépend que de la résistance de l'électrolyte. On se retrouve dans le cas de la distribution primaire. De ce qui précède, on peut conclure que la distribution secondaire du courant sera d'autant meilleure que :

- La résistance de l'électrolyte sera faible (distance A-C faible, bonne conductivité du bain).
- La densité de courant sera faible.

I.6.1.3. Distribution tertiaire du courant

Elle prend en compte les facteurs physico-chimiques susceptible de se manifester dans le déroulement des opérations, parmi lesquels l'appauvrissement locale de l'espèce électroactive ou de l'existence de réactions chimiques lentes. La diminution de la concentration en espèce électroactive au voisinage de la cathode modifie la valeur de la tension d'équilibre de l'électrode. Il en résulte une polarisation dite de concentration (η_c). La représentation simplifiée de la figure I.19 peut être complétée par l'ajout d'une résistance supplémentaire en série : la résistance de concentration (R_c).

$$R_c = \frac{\partial \eta_c}{\partial I} \quad (I-12)$$



L'effet exercé par la polarisation dépend de l'épaisseur « δ » de la couche de diffusion. Deux cas peuvent se présenter, selon l'épaisseur relative de cette dernière par rapport à la valeur de paramètre "h" caractérisant la rugosité d'une électrode profilée

1^{er} Cas : $\delta \gg h$:

L'épaisseur δ de la couche de diffusion est grande par rapport à la hauteur « h » du profil : On parle alors de microprofil. Les saillies sont plus accessibles à la diffusion que les creux et l'appauvrissement de la solution en ions électroactifs sera moindre sur les parties saillantes.

La polarisation de concentration sera donc plus petite et agira dans le sens inverse de la surtension d'activation. Dans ce cas, la polarisation de concentration va donc renforcer l'irrégularité du dépôt. Si l'on désigne par l'indice « S » les saillies et par l'indice « C » les

creux, on aura en effet : $\frac{(R_c + R_a + R_e)_s}{(R_c + R_a + R_e)_c} < \frac{(R_a + R_e)_s}{(R_a + R_e)_c}$



Figure I. 21 : Modèle d'une électrode profilée avec couche de diffusion

(a) : cas d'un micro profil. (b) : cas d'une macro profit

2^{ème} Cas : $\delta \ll h$

L'épaisseur de la couche de diffusion est petite par rapport à la hauteur « h » du profil; on parle alors de macroprofil. Dans ce cas, la couche de diffusion suit le profil, et la concentration en ions électroactifs à l'interface métal-solution sera la même sur les saillies et dans les creux. La polarisation de concentration agira donc dans le même sens que la

$$\text{surtension d'activation, on aura : } \frac{(R_c + R_a + R_e)_s}{(R_c + R_a + R_e)_c} > \frac{(R_a + R_e)_s}{(R_a + R_e)_c} > \frac{(R_e)_s}{(R_e)_c} \quad (\text{I-13})$$

On doit cependant noter que l'épaisseur δ de la couche de diffusion peut varier le long d'un macroprofil pour des raisons hydrodynamiques.

I.6.2. Influence de la densité de courant sur la polarisation de concentration

Lorsque la densité de courant est très élevée, proche ou égale au courant limite, R_c devient très grand par rapport à R_a et R_e et la distribution du courant est alors régie par les phénomènes de transport : diffusion et convection.

Dans le cas d'un microprofil ($\delta \gg h$) le mouvement hydrodynamique est pratiquement nul au voisinage de la cathode. C'est donc la diffusion seule qui détermine la distribution du courant. La résistance de polarisation étant plus faible sur les saillies que dans les creux, la densité de courant y sera plus élevée. Au courant limite, il y aura donc amplification des petites saillies. Les dépôts obtenus dans ces conditions seront donc extrêmement rugueux et pulvérulents.

Dans le cas d'un macroprofil ($\delta \ll h$) la diffusion n'est pas affectée par la géométrie de l'électrode à moins que l'hydrodynamique ne provoque une variation de δ . La distribution du courant sera donc plus uniforme.

En règle générale, quand on effectue une électrolyse en courant limite, l'épaisseur de la couche de diffusion est grande par rapport à la hauteur « h » du profil et on obtient dans ces conditions un dépôt rugueux ou pulvérulent. Cet inconvénient peut être pallié soit en diminuant l'épaisseur δ de la couche de diffusion par une agitation intense même si, en raison de l'intensité des forces de frottement à l'électrode, il est difficile d'atteindre de cette manière des valeurs de δ inférieures à un micron (1μ), soit par l'utilisation d'impulsions de courant de courte durée avec des temps de repos suffisamment long pour permettre la relaxation. Dans ces conditions, le processus de diffusion n'a pas le temps d'évoluer vers son état limite.

Chapitre II

Influence des additifs sur le nickelage électrolytique

II.1. LE NICKELAGE ELECTROLYTIQUE

II.1.1. Historique

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 des pièces de monnaies (sous forme de cupronickel). Longtemps confondu avec l'oxyde de cuivre, il n'a été réellement identifié et isolé qu'en 1751 par le chimiste suédois ALEX CRONSTEDT.

Les débuts de la métallurgie moderne du nickel remontent en 1865, date où les français GARNIER et HEURTAUX découvrirent les ressources minières de la nouvelle Calédonie. [4]. Les premiers procédés thermiques de raffinage du nickel ont été mis au point dans les années 1900, c'est le procédé de Mond INCO. Vers 1950, de nouveaux procédés furent utilisés les procédés hydrométallurgiques (lixiviation acides ou basique). Aujourd'hui il est parmi les métaux les plus utilisés en galvanoplastie qui lui fait nécessaire de répondre aux exigences des applications décoratives et fonctionnelles, il améliore l'aspect, les performances et augmente la durée de vie des métaux [3].

II.1.2. Propriété de nickel

Le nickel est isolé par différents procédés (procédé électrolytique, procédé thermique). Il appartient au trièdre fer, cobalt, nickel du groupe VIII des éléments naturels dans la classification périodique, et il existe sous la forme de cinq isotopes stables, il a une faible réactivité chimique, une grande aptitude à fournir des complexes et à réagir avec des atomes de petit volume et non métallique, il se cristallise dans le système cubique à faces centrés.

Le nickel absorbe facilement l'hydrogène qui le rend fragile, son affinité pour l'oxygène n'est pas très grande, en revanche il fixe plus énergiquement le soufre que le fer et le cobalt, donnant un eutectique fusible, qui provoque la fissuration du métal à la chaleur, il est soluble dans l'acide nitrique dilué, passif dans l'acide nitrique concentré et ne réagit pas avec les bases. Le nickel a un point de fusion d'environ 1455°C, bout vers 2730°C, il est magnétique en dessous de 345°C, a une densité de 8.9, et une masse atomique de 58.7g/mol.

Le potentiel standard du couple Ni/Ni^{2+} (-0.25V/ENH) le rend plus noble que le fer (-0.44), juste au-dessus du cobalt (-0.28). Mais du fait de la forte irréversibilité de la réaction, et de la forte surtension de dégagement d'hydrogène, ne se corrode pratiquement pas dans une très large gamme de pH (milieu alcalins, neutre ou même légèrement acide) [12].

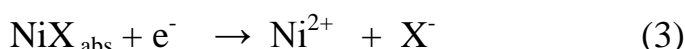
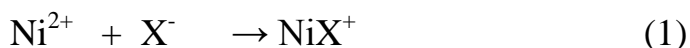
II.1.3. Mécanisme d'électrodéposition de nickel

Un aperçu du mécanisme des réactions aussi bien que la cinétique d'électrodéposition de nickel dans différents bains a été donné par Saraby-Reintjes et Fleischmann [13].

Le mécanisme général accepté implique deux réactions consécutives :

Un transfert de charge d'un électron et la participation d'un anion avec la formation d'un complexe adsorbé.

Le mécanisme peut être représenté comme :



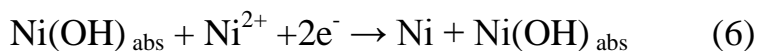
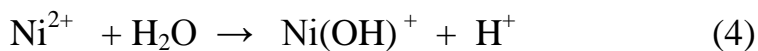
L'anion X a été assumé d'être OH⁻, SO₄⁻² ou Cl⁻, en comparant les paramètres cinétiques expérimentalement déterminés à ceux calculés pour les différents taux déterminant les étapes et le taux de couverture, ils ont déduit que si le mécanisme de la réaction est de type général (1)-(3) appliqué dans le bain de watts contenant (NiSO₄ + NaCl + H₃BO₃) :

- l'anion X doit être l'ion de chlorure.

- la vitesse de la réaction (2) détermine la vitesse de la réaction globale, c'est à dire l'étape de transfert du premier électron.

Allongue et al [14], en utilisant la microscopie électronique à transmission et la voltampérométrie cyclique, ils ont étudié le mécanisme de croissance des couches ultramince du nickel et cobalt électrodéposés à partir des solutions diluées de sulfate sur un substrat d'or.

La différence principale entre ces deux approches concerne la première couche adsorbée qui est diatomique dans le cas du cobalt et monoatomique dans le cas de nickel, dans une autre étude ils ont déclaré que l'ion monohydroxyde de nickel (NiOH⁺) est une espèce importante dans les étapes de transfert de charge.



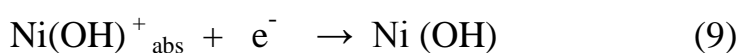
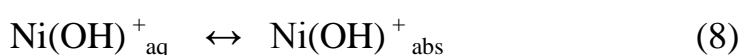
Cui et Lee [15] ont été étudié la déposition de nickel à partir d'une solution neutre de chlorure en présence et en absence d'oxygène. Pour les mesures voltampérométrique, une électrode en disque de carbone tournante ou en acier inoxydable ont été utilisés, la microscopie électronique à balayage et la voltampérométrie cyclique ont été employés pour l'analyse de la structure et la détermination du courant efficace de dépôt en présence d'oxygène, la formation d'une couche Ni(OH)_2 de faible conductivité est observé sur la surface d'électrode avant le dépôt de nickel, en raison de la réduction d'oxygène, cette couche inhibe la formation d'une surface active d'un complexe de nickel $\text{Ni(OH)}_{\text{ads}}$ et diminue la nucléation et la croissance de nickel. L'effet a été plus prononcé dans les régions avec peu d'évolution d'hydrogène.

Les dépôts électrolytiques de nickel à partir du bain de watts et autre de chlorure sur une électrode en graphite imprégné en paraffine (PIGE) à pH 2, 3, et 4 a été étudié par upicova' et al. [16], la voltampérométrie cyclique avec un balayage linéaire étaient appliqués. Cette dernière a fourni une explication plus profonde dans le mécanisme de la réaction à l'interface d'électrode pendant le dépôt de métal à partir du bain de watts.

Les résultats ont indiqué trois étapes du mécanisme.

- une réaction chimique précède une réaction électrochimique,
- l'occurrence des réactions à la surface avec l'adsorption des intermédiaires sur le PIGE
- l'espèce électroactive est transportée à l'électrode par diffusion.

Prenant ces résultats en considération, le processus réactionnel de Bockris et autres [17] a été assumé d'être le plus approprié pour le dépôt de nickel :



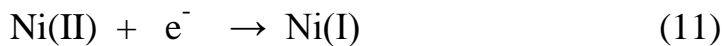
L'adsorption des anions de chlorure sur le PIGE a été détectée dans l'électrolyte de chlorure. La voltampérométrie d'élimination a indiqué l'importance de control cinétique du processus d'adsorption/désorption dans le mécanisme de dépôt de nickel (équations (II-1) - (II-3)).

Suivant le diagramme de distribution, la particule la plus probable d'être électroactive au début d'électroréduction est NiCl^+ , ils ont déterminé le comportement de nickel dans des solutions aqueuses de chlorure sur une large gamme de concentration et de pH, de plus ils ont clarifié le rôle de l'acide borique dans le dépôt électrolytique de nickel.

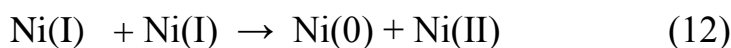
Ils ont trouvé que dans une solution concentrée de NiCl_2 , les espèces prédominantes de nickel dans la région acide étaient Ni^{2+} , NiCl^+ et NiCl_2 et dans une solution d'un mélange concentrée de sulfate contenant NiCl_2 , le Ni^{2+} , NiCl^+ et NiSO_4 étaient importants.

La concentration des espèces de NiOH^+ était négligeable quand la concentration NiCl_2 était inférieure à 10^{-3} moles dm^{-3} .

La réduction de Ni (II) était l'une des premières étapes dans le mécanisme proposé par Gomez [18] pour la déposition de nickel



Suivi d'une ou plusieurs étapes qui mènent à la déposition. Cet arrangement simple peut s'appliquer aux potentiels près de ceux juste après le début de la déposition (jusqu'au potentiel maximum du pic de la réduction) et peut expliquer l'obtention d'un dépôt uniforme et compact. À des potentiels négatifs, la première étape a été maintenue mais il était suivi d'une réaction possible de dismutation de Ni (I) :



D'ailleurs, dans ces conditions une réaction simultanée peut se produire entre le Ni (I) et H_2O

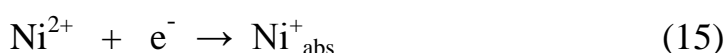


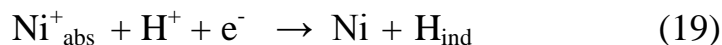
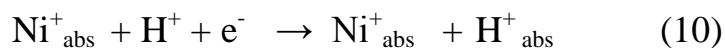
La réaction (13) explique la production d'hydrogène pendant la déposition de nickel.

Utilisant les méthodes voltamétriques et potentiostatiques, Gomez et autres [18] ont étudié les étapes initiales de la déposition du nickel sur le carbone vitreux à partir d'une solution aqueuse de chlorure. La morphologie du dépôt a été observée par le microscope optique et à balayage électronique.

Une interprétation a été proposée dans laquelle le ad-ion Ni_{ads}^+ lié à un site actif, agit comme intermédiaire de réaction et catalyseur, et l'espèce adsorbée H_{ads}^* généré par la présence de Ni_{ads}^+ inhibe l'évolution d'hydrogène. Ils ont conclu que la surface active est étroitement reliée à l'extension de recouvrement par l'adsorbant.

D'autres mesures d'impédance ont prouvé que la composition d'électrolyte a influencé la cinétique d'électrocrystallisation de nickel. Les mécanismes suivants ont été suggérés pour des électrolytes de pH allant de 2÷4 :

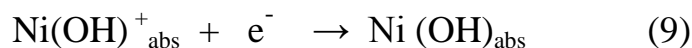




Dans le cas d'électrodéposition à partir d'une basse concentration de nickel sur le carbone vitreux à pH 3 et 5 et avec différents anions, grâce à la mesure d'impédance spectroscopique, ils ont observé le commencement de processus d'adsorption à des potentiels loin que celle correspondant au procédé de déposition. Ce processus se produit plus rapidement dans des systèmes de chlorure à pH 5 et plus lentement dans des systèmes de sulfate à pH 3 indiquant que les espèces adsorbants dépend principalement du pH du système et secondairement de l'anion. Un mécanisme global basé sur le travail de Wiart et autres [19], a été proposé:



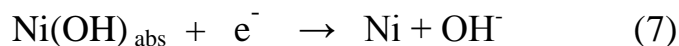
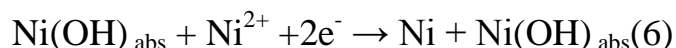
La réaction (8) était l'étape prédominante pour l'initiation de la déposition à pH 5. La prochaine étape était :



Dans le système à pH 3, la première étape était la décharge directe de complexe hydroxyle:



Le dépôt de nickel a lieu par l'intermédiaire des étapes :



Des protons ont été réduits simultanément avec la déposition de nickel :



En réalité la composition du bain peut varier dans une gamme assez large:

- Sulfate de nickel : $\text{NiSO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$ 150 à 400 g/L
- Chlorure de nickel : $\text{NiCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ 20 à 80 g/L
- Acide borique : H_3BO_3 15 à 50 g/L

Tableau II-1: différent bain de nickelage

Bain					
Constituants	Watts	Tout sulfate	A fortes teneurs en chlorure	Au sulfamate de nickel	Au fluoborate de nickel
Sulfate de nickel	✓	✓			
Chlorure de nickel	✓		✓	✓	
Acide borique	✓	✓	✓	✓	✓
Sulfate de sodium		✓			
Acide chlorhydrique			✓		
Sulfamate de nickel				✓	
Fluoborate de nickel					✓

II.1.5. Domaines d'application

Les recherches sur la technique de nickelage décoratif et fonctionnel ont été stimulées par la demande de plus en plus importante de différentes industries (automobile, électronique, spatial,...etc.), jusqu'à actuellement, il reste le plus performant du fait que les revêtements obtenus sont caractérisés par des propriétés physico-mécaniques intéressantes ainsi que sa

facilité de formation de dépôt à des épaisseurs très variables et à la variété des substrats couverts, Il est utilisé pour l'affinage de surface de l'acier, du fer, du cuivre, du zinc et de l'aluminium et même pour la galvanisation des matières plastiques.

Le nickel électrolytique est très répandu dans la protection contre la corrosion: vannerie, tuyauterie, équipement minier, équipement de l'industrie chimique, mécanique de précision, en outre il est employé sous forme de macro composites, combiné avec du SiC, il est utilisé pour des applications qui combinent une usure abrasive : par exemple, les chemises des moteurs à combustion. Avec des inclusions de PTFE, il est utilisé pour des glissières et autre système à lubrification difficile.

Les constructeurs automobiles sont focalisés sur la qualité, les performances, les rendements et l'extension des garanties. Ils ont tiré de grands avantages de l'emploi du nickel du fait de sa résistance à la corrosion et à l'usure, son pouvoir lubrifiant et la rigoureuse constance d'épaisseur des dépôts. Ils ont utilisés le nickelage électrolytique pour améliorer les performances de différentes pièces en acier ou en aluminium telles que : radiateurs, pistons, roulements du moteur, raccords pour flexibles, engrenages, pièces de carburateur, injecteurs, amortisseurs, etc. Les constructeurs ont reconnu les avantages du nickel dans toutes ces applications (et bien d'autres) et l'ont inclus dans leurs spécifications. Toutefois, ce revêtement est plus apprécié et utilisé en Europe et au Japon qu'en Amérique du Nord [1].

II.2. ADDITIFS ORGANIQUES

Les bains électrolytiques contiennent généralement, outre les espèces métalliques à réduire, des additifs constitués de mélanges de substances organiques ou parfois de sels minéraux. Malgré leur faible concentration dans les bains, le rôle des additifs est déterminant. En général, les additifs interviennent en favorisant ou en bloquant la réduction des espèces électroactive. Ils permettent de maîtriser le procédé d'électrocristallisation (régulation d'électrocristallisation) et donc la qualité du dépôt (contrôle des propriétés physiques comme la structure, la dureté, la ductilité, la brillance etc.).

II.2.1. Classification des additifs organiques

L'influence de ces additifs sur le mécanisme du dépôt électrolytique n'est pas encore comprise. Cependant, on sait qu'ils peuvent agir en tant que mouillant, nivelant, agent de neutralisation et brillanters. Dans ce contexte, nous les différencié à partie de cette classification :

II.2.1.1. Brillanteurs

L'usage d'additifs brillanteurs permet également d'obtenir des dépôts brillants. Cette caractéristique est obtenue si le dépôt remplit deux critères. La taille des cristallites qui le compose doit être inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible ($0,4 \mu\text{m}$) 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, on distingue :

II.2.1.1.1. Les brillanteurs primaires

Les brillanteurs primaires appelés aussi les additifs de la classe I, maintiennent la brillance sur des substrats lisses, mais les dépôts eux même ne sont pas nivelés. Cette classe d'additifs réduit les tensions internes du dépôt de nickel, cette dernière propriété est très importante du fait de la fragilisation induite par les additifs de classe II. Les brillanteurs primaires sont les acides sulfoniques, les sulfonamides aromatiques. Ils contiennent habituellement le groupe fonctionnel $>\text{C}=\text{C}-\text{SO}_2^-$.

Cette première classe des brillanteurs, tel que la saccharine, le trinaphtalène sulfonate de sodium, le paratoluènesulfonamide incorpore le soufre au nickel brillant, réduit la résistance à la corrosion et les tensions internes aussi.

II.2.1.1.2. Les brillanteurs secondaires

Les brillanteurs secondaires appelés aussi les additifs de la classe II, confèrent la brillance véritable produisent des dépôts parfaitement lisses, mais dans ce cas les tensions sont importantes et la couche de nickel peut être fragile. Pour cette raison on limite le plus possible la teneur en brillanteur dans les bains (parfois $0,01\text{g/l}$ pour les secondaires possédant tout au moins une liaison insaturée dans la molécule. Ces groupes fonctionnels comprennent :

$>\text{C}=\text{C}<$; $-\text{C}\equiv\text{C}-$; $-\text{N}=\text{N}-$; $>\text{C}=\text{O}$; $>\text{C}=\text{NH}$; $>\text{C}=\text{S}$.

Dans la deuxième classe, les brillanteurs sont des ions inorganiques en métal et des composés organiques, qui peuvent inclure le butyne-diol, le cyanhydride d'éthylène, la coumarine nicotine, pyridine et le formaldéhyde.

Ceux-ci sont employés en tant qu'agents nivelant, parce qu'ils augmentent la douceur extérieure lorsque l'épaisseur de dépôt de nickel augmente [8]

II.2.1.2. Affineurs

Certaines substances ajoutées à la solution électrolytique rendent la structure des dépôts plus fine, elles conduisent par fois à des dépôts semi brillants. Comme l'addition de gélatine ou

de peptone à une solution de fluosilicate ou de fluoborate de plomb. Elle suffit pour provoquer un dépôt régulier, sans excroissance. Ces substances de haut poids moléculaire, voire colloïdal, 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.

II.2.1.3. Nivelant

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 espèce concave ou convexe en fonction des effets de champ. Ainsi la vitesse de cristallisation augmente dans les trous et diminue sur les bosses. Il en résulte une mise à niveau immédiate de la surface.

Les brillanters secondaires sont souvent de bons nivelants, ainsi la coumarine est l'agent nivelant type des bains de nickelage, de cuivrage acide, de zingage acide, c'est-à-dire avec ceux qui procurent déjà un brillant spéculaire, mais elle présente l'inconvénient de donner des produits de décompositions qui nécessitent de fréquents traitements au charbon actif.

II.2.1.4. Tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules qui se distribuent aux interfaces et diminuent la tension superficielle. Les agents tensioactifs peuvent solubiliser des substances insolubles dans l'eau en créant des solutions colloïdales qui sont chargées électriquement et donc sensibles au champ électrique. Il est ainsi possible de solubiliser une phase organique dans une phase aqueuse, il permet aussi d'éviter la trop longue présence de bulles d'hydrogène en cours de formation et d'empêcher ainsi l'apparition de piqûres qui nuisent à la qualité de dépôt.

Les tensioactifs sont principalement utilisés dans les bains de dégraissage où ils déplacent les huiles, les souillures, les gaz de la surface des métaux, il faut qu'il soit compatible avec les autres corps organiques présents et le pH du bain. On distingue quatre types d'agents tensioactifs :

1. les anioniques, qui sont très solubles en milieu alcalin
2. les cationiques, qu'ils risquent de précipiter avec de nombreux anions en milieu alcalin
3. les non ioniques,
4. les amphotères

II.2.2. Mécanismes d'action des additifs

Malgré la grande diversité des additifs, une revue bibliographique permet de distinguer trois types de mécanismes. L'additif peut agir soit par :

II.2.2.1. Blocage de surface

Principe : L'additif s'adsorbe sur la surface et bloque totalement certains sites de transfert de charge.

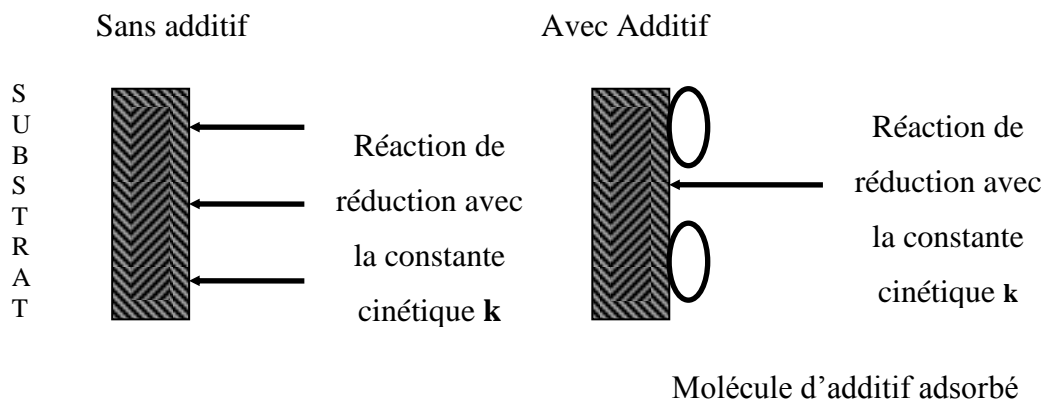


Figure II.1 : blocage de la surface par l'action d'un additif

En présence d'additif, la constante cinétique globale 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, de la température etc.

II.2.2.2. Adsorption réactive

Principe : L'additif s'adsorbe à la surface et modifie la cinétique de réaction sur certains sites.

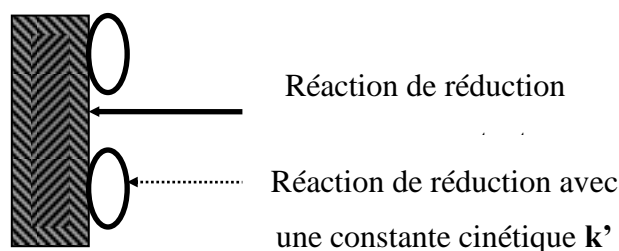


Figure II.2 : l'adsorption de l'additif sur la surface

Outre la réduction avec la constante cinétique k , la molécule d'additif peut ralentir ou accélérer la réaction de réduction. Une seconde constante est introduite qui confère à la réaction une constante cinétique globale: $k_i = k'(\theta) + k(1-\theta)$ (II-1)

L'additif peut agir sur la constante cinétique selon les cas par modification du potentiel d'Helmholtz, par effet de pontage (catalyse), par modification de tension interfaciale.

II.2.2.3. Complexation en solution

Principe: L'additif complexe l'espèce électroactif en solution.

Dans ce cas c'est l'étape de décomplexation qui introduit une nouvelle constante cinétique avant la formation de l'adotome [11].

II.2.3. La distribution de métal et l'effet des additifs

II.2.3.1. Macropouvoir de pénétration

La notion de pouvoir de pénétration « Throwing Power » est relative à la répartition d'un dépôt métallique sur la surface d'une cathode dont les différents points sont inégalement éloignés de l'anode. Elle traduit l'aptitude à couvrir de métal, les creux d'une pièce donnée. Si l'uniformité qui est une des qualités essentielle pour un revêtement, n'est pas parfaite, il demeure indispensable que la pièce soit totalement recouverte, si non, il y a formation de piles, la corrosion est accélérée et le résultat sera alors inverse de celui que l'on recherche.

Les mesures quantitatives du pouvoir de pénétration peuvent être effectuées à l'aide des cellules de HARING BLUM et de HULL, ou la mesure consiste à comparer le rapport M des épaisseurs de dépôts en deux points quelconques au rapport P des densités de courant correspondantes.

$$ThP = \frac{(p - M)}{(P + M - 2)} 100\% \quad (II-2)$$

Ou p : représente le rapport de densité de courant de deux points choisis le long de la cathode.

M : le rapport des épaisseurs du dépôt correspondant à ces points.

Le pouvoir de pénétration sera positif, nul ou négatif selon la valeur de M qui peut être inférieure, égale ou supérieure à celle de P .

AB est la cathode et **CD** l'anode. On pose **AM = I**

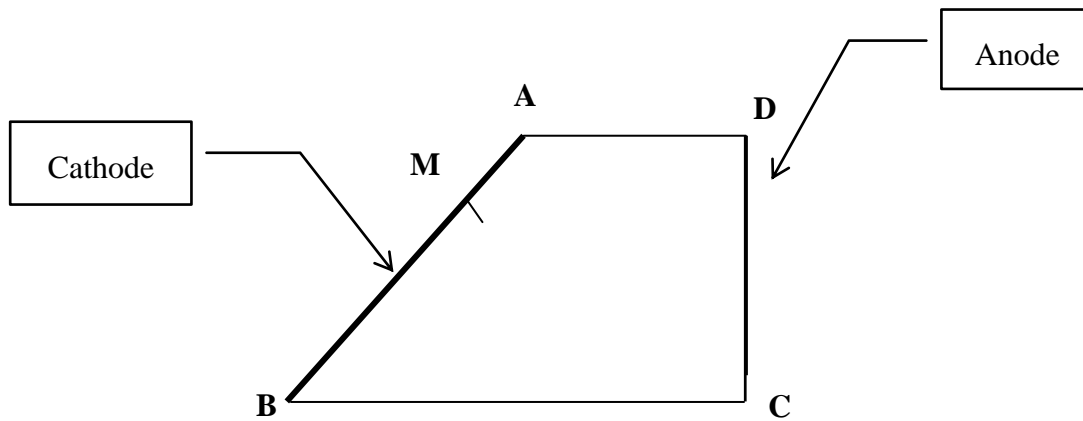


Figure II.3: Cellule de HULL -vue de dessus-

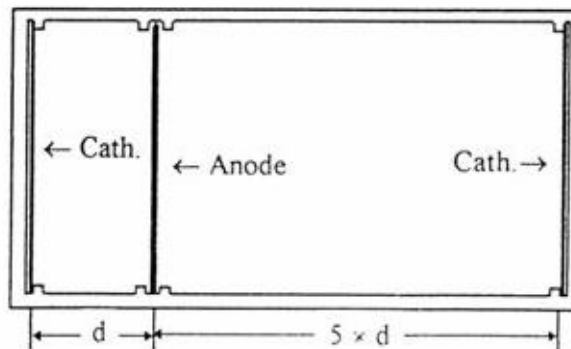


Figure II.4 : placement des électrodes dans la cellule de HARING et BLUM

II.2.3.2. Micropouvoir de pénétration

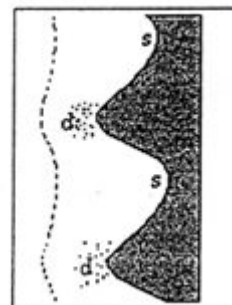
a) Nivellement

Lorsque la définition susmentionnée s'applique sur un microrelief dessiné sur la surface de la cathode, on parle de Micropouvoir de pénétration ou pouvoir de nivellement. C'est l'aptitude à compenser les micro-irrégularités de la surface de base. En 1950 REINHRD [20] proposa le terme « microthrowing power » pour décrire la distribution du métal sur un microprofil.

Le phénomène de nivellement a été signalé pour la première fois par GARDOM en 1947 [21] lorsqu'il remarqua que l'addition du cadmium ou du zinc en petites quantités au bain de nickelage de WATTS rendait les dépôts remarquablement lisses.

Le nivellement de la surface au cours de l'électrodéposition d'un métal se manifeste quand moins de métal se dépose sur les micropics que dans les microsillons. Ceci peut se réaliser au moyen d'additifs spéciaux qui protègent mieux les pics que les sillons d'un nouveau recouvrement.

Figure II.5 : microrugosité de la cathode et accumulation du nivelant sur les micropics.



Deux hypothèses ont été avancées pour expliquer le mécanisme de cette protection : l'une assume l'adsorption préférentielle du nivelant sur les reliefs d'une surface rugueuse, tandis que l'autre se base sur la différence de vitesse de diffusion de l'additif vers les reliefs et dans les creux, conduisant ainsi à de différentes concentrations. L'action inhibitrice du nivelant serait donc contrôlée par diffusion. La diffusion de l'additif vers les microsillons étant moins importante pour un microrelief puisque δ est plus large, la vitesse de déposition du métal dans les sillons sera donc plus grande.

FOULK & KARDOS [22] ont montré que les structures du métal déposé sur les pics et sur les sillons en présence d'un additif organique étaient différentes. BEACOM & RILEY [23] ont trouvé que la concentration d'un radiotracteur (S) était plus importante sur les micropics que sur le reste de la surface de dépôt. STOYCHEV & Coll. [24] ont fait la même constatation en étudiant par la méthode AUGER [25] le profil de concentration des éléments S, N et C, contenue initialement dans certains additifs de cuivrage, le long d'une surface microprofilée en V. La microscopie électronique à transmission permet parfois de localiser les inclusions par suite de modifications locales de vitesse de dissolution anodiques qu'elles impliquent au cours de l'amincissement électrolytique.

Les mesures de pouvoir de nivellement (L) peuvent être effectuées en mesurant le pourcentage de diminution de la profondeur d'un microsillon, ou en évaluant le degré de recouvrement des micropics comme l'a proposé KRUGLICOV [26], tel que

$$L = \frac{2.3d}{2\pi e_m} \log\left(\frac{H_0}{H_t}\right) \quad (\text{II-3})$$

Ou d : distance entre deux pics,

e_m : Épaisseur moyenne de dépôt,

H_0, H_t : hauteurs du pic avant et après l'électrolyse.

Ou par la méthode mentionnée par FARR [27] telle que : $L = \frac{e_s - e_p}{P_s}$ (II-4)

Ou e_s et e_p représentent les épaisseurs dans le sillon et sur le pic respectivement et P_s la profondeur de sillon avant la déposition.

b) Brillantage

La plupart des additifs se manifeste par une interaction avec la surface cathodique (adsorption). Ceci est particulièrement net avec les métaux de transition pour lesquels les composés actifs sont presque toujours des molécules organiques insaturées. Les opinions sont très contradictoires au sujet des facteurs qui déterminent la brillance des dépôts électrolytiques; Dimension de cristaux ou bien 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 finement cristallins. FISHER [28] à même avancé que l'augmentation de la brillance est due uniquement à la réduction de la taille des grains.

Il est vrai que la disposition plus ou moins serrée des cristaux a également une certaine importance à coté de leur grosseur, mais cela n'est pas suffisant, le dépôt spongieux par exemple sont constitué par des cristallites très petites alors que leurs brillance est nul. Certains auteurs ont obtenu des dépôts brillants sans que ceux-ci aient subit nécessairement une diminution de la taille de leurs grains. D'autre part, de nombreuses études qui ont cherché à lier la brillance et l'orientation des cristaux dans les dépôts brillants et les dépôts mats, ont montré qu'une telle relation n'existe pas. On constate une certaine orientation de texture dans certains dépôts brillants et non dans d'autres. C'est ainsi que les études de KUDRIAVTZEV et ERCHLER [29] ont montré que les dépôts de zinc obtenu à partir d'une solution sulfurique contenant le sel de sodium de l'acide disulfo-naphtallique ont une texture nettement orientée à l'inverse des dépôts mats du même métal et que les cristaux sont orientés suivant un système hexagonal, tandis que les dépôts brillants de nickel qu'on obtient avec le même produit d'addition ne sont pas orientés.

Les recherches de CLARK & SIMONSEN [30] indique que le nickel brillant est plus souvent désordonné que disposé suivant un axe quelconque de texture. Récemment, STOYCHEV & Coll. [31] ont signalé que les cristallites d'un dépôt mat de cuivre formé après l'ajout d'un disulfide en milieu sulfurique avaient une orientation prédominante. On peut donc dire que le

brillant d'un revêtement électrolytique cathodique dépend des dimensions des cristaux en cours de croissance et de leurs disposition plus au moins serrée pour une forme donnée de cristaux, il dépend également du fait que ces cristaux sont ou non orientés suivant une direction améliorant le poli de la surface.

FROMENT & OSTROWIESKI [32] ont montré que le mode d'action de brillanteur dépend notablement de sa concentration et des conditions d'électrolyse. Pour VAGRAMYAN & Coll ainsi que KARDOS [33], l'action brillatrice de l'additif dépend essentiellement de l'état microscopique du substrat et n'intervient qu'en présence de microrugosités.

D'après HOAR [34], l'adsorption du brillanteur à la surface du métal formerait un film compact qui supprimerait les différences cristallographiques. KUDRIAVTZEV [29], après avoir étudié la formation de dépôts cathodiques brillants de zinc a conclu que les molécules de l'additif étaient adsorbées sur des surfaces déterminées des cristaux de zinc (et non sur toute la surface pour constituer une pellicule continue) et qu'ainsi elles arrêtent la croissance des cristaux dans la direction des axes de ses faces. Pour BONISSENT [35], l'adsorption des molécules de l'additif à l'interface modifie l'énergie interfaciale d'une manière qui dépend de l'orientation de la face de différentes orientations et donc la morphologie des cristaux obtenus. NAKAHARA [36], en étudiant par MET, le mécanisme d'insertion d'un brillanteur organique dans le dépôt électrolytique du cuivre a trouvé que les molécules s'adsorbaient sur des sites spécifiques des cristaux avant de s'y incorporer.

Certains auteurs estiment qu'il existe une relation entre le rôle de certaines substances formatrices de brillant et la vitesse de leur adsorption et désorption par la surface de l'électrode. Une grande vitesse d'adsorption et désorption par la surface d'un additif s'oppose à la formation de gros cristaux dans le dépôt d'un métal et permet au contraire un dépôt désordonné du métal sur la surface cathodique, ce qui caractérise bien les surfaces brillantes.

L'obtention d'un dépôt brillant selon MATULIS [37] est subordonnée à trois conditions :

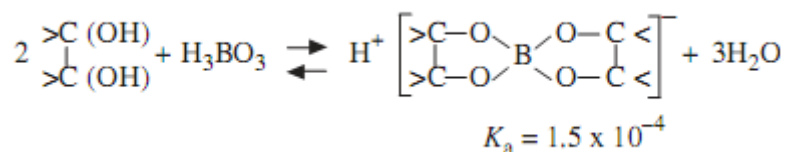
- L'additif doit s'adsorber à la surface de l'électrode en augmentant la surtension de nucléation permettant ainsi la diminution des dimensions des cristaux.
- Il doit partiellement couvrir la surface cathodique, créant ainsi un film non compact ressemblant à un archipel.
- Les molécules de l'additif formant ce film doivent constamment se redistribuer à la surface métallique et créer les conditions d'un nivellement permanent de ses microreliefs. ISSERLIS [38] avance en plus de la théorie d'adsorption, la possibilité de complexation des ions métalliques. Selon lui, les additifs colloïdaux forment des complexes bien stables avec les cations de métal dont la décharge serait accompagnée d'une grande polarisation.

II.3. ADDITIFS AJOUTES AU BAIN DE NICKELAGE

Les alcools sont parmi les additifs les plus répandus :

Les travaux de E. Mockute [39]. Oliveira et al ont montré les effets de l'addition des polyols (glycérol, mannitol et sorbitol) sur le procédé de dépôt et la morphologie du film de nickel obtenu dans un bain de watts. Ils ont annoncé que la solution électrolytique préparé pour l'électrodéposition de Ni n'a pas été détérioré en présence des additifs (glycérol, de mannitol ou de sorbitol).

Après l'étude voltammetrique du dépôt de nickel sur un substrat en platine; Ils sont observés un précipité marron se développe, probablement cette précipitation est due à la décomposition de l'acide borique par Cl_2 produit sur l'anode pendant le processus de déposition, cependant quant les solutions contiennent des polyols, le précipité est absent ; cela est justifié par la réaction des polyols avec l'acide borique donnant un complexe polyalcool borique.



Il est observé aussi que le potentiel initiale de déposition de nickel est indépendant du polyol et le pH des solutions contenant du polyol est plus acide que celle sans additifs, ainsi le complexe glycérol borique (pH~2,5) est plus acide que d'autre polyol borique (pH~4). Dans une autre étude comparative effectué dans une cellule de Hull, K.R. Marikkannu et al[40] ont réalisé l'électrodéposition d'un alliage nickel-cobalt à partir d'un bain d'acétate en présence d'une série d'additifs (saccharin, dextrine, 1,4butyne diol, coumarine, 1,3 naphtalène d'acide sulfonique, formaldéhyde, glycine, crotonaldehyde), en comparant les différent dépôts, il ont trouvés que le saccharin et le formaldéhyde sont les meilleurs additifs pour l'alliage nickel-cobalt(un dépôt très brillant) à des concentration de 1, à 4 g/L, pH=5 et à la température ambiante. L'étude de la microdureté confirme les résultats précédentes c'est à dire que le meilleur dépôt est obtenu à partir des bain contenant le saccharin(Hv=385) et le formaldéhyde(Hv=379) donc l'augmentation de la microdureté est un indice d'amélioration de dépôt, en revanche les mesures des poids perdu dans le bain contenant différent additifs et la capacité d'inhibition des additifs est dans l'ordre saccharin > formaldéhyde > Coumarine > 1,3.naphtalène d'acide sulfonique > Crotonaldehyde > Glycine > 1,4.butyne diol > dextrine. Le comportement corrosif du dépôt

obtenu d'alliage nickel-cobalt est amélioré considérablement en ajoutant ces additifs et particulièrement le saccharin et le formaldéhyde.

Mohanty et Tripart[41] ont montré les effets de la pyridine et ces dérivés, 2.picoline et 4.picoline sur le courant cathodique efficace, qualité de surface, morphologie de dépôt et l'orientation cristallographique du nickel obtenu par électrodéposition à partir d'une solution acide de sulfate. Ils ont déterminé la surtension de nucléation du nickel électrodéposé sur un substrat en acier inoxydable, montrons que la pyridine et les picholines ont un grand effet sur la surtension de nucléation qui se décale vers les potentiels plus négative avec l'augmentation de la concentration des additifs dans l'ordre 4.picoline>2.picoline>pyridine. La présence de ces additifs a un effet marginal sur le potentiel d'électrodéposition qui se déroule à $.860\pm 5\text{mV}$. De plus le courant efficace n'a pas été affecté.

Le dépôt obtenu à partir du bain sans additif présente une cristallite nodulaire non uniforme cependant l'addition des additifs (2.picoline et 4.picoline et la pyridine) dont la gamme de concentration est (2, 20, 40 mg dm^{-3}) résulte à un dépôt plus lisse, plus compacte et plus brillant. Ces additifs réagit comme des brillanters dans l'ordre : 4.picoline>2.picoline>pyridine.

Donc il est nécessaire d'employé certain composé organique dans le bain pour l'obtention d'un bon dépôt, différents travaux effectués pour le développement de ces brillanters dans une solution acide de sulfate non-cyanure. Cependant l'utilisation de plusieurs additif pose un problème de détermination du pourcentage de consommation de chaque additif a part, de plus certain additif causent de la pollutions et des risque sanitaires

Tableau II.2 : la plupart des additifs organiques utilisés en nickelage électrolytique

FONCTION	BRILLANTEUR		MOULANT	NIVELANT	AFFINEUR
	PRIMAIRE	SECONDAIRE			
saccharine	✓			✓	
formaldéhyde		✓		✓	
dextrine		✓			
1,4butine-diol		✓		✓	
coumarine		✓		✓	

naphtalènePRI	✓				
glycine		✓			
crotonaldéhyde		✓			
pyridine		✓		✓	✓
3 picoline		✓		✓	✓
2 picoline		✓		✓	✓
polynitroanilie	✓				
sorbitol		✓		✓	
mannitol		✓		✓	
glycérol	✓			✓	
Polyéthylène glycol		✓			
benzaldéhyde		✓			
phtalimide	✓			✓	
théourea		✓		✓	
diméthyl fumarate				✓	
diméthyl maléate				✓	
diméthyl itaconate				✓	
triméthyl aconitate				✓	
Lauryl sulfate de sodium			✓		
Lauryl sulfonate de soduim			✓		

éthylhexyl sulfate.2. de Sodium			✓		
Lauryl Ether Sulfate de Sodium			✓		
Cétyltriméthylammo niumbromide CTAB			✓		

Chapitre III

Matériels, conditions et techniques expérimentales

III.1. MATERIELS ET CONDITIONS OPERATOIRES

III.1.1. Electrolytes

La solution que nous avons utilisée pour le nickelage électrolytique est basée sur **le bain de Watts**, la composition préconisée est la suivante :

-Sulfate de nickel : NiSO ₄ , 6 H ₂ O	315 g/L
- Chlorure de nickel : NiCl ₂ , 6 H ₂ O	70 g/L
- Acide borique :	50 g/L

Rôle des agents minéraux

Sulfate de nickel : source essentielle des ions Ni²⁺. Ce composé est relativement peu cher. Une concentration trop faible d'ions Ni²⁺ conduit à l'obtention de dépôts brûlés.

Chlorure de nickel : constitue un apport d'ions Cl⁻ dont le rôle est double :

- faciliter l'oxydation de l'anode.
- augmenter le coefficient de diffusion du cation Ni²⁺, donc permettre l'obtention d'une densité de courant maximale.

Acide borique : il permet de tamponner le bain à pH voisin de 4 dans le film cathodique. Sans ce composé, la réduction des protons qui s'accroît relativement avec la densité de courant et l'acidité du bain, conduirait à une élévation de pH dans le film cathodique et à la formation d'hydroxyde de nickel. L'acide borique peut être remplacé par de l'acide acétique ou formique, en particulier avec des bains très acides.

A côté des produits minéraux de base, nous avons introduire un certain nombre d'additifs organiques, qui confèrent au revêtement des propriétés spécifiques tel que: brillance, dureté, nivellement, etc....., ces additifs sont :

Les mouillants : dodécyl sulfate de sodium(DDS), cétyltriméthyl ammonium bromide(CTAB).

Le brillanteur primaire : le glycérol(GLY).

Les brillanteurs secondaire : formaldéhyde(FA), benzaldéhyde(BA), polyéthylène glycol(PEG), 1,4 butyne-diol(BUD) et 3picolline(PIC).

La préparation de cet électrolyte est assez délicate, la procédure est comme suit:

- Remplir la cuve au 2/3 d'eau distillée.
- Dissoudre la quantité de sulfate de nickel et de chlorure de nickel, ensuite verser l'acide borique dans le mélange en agitant et en chauffant constamment.
- Après être assuré que tous les produits sont bien dissous, laisser reposer.
- Ajouter les additifs indiqués ci-dessus et ajouter encore de l'eau distillé jusqu'au volume désiré.

En respectant les proportions indiquées ci-dessus, on a préparé un litre de bain de watts et on le déverse en sous volume, c'est-à-dire on utilise un volume de 30 cm^3 pour chaque test de dépôt.

III.1.2. Cellules de travail

A). Cellule utilisée pour l'obtention des dépôts électrolytiques

La cellule que nous avons utilisée pour la réalisation des dépôts lors de l'étude de l'influence des différents additifs est présentée sur la figure III.1, elle comprend :

- {1}. Une alimentation stabilisée : source de courant continu.
- {2}. Un agitateur magnétique muni d'un thermocouple {3} pour le réglage de la température.
- {4}. Un compartiment en verre rempli d'eau et chauffé à 60°C dans lequel un bécher contenant 30 cm^3 de la solution de travail est immergés, cette solution maintient une température constante ($T=58^\circ\text{C}$), dans laquelle un substrat en cuivre est branché au pôle négatif et une tige de nickel est branché au pôle positif du générateur.
- {5}. Un multimètre : utilisé pour l'ajustement de l'ampérage.
- {6}. Un support mobile : utilisé pour l'ajustement de la surface immergée.
- {7}. Un chronomètre : utilisé pour mesurer le temps nécessaire d'un dépôt.

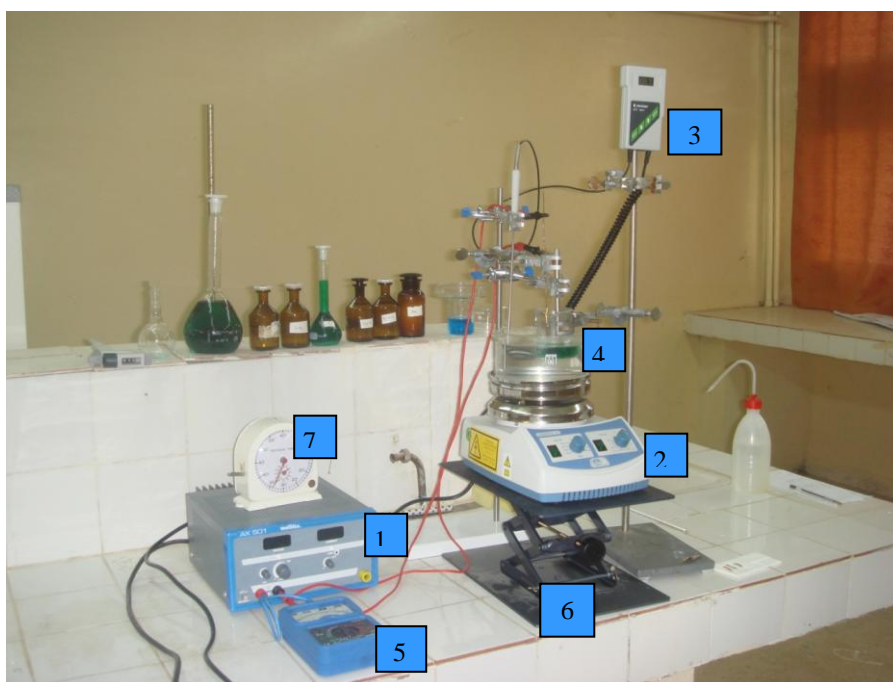


Figure III.1 : Photographie de la cellule utilisée pour l'obtention des dépôts électrolytiques

B). Cellule utilisée pour les mesures électrochimique

La cellule utilisée pour les mesures électrochimique est présentée dans la figure III.2, elle comprend une cuve en pyrex dont le volume réactionnel a été fixé à 30 cm^3 . Elle est munie d'un

couvre-fer en pyrex à cinq ouvertures. Trois d'entre elles permettent le passage des trois électrodes nécessaires : l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre électrode. Deux autres orifices sont destinés aux tubes d'arrivée et de sortie de gaz inerte (azote) afin de pouvoir désaérer la solution. Le couvercle est fixé sur la cellule par deux crochets. L'étanchéité est assurée par l'intermédiaire d'un joint. L'arrivée de gaz s'effectue par l'intermédiaire d'un tube en verre.

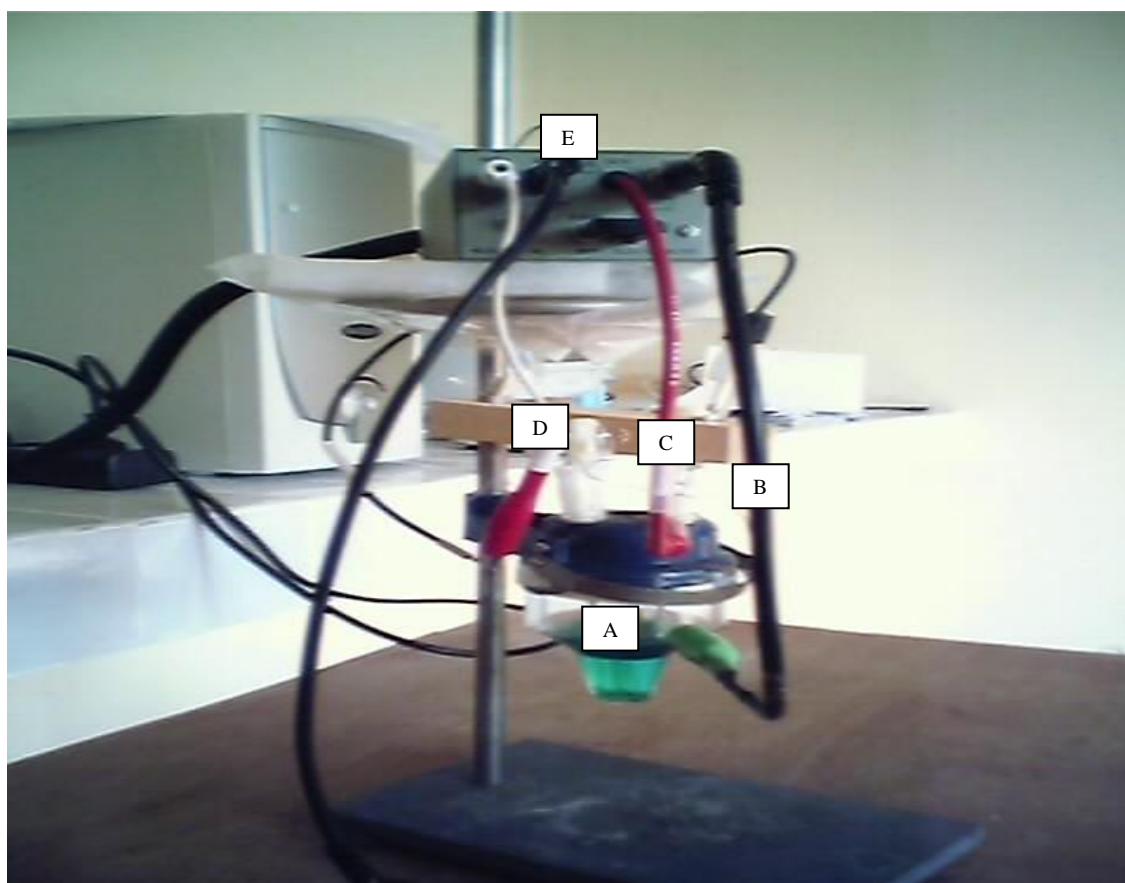


Figure III.2 : Cellule utilisée pour les mesures électrochimiques

A : La cellule d'électrolyse, B: L'électrode de travail
 C : La contre électrode, D: L'électrode de référence.
 E : Electromètre

C). Cellule utilisée pour les mesures électrochimique à température contrôlée

Lors de l'étude de l'influence de la température, on utilise le montage présenté dans la figure III.3, il comprend :

- [a] Un bain marie,
- [b] Des tuyaux conducteurs d'eau chaude par la puissance d'une pompe [e].
- [c] Une cellule thermostaté à l'intérieur d'une cage faradique[d].
- [f] Générateur.
- [g] Potentiostat/Galvanostat model 273 EG/G PAR
- [h] Micro-ordinateur.

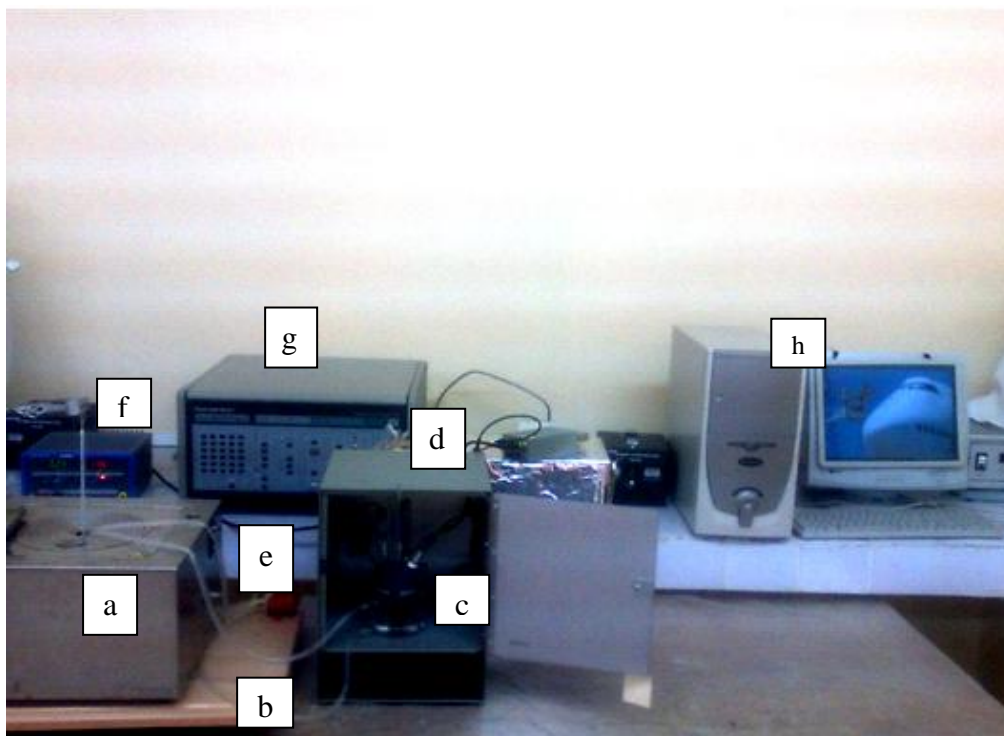


Figure III.3: Cellule thermostaté utilisée pour les mesures électrochimiques à température donnée, [a] : un bain marie, [b] : tuyau conducteur de l'eau chaude, [c] : cellule thermostaté, [d] : cage faradique, [e] : pompe, [f] : générateur, [g] : potentiostat, [h] : micro-ordinateur.

III.1.3. Electrodes

Dans la première partie, lors de la recherche des additifs brillantiers, les cathodes étaient des plaquettes en laiton cuivrée de dimension $(20 \times 10 \text{ mm}^2)$ et l'anode, une tige de nickel. Pour l'étude électrochimique, nous avons utilisés un système à trois électrodes dont les caractéristiques sont les suivantes :

III.1.3.1. L'électrode de travail

Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface de l'électrode de travail. La nature chimique et l'état de surface de ces électrodes conditionnent ces réactions. Dans notre étude l'électrode de travail sont des échantillons en laiton cuivrée de dimension $(20 \times 10 \text{ mm}^2)$.

III.1.3.2. L'électrode de référence

L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de toute cellule voltammétrique. Elle possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. Donc les

potentiels appliqués à l'électrode de travail tout au long des essais effectués sont mesurés par rapport à une électrode au calomel saturée au chlorure de potassium (ECS).

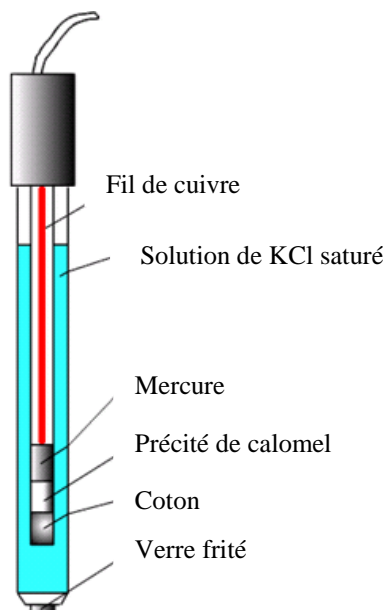


Figure III.4 : Schéma de l'électrode de référence (ECS).

III.1.3.3. La contre électrode

Il permet la mesure et le contrôle de l'intensité de courant qui passe dans la cellule électrochimique. Elle est constituée d'une grille de platine, inerte dans ce milieu et disposée parallèlement à l'électrode de travail afin d'obtenir une homogénéité du champ électrique.

Les électrodes sont reliées à un potentiostat/galvanostat (273A de la compagnie Princeton Applied Research), par l'intermédiaire d'un électromètre, interfacé avec un micro ordinateur. Le potentiostat/galvanostat impose une perturbation en courant (en potentiel) et mesure la réponse en potentiel (en courant). Le micro ordinateur permet de piloter le potentiostat/galvanostat, de collecter et traiter les données.

🔧 La préparation des échantillons de travail

La préparation des échantillons est une opération fondamentale, elle se fait d'abord par un polissage mécanique à l'aide d'un papier abrasif et un autre polissage chimique avec l'acide nitrique, puis un nettoyage à l'aide d'un détergent, et on se termine par un rinçage abondamment avec l'eau pendant quelques minutes afin d'éliminer toute impureté provenant du polissage, après que les échantillons sont séchés, on passe au procédé de cuivrage électrolytique des échantillons.

III.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.2.1. Electrodeposition

L'électrodeposition est une méthode qui permet d'obtenir des dépôts avec des propriétés spécifique, difficile à obtenir par d'autre méthode, elle consiste à élaborer par voie électrolytique sur une surface conductrice un ou plusieurs dépôts métalliques, elle est basée sur le principe d'électrolyse qui se réalise lorsque deux électrodes sont immergés dans un récipient contenant un liquide conducteur ionique et qu'elles sont reliées à un générateur de courant continu.

Dans ce travail nous avons fait recours à l'électrodeposition pour étudier l'influence de l'ajout des différents additifs sur l'aspect des dépôts lors de nickelage électrolytiques.

III.2.2. Voltampérométrie

La voltampérométrie est un nom général pour toutes les méthodes à balayage de potentiel pendant lesquelles on mesure les variations du courant. Le balayage est dite linéaire lorsque sa vitesse est constante. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuée deux balayages linéaires, le premier dit aller et le second dit retour. Un balayage aller permet d'explorer un domaine de potentiel à partir d'un potentiel initial soit pour faire une réduction ou oxydation. Le potentiel initial peut être un potentiel d'équilibre ou un potentiel d'abandon. Durant le balayage retour, le potentiel est inversé pour revenir au potentiel de départ. Les deux potentiels aller et retours constitue un cycle. La voltampérométrie est dite linéaire lorsqu'il y a un seul balayage aller, lorsqu'il s'agit d'un seul cycle, on parle de la voltampérométrie triangulaire et quand il s'agit de plusieurs cycles, on parle de la voltampérométrie cyclique.

L'intérêt du balayage de potentiel est d'explorer une fenêtre de potentiel et de forcer le mécanisme à répondre en fonction de l'électroactivité des substances et leurs cinétiques. Le principe simple de la voltampérométrie est donc l'obtention d'une réponse traduit l'évolution du courant en fonction du potentiel appliqué. Cela renseigne d'une manière rapide sur toute modification de l'interface électrode-électrolyte. La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention de figures appelées voltampérogrammes.

Pour pouvoir imposer le potentiel d'électrode, le faire varier et produire ainsi des réactions électrochimiques, il faut opérer dans une cellule d'électrolyse comportant trois électrodes auxquelles un circuit extérieur se trouve connecté. Le potentiel de l'électrode principale ou doivent avoir lieu les réactions que l'on désire produire, électrode dite indicatrice (électrode de

travail) est contrôlée avec l'aide d'une électrode référence. L'électrolyse se manifeste alors par la circulation d'un courant électrique, dont l'intensité mesurée sur le circuit extérieur, à l'aide de la troisième électrode. Celle des deux électrodes qui est traversée par le courant dans le sens correspondant à un processus de réduction, est désignée par le terme de cathode. L'autre électrode, traversée par le courant dans le sens qui correspond à un processus d'oxydation, est désignée par le terme d'anode. Une inversion du sens du courant dans le circuit (au cours de la variation de potentiel) intervertit les rôles des deux électrodes.

Pour imposer à l'électrode indicatrice un potentiel bien contrôlé, nous avons utilisés un appareil électronique appelé potentiostat/galvanostat model 273A de la compagnie Princeton Applied Reseach présenté dans la figure III.4, aux borne duquel les trois électrodes sont connectées.

Cet appareil fournit automatiquement la tension électrique entre l'électrode indicatrice et la contre électrode, nécessaire pour que la tension entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence soit maintenu égale à une valeur de consigne affichée à l'appareil. Pour décrire un voltampérogramme, on effectue alors un balayage de potentiel en modifiant progressivement la tension de consigne contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage automatique.

La mesure automatique du courant peut aussi effectuer et porter en fonction du potentiel point par point. L'automatisation complète du tracé permet l'enregistrement du voltampérogramme.

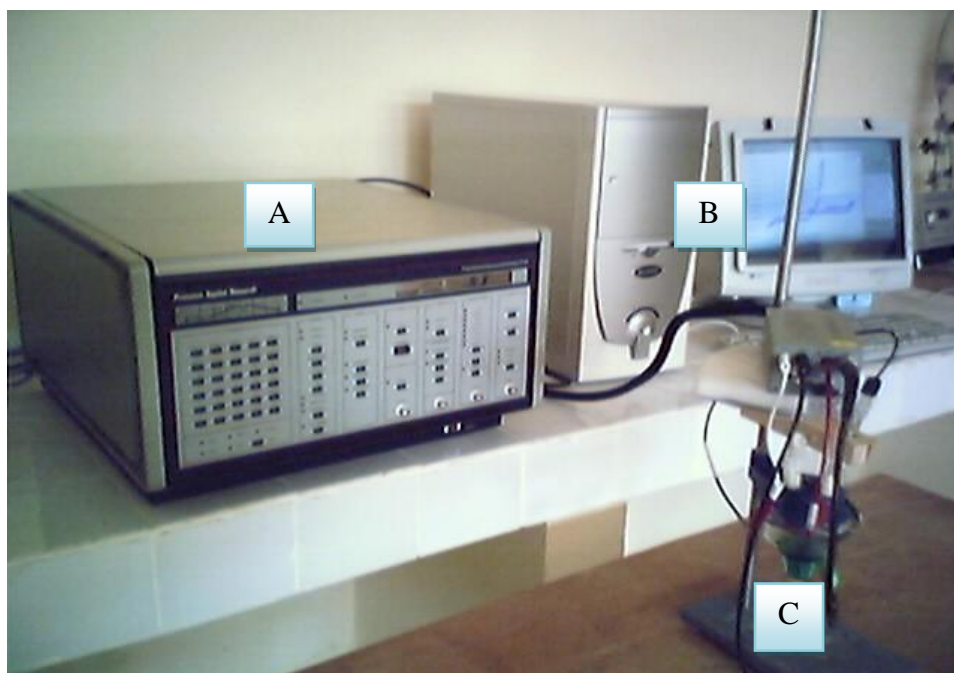


Figure III.5 : dispositif expérimental utilisé pour l'établissement des voltampérogramme

A: Potentiostat Galvanostat model 273 EG/G PAR

B : ordinateur

C : cellule d'électrolyse

III.2.3. la microscopie électronique à balayage

III.2.3.1. Principe de la technique

La microscopie électronique à balayage (MEB), est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Leur principe consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

La figure ci-contre illustre le schéma de principe d'un MEB, elle se compose de:

- Une colonne optique électronique montée sur la chambre échantillon
- Un circuit de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire
- Des détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon
- Un écran vidéo pour l'observation des images
- Une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions

Le canon produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par la haute tension (jusqu'à 30 KV) créée entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de 3 lentilles électromagnétiques en une sonde de moins de 4 nm.

Le faisceau en touchant la surface de l'échantillon produit des interactions qui pourront être collectées par un détecteur adéquat pour être ensuite converties en un signal électrique.

Par un système de bobines de déflexions semblable à celui d'une télévision, le faisceau peut être guidé de façon à balayer la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire. Le moniteur permettant l'observation est lui même balayé en synchronisation avec le faisceau d'électron de la colonne. Le signal recueilli par le détecteur est utilisé pour moduler la brillance du moniteur permettant l'observation.

Il s'établit alors une correspondance entre la quantité de signal produite par un point de l'échantillon et la brillance de l'élément de l'image vidéo correspondant à ce point.

Autrement dit si le faisceau d'électron est en haut à gauche de la zone balayée sur l'échantillon, le faisceau d'électron de l'écran vidéo sera en haut et à gauche de l'image et si cette zone produit beaucoup d'électrons secondaires, la brillance de l'image en haut et à gauche sera importante.

Le grandissement obtenu est le rapport de la surface de l'image vidéo sur la surface balayée sur l'échantillon

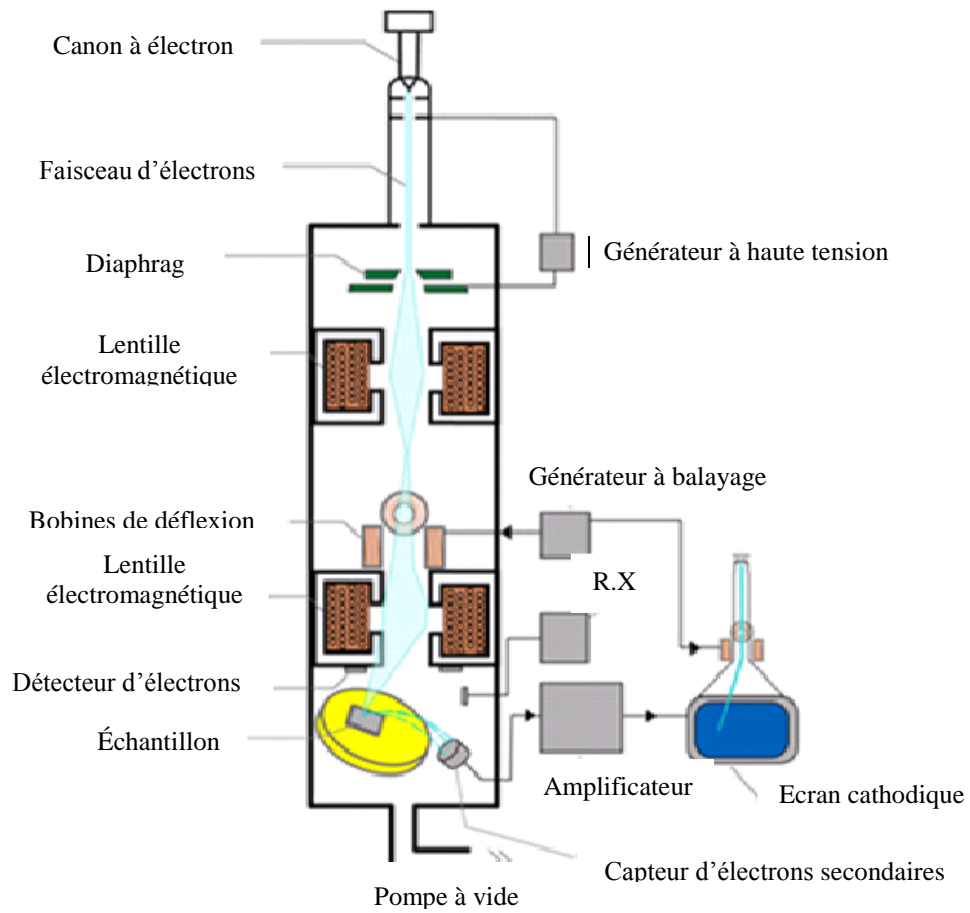


Figure III.6 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage

III.2.3.2. Appareillage

Les observations ont été effectuées en utilisant un appareil de type **Philips: MEB XL20**.

Chapitre IV

Résultats et discussion

V.1. ELABORATION DE REVETEMENT DE NICKEL SUR CUIVRE

IV.1.1. Electrodeposition de cuivre

L'électrodeposition est une technique usuelle d'élaboration des revêtements métalliques, largement répandu dans l'industrie et qui a pour avantage d'être économique, de posséder une gamme de synthèse importante et de permettre l'utilisation de nombreux type de substrats (tailles et forme).

Dans un premier temps, et lors de la préparation des échantillons de travail, nous avons déposé le cuivre sur nos échantillons qui sont des plaques en laiton dont la composition est (cuivre 63.5÷65%, zinc 36.5÷35%) et de dimension 20×10 mm². Cette étape de préparation a pour but :

- ◆ L'obtention d'une couche de cuivre pur.
- ◆ Augmentation de l'adhérence de dépôt de nickel qui sera effectué plus tard, parce que le nickel adhère mieux sur le cuivre que sur le laiton.

Le cuivrage électrolytique des échantillons se déroule dans la cellule présentée dans la figure III.1, dont la cathode est notre échantillon et l'anode est une tige de cuivre commercial de pureté 99,9%, Cette tige joue le rôle d'anode soluble qui permet de minimiser l'appauvrissement de la solution en ions Cu²⁺.

D'après les études expérimentales tirées de la littérature, un bon cuivrage est obtenu à une densité de courant 16,5 A/dm², à la température ambiante et à partir d'un électrolyte dont la composition est :

CuSO₄ : 180 g/l

H₂SO₄ à 98% : 27 ml/l

Loi de Faraday et rendement faradique d'une réaction

Soit un dépôt électrochimique effectué à un potentiel permettant la réduction du métal souhaité, Si aucune autre contribution ne génère un courant à ce potentiel, l'analyse de la réponse $I = f(t)$ enregistrée au cours d'une déposition permet de calculer la quantité de charges q qui traverse la cellule et d'en déduire l'épaisseur du dépôt en utilisant la loi de Faraday : $q = nNF$ (IV.1).

n : nombre d'électrons échangés pour la réaction considérée.

N : nombre de moles réduites au cours de la réaction.

F : constante de Faraday.

N peut également s'écrire de la manière suivante : $N = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{\rho \cdot S \cdot e}{M}$ (IV.2)

De (IV.1) et (IV.2) on obtient: $q = \frac{n \cdot \rho \cdot e \cdot S \cdot F}{M}$ (IV.3)

De cette dernière, on déduit ainsi l'expression de l'épaisseur : $e = \frac{q \cdot M}{n \cdot \rho \cdot S \cdot F} = \frac{M \cdot i \cdot t}{n \cdot F \cdot \rho}$ (IV.4)

e : l'épaisseur de la couche.

ρ : la masse voluméque

n : le nombre d'électron

M : la masse molaire

F : le nombre de faraday

i : la densité de courant

Nous sommes intéressés à obtenir un dépôt d'épaisseur **5 μm** , en tenant compte de rendement qui est d'après la littérature égale à 60% pour cette bain de cuivrage [14].

$$t = \frac{e \cdot n \cdot F \cdot \rho}{i \cdot M} = 135s$$

Ou: $n=2$
 $1F=96485.31C$
 $\rho=8,92 \text{ g/cm}^3$
 $M=63 \text{ g/mol}$
 $i=16,5 \text{ A/dm}^2$

IV.1.2. Electrodeposition de nickel

Dans ce travail nous avons réalisé des dépôts de nickel à partir de bain de Watts, notre objectif était d'améliorer les propriétés de ces dépôts, dans ce contexte nous avons proposé de nouveaux additifs (mouillants et brillanters) qui peuvent améliorer leurs brillance ainsi que leurs propriétés anticorrosifs.

La cellule que nous avons utilisée pour l'élaboration électrochimique de dépôt de nickel est présentée dans la figure III.1, dans laquelle le substrat est en laiton cuivré préalablement et l'électrode auxiliaire en nickel, sont immergés dans un b cher contenant 30 ml de solution de travail, le b cher est fix   l'intérieur d'un compartiment en verre rempli d'eaux et chauff   60 C, grâce au transfert de chaleur, la solution de travail se chauffe jusqu'à 58 C. L'opération de chauffage et de fixation de la température est assurée par un agitateur magnétique de type **P.Selecta**, menu d'un thermocouple de type **Metrix 101**.

Le substrat est branché au pôle négatif alors que la tige de nickel de pureté 99,9% (anode soluble permettant de minimiser l'appauvrissement de la solution en ions Ni^{2+}) est branch e au pôle positif du générateur de type **Metrix AX501**, qui alimente le système par un courant continu, la valeur de l'intensité de courant est contrôlée par un multimètre de précision de type **Metrix**. Ainsi le temps nécessaire pour la réalisation de dépôt est mesuré par chronomètre.

Afin de mieux comprendre l'origine des phénomènes qui se déroulent pendant le dépôt de nickel, nous avons fait recours à la voltampérométrie, pour étudier l'influence des additifs organiques sur la qualité du dépôt et sur les courbes de polarisation.

IV.1.2.1. Influence de la densité de courant

D'après la littérature, il est démontré que le dépôt de nickel s'effectue par électrolyse de solutions de sels de nickel à pH acide, à des températures comprises entre 55 et 60°C et sous des densités de courant variant de 2 à 10 A/dm², on a constaté que la gamme de la densité de courant est assez large, pour cela, il s'est avéré nécessaire d'étudier l'influence de la densité de courant et de lui faire varier dans les prochains essais.

Les essais que nous avons effectués ont montré que les dépôts brillants peuvent être obtenus à une densité de courant de 4A/dm², ceci est illustré dans le tableau 1.

Tableau 1: Influence de la densité de courant sur l'aspect du dépôt (pH=4, T=58°C, t=2 min).

Densité (A/dm ²)	2	4	6	8	10
Composition du bain					
Bain1+FA	Semi brillant	Très brillant	Semi brillant	Brûlé	Brûlé
Bain1+BA	Semi brillant	Brillant	Mat	Brûlé	Brûlé
Bain1+PEG	Mat	brillant	Mat	Mat	Brûlé
Bain1+1,4 BUD	Semi brillant	brillant	Mat	Semi brillant	Semi brillant
Bain1+PIC	Mat	Semi brillant	Semi brillant	Brûlé	Brûlé

IV.1.2.2. Influence de l'ajout de mouillant

Les mouillants sont des substances tensioactives qui ont, selon leurs structures, non seulement un pouvoir émulsionnant, mais aussi ils permettent d'éviter la longue présence de bulles d'hydrogène en cours de formation dans le bain, et d'empêcher l'apparition des piqûres qui nuisent à la qualité des dépôts lorsque l'agitation est insuffisante. On dit qu'ils sont des agents antipiqûres. Pour discuter leurs effets, nous avons comparé la qualité des dépôts issus de différents bains:

- Avec agitation mécanique
- Avec ajout de mouillant : nous avons fait des dépôts chaque fois qu'on change la quantité du mouillant.

La composition de bain que nous avons utilisé est celle de Watts décrite précédemment.

Nous avons constaté que la brillance des dépôts est plus améliorée par l'ajout du dodécyl sulfate de sodium que par le cetyltriméthyl ammonium bromide ou l'agitation mécanique, de plus il est évident que le mouillant influe non seulement sur la brillance mais également sur les piqûres. Nous avons donc observé une disparition totale des piqûres et une amélioration nette de la brillance lorsque le dodécyl sulfate de sodium est ajouté à 0.3 g. Le tableau 2 résume les différentes constatations effectuées sur les dépôts obtenus dans les différents bains.

Tableau 2: Effet de l'ajout de mouillant sur l'aspect des dépôts ($i=4 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH}=4$, $T=58^\circ\text{C}$, $t=2 \text{ min}$).

Bain	Brillance	Piqûre
Watts+ agitation mécanique.	Brûlé	Présence
Watts+0.01g DDS	Mat	Peu
Watts+0.02g DDS	Semi brillant	Abs
Watts+0.03g DDS	Brillant	Abs
Watts+0.04g DDS	Semi brillant	Abs
Watts+0.05g DDS	Mat	Peu
Watts+0.01g CTAB	Brûlé	Présence
Watts+0.02g CTAB	Brûlé	Présence
Watts+0.03g CTAB	Brûlé	Présence
Watts+0.04g CTAB	Mat	Présence
Watts+0.05g CTAB	Mat	Peu

Au vu des résultats précédents, nous avons choisi de travailler avec le dodécyl sulfate de sodium à 0.03g.

IV.1.2.3. Influence de l'ajout des brillanteurs

La brillance d'un dépôt électrolytique est l'une de ses qualités les plus importantes, en particulier quand il s'agit de revêtements décoratifs et l'action de brillance représente la fonction primordiale des additifs organiques.

Des résultats de la littérature ont montré que le formaldéhyde a attiré un intérêt particulier lors du dépôt électrolytique de chrome, l'aromaticité ainsi que la fonction alcool ont été prouvée efficaces pour la brillance des dépôts de zinc et en particulier le benzaldéhyde, le picoline, le 1,4 butyne-diol et le glycérol. Le polyéthylène glycol est également utilisé comme brillanteur dans le bain de cuivrage et il a donné une grande brillance [35.36.37]. Nous avons donc tenté de voir l'influence de ces d'additifs sur l'aspect de dépôt de nickel. Le GLY est ajouté en tant que brillanteur primaire alors que le FA, BA, PEG, BUD et le PIC sont ajoutés comme brillanteurs secondaires.

IV.1.2.3.1. Evolution de la brillance

Il est clair que le processus d'électrodéposition est fonction d'un certain nombre de variables relatives aux électrodes, aux conditions opératoires et à la composition d'électrolyte. Pour cela, il s'est avéré nécessaire d'étudier l'influence de certains d'entre eux sur la qualité des dépôts. Dans cette partie nous sommes intéressés à suivre l'évolution de la brillance des dépôts qui est une caractéristique très recherchée, en fonction des additifs ajoutés.

Nous avons comparé les dépôts issus des différents bains, nous constatons une augmentation de la brillance dans le sens indiqué ci-dessus, c'est-à-dire l'ajout du mouillant est nécessaire pour la disparition des piqûres, cependant l'ajout du brillanteur primaire et brillanteur secondaire ensemble est également indispensable pour avoir une brillance maximale. Le tableau avec les échantillons présentés ci-dessous présente le sens de progression de la brillance.

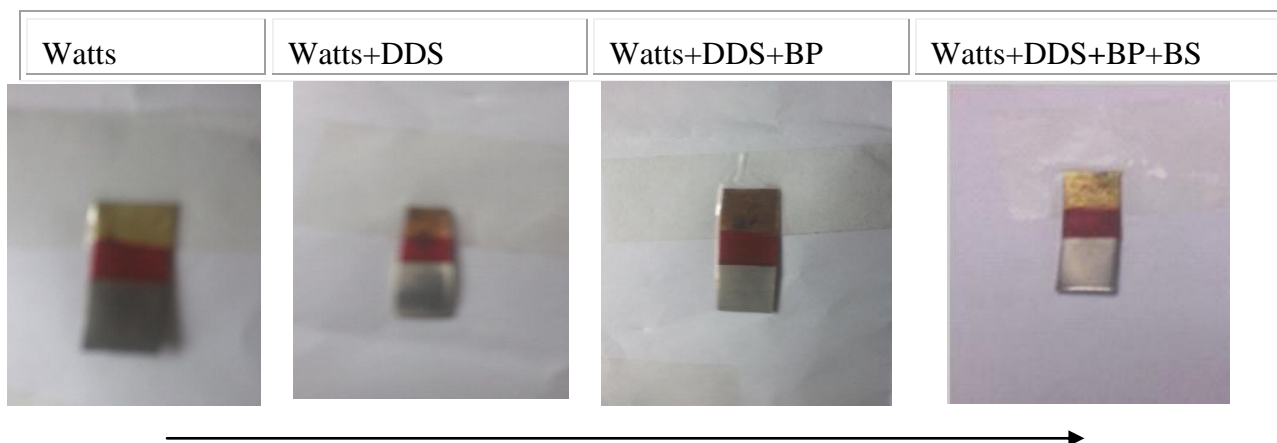


Figure IV.1 : Amélioration de la brillance en fonction de l'ajout des additifs au bain de Watts

IV.1.2.3.1. Influence de la concentration des brillantEURS

Au vu des résultats précédents, nous sommes intéressés de voir les concentrations dont lesquels nos additifs sont super efficaces. Le tableau 3 englobe les différentes observations effectuées sur les dépôts obtenus en présence des différents additifs, à différentes concentrations.

Les cinq additifs sont ajoutés en tant que brillantEURS secondaires, tous les additifs montrent un effet brillant, mais le degré de brillance varie d'un additif à l'autre. Le formaldéhyde et le polyéthylène glycol ont montré une brillance supérieure comparativement aux benzaldéhydes et 1,4butyne-diol, tandis que le 3picolline donne un aspect moins brillant. La brillance maximale a été obtenue avec le formaldéhyde pour une concentration de 150 ul/30ml de bain, Une photographie des dépôts obtenus dans ces conditions est présentée sur la figure IV.2. Donc on a pu conclure les différents paramètres optimaux conditionnant la bonne qualité de dépôt de nickel (Tableau 4)

Tableau 3: Influence de la variation de concentration des brillanteurs secondaires ($i=4 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH}=4$, $T=58^\circ\text{C}$, $t=2 \text{ min}$).

ADDITIFS									
PEG		FA		BA		BUD		PIC	
Concentration ($\mu\text{l}/30\text{ml}$)	Brillance	Concentration ($\mu\text{l}/30\text{ml}$)	Brillance	Concentration ($\text{g}/30\text{ml}$)	Brillance	Concentration ($\text{g}/30\text{ml}$)	Brillance	Concentration ($\mu\text{l}/30\text{ml}$)	Brillance
Bain1+50	Mat	Bain1+50	Brillant	Bain1+0.52	Mat	Bain1+0.52	Brillant	Bain1+50	Semi brillant
Bain1+100	Mat	Bain1+100	Brillant	Bain1+0.104	Brillant	Bain1+0.104	Très brillant	Bain1+100	Mat
Bain1+150	Semi brillant	Bain1+150	Brillance maximale	Bain1+0.156	Brillant	Bain1+0.156	Brillant	Bain1+150	Brillant
Bain1+200	Très brillant	Bain1+200	Brillant	Bain1+0.208	Très brillant	Bain1+0.208	Brillant	Bain1+200	Semi brillant

Tableau 4 : Additifs et Conditions optimale de réalisation de dépôt de nickel.

Cathode	Anode	Bain de base	Additifs			Densité de courant	Température	pH	Temps de dépôt	Surface immergé
			Mouillant	Brillanteur Primaire	Brillanteur secondaire					
Laiton cuivré	Tige de nickel	Watts	DDS	GLY (0.03g)	FA(150µl) BA(0.208g) PEG(200µl) BUD(0.104g) PIC(150µl)	4A.dm ⁻²	58°C	4	2min	2 cm ²

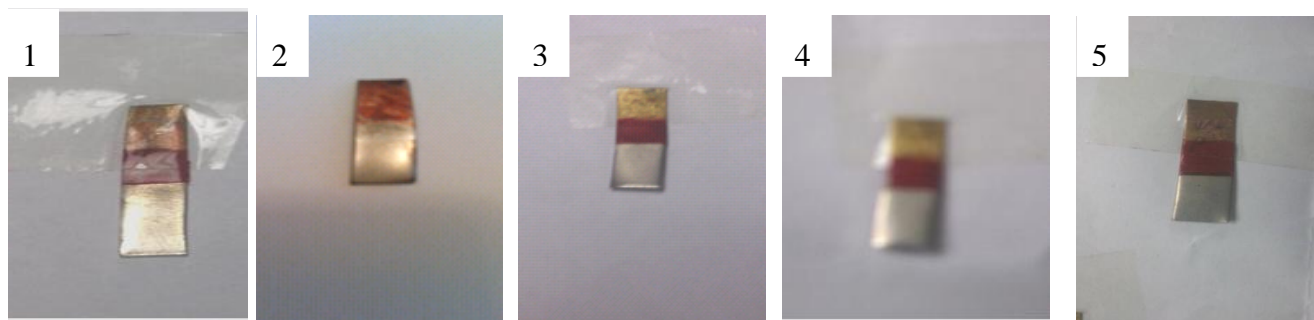


Figure IV.2 : Dépôt de nickel brillant 1(FA, 150 μ l/30ml), 2(PEG, 200 μ l/30ml), 3(BA, 0.208 g/30ml), 4(BUD, 0.104 g/30ml), 5(PIC, 150 μ l/30ml) à : $i=4$ A/dm², pH=4, T=58°C, t=2 min,

IV.2. ETUDE CINETIQUE PAR VOLTAMPEROMETRIE

IV.2.1. Comportements de bain de Watts

L'allure générale du voltampérogramme de l'acide borique sur un substrat de cuivre est représentée sur la figure IV.3. Etant donné que l'électrode utilisée pour l'étude cinétique est une électrode en cuivre, nous avons tracé des voltampérogrammes dont le sens de balayage aller est cathodique. La courbe permet de limiter l'intervalle d'étude qui est entre -1,2 et 0,15 mV correspondant au dégagement d'hydrogène d'une part et à l'oxydation de cuivre d'autre part.

Le voltampérogramme caractérisant la réduction cathodique des ions de nickel dans le bain de Watts est présenté sur la figure IV.4, on remarque une augmentation significative du courant à partir -0.7 mV. L'allure du pic retour indique la dissolution d'un produit insoluble, en l'occurrence la dissolution du nickel formé lors de balayage cathodique. Etant donné que l'électrode utilisée pour l'étude cinétique est une électrode de cuivre, nous avons tracé des voltampérogrammes dont le balayage retour permet de distinguer l'oxydation de nickel qui commence à -0.3 mV et l'oxydation de cuivre qui commence à -0.1mV. 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 SO₄²⁻ qui favorisent l'oxydation de cuivre dans le bain de Watts.

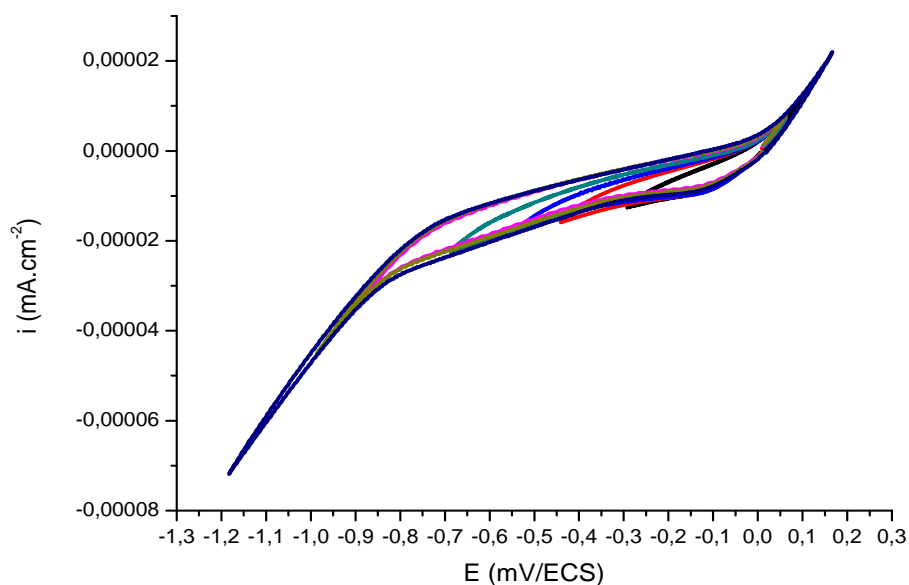


Figure IV.3 : Voltampérométrie de l'acide borique sur une électrode de cuivre à différents potentiels d'inversion; $[\text{H}_3\text{BO}_3]=50\text{g/l}$, $V_b=50\text{mV/s}$, T:ambiante.

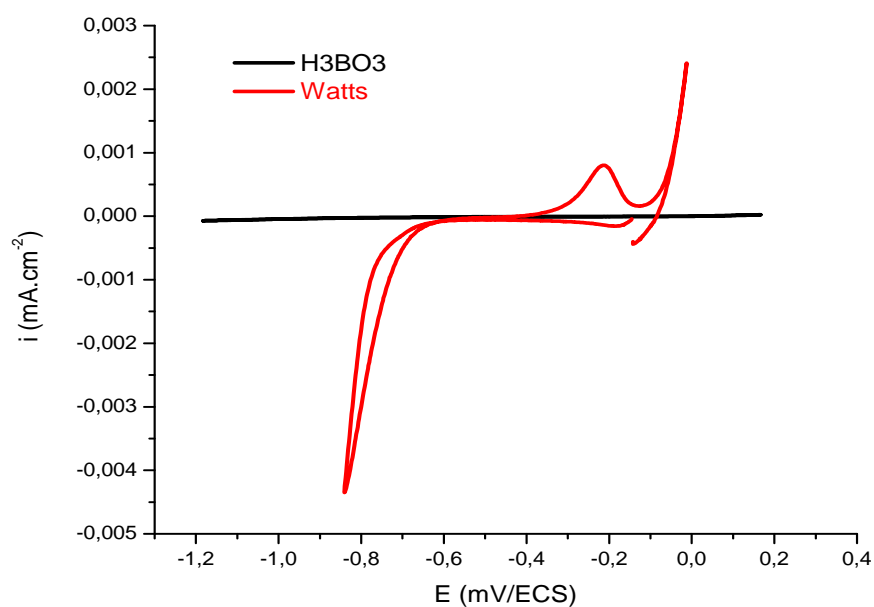


Figure IV.4 : Voltampérométrie de bain de Watts tracé sur une électrode de cuivre $[\text{NiSO}_4]=315\text{ g/l}$, $[\text{NiCl}_2]=70\text{ g/l}$, $[\text{H}_3\text{BO}_3]=50\text{ g/l}$, $V_b=50\text{ mV/s}$, T: ambiante.

IV.2.2. Comportements de bain de Watts + Mouillant (DDS)

Nous avons examiné l'influence du mouillant sur la réduction des ions de nickel pour distinguer l'effet inhibiteur ou activateur de l'ajout de mouillants. L'utilisation du mouillant seul dans le bain électrolytique bloque le processus de réduction des espèces électroactives en formant un film sur la surface cathodique, dans notre cas, nous avons remarqué que le mouillant exerce deux rôles, il exerce une faible activation sur le processus de réduction des ions de nickel pendant le balayage cathodique et il ralentit l'oxydation de nickel pendant le balayage anodique qui est prouvé par le déplacement de pic d'oxydation de ce dernier.

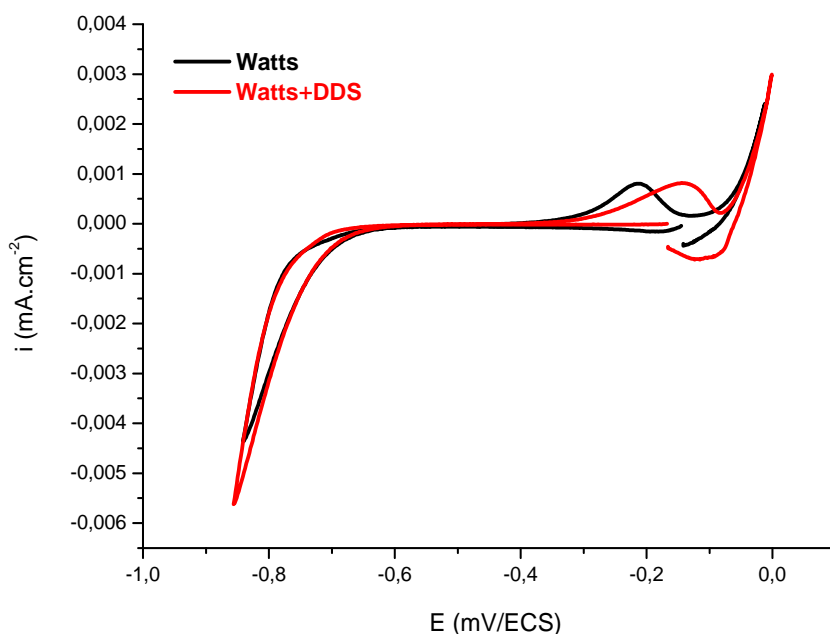


Figure IV.5 : Influence de l'ajout de mouillant sur l'apparition du pic de l'oxydation de nickel, [mouillant]=1g/l, $V_b=50$ mV/s, T:ambiante.

IV.2.3. Comportements de bain de Watts + Mouillant + Brillanteurs

Nous avons examiné l'influence des additifs brillanters sur la cinétique de réduction des ions de nickel pour distinguer les effets inhibiteurs et activateurs des différents ajouts. Nous avons également comparé les voltampérogrammes obtenus avec les différents additifs (Figure IV.6). Tous les additifs exercent une action inhibitrice sur la réduction des ions de nickel. L'inhibition du brillantier primaire est moins importante que celle exercée par les brillanters secondaires

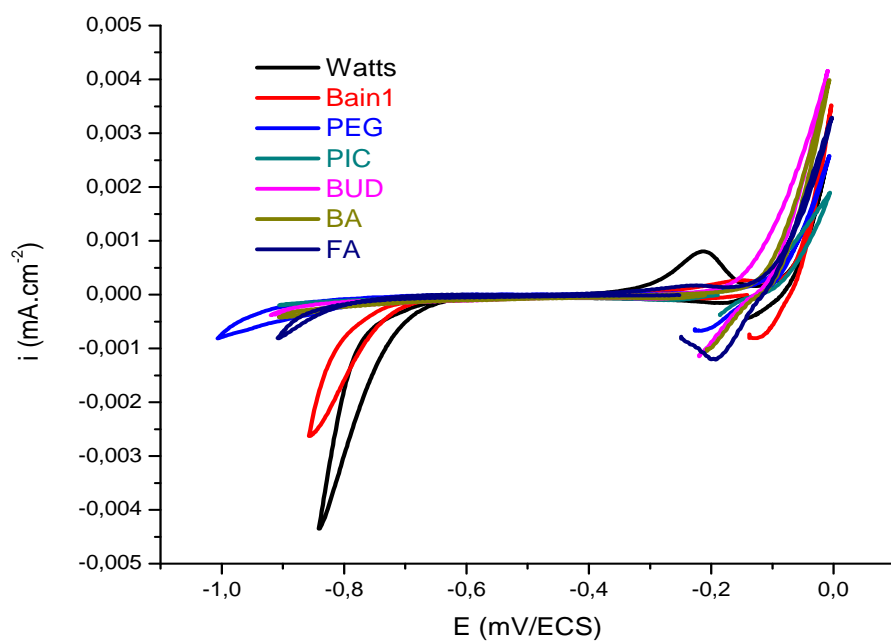


Figure IV.6 : Influence de l'ajout des brillanters sur les courbes (E, i)
[FA]=150 μ l/30ml, [PEG]=200 μ l/30ml, [PIC]=150 μ l/30ml, [BA]=0.208 mg/30ml,
[BUD]=0.104 mg/30ml, $V_b=50$ mV/s, T:ambiant.

IV.2.4. Effet de la température

Comme nous l'avons indiqué précédemment (IV.1.2.2) le formaldéhyde a donné une très bonne brillance à $T=58^{\circ}\text{C}$ comparativement aux autres additifs ; c'est pour cela nous l'avons choisi pour suivre l'évolution de leur voltampérogramme en fonction de la température. On constate que l'allure générale des courbes est influencée par le changement de la température. L'augmentation de la température permet d'accroître la densité de courant de réduction, donc plus la température est élevée plus la vitesse de dépôt est rapide. Egalement, nous remarquons que l'augmentation de la température conduit à la diminution de la surtension de nickel ce qui traduit par une certaine séparation entre la réduction de nickel et d'hydrogène.

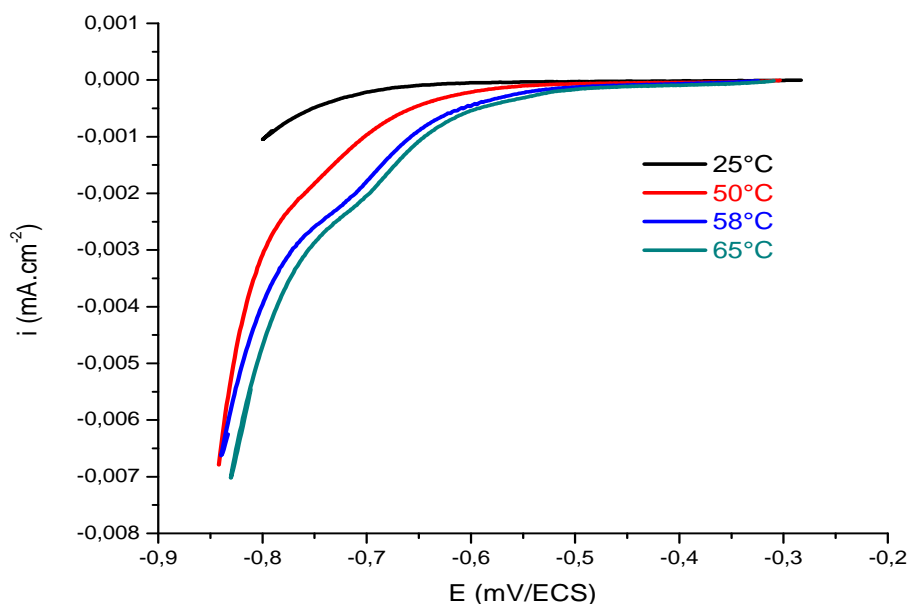


Figure IV.7 : Comportement de formaldéhyde à différente température, $V_b=20\text{mv/s}$.

IV.3. TESTS DE CORROSION DES DEPOTS BRILLANTS

Une réaction électrochimique sur une électrode est gouvernée par la surtension η appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution E et le potentiel d'équilibre de la réaction. L'intensité du courant à travers ce matériau est une fonction du potentiel E , représentée par une courbe $i = f(E)$ ou $\log i = f(E)$ qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode. Sa détermination en

milieu corrosif permet entre autre l'étude des phénomènes de corrosion, il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation Butler-volmer.

Dans le but de connaître le comportement des dépôts brillants envers la corrosion, on a présenté les résultats sous la forme $\text{Log}(i)$ en fonction de la surtension, en utilisant l'extrapolation de Tafel concernant des valeurs de surtension suffisamment grandes, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion et du courant de corrosion ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Les valeurs des densités de courant de corrosion ainsi que le potentiel mixte sont donnés dans le tableau 5. On peut remarquer qu'il y a une diminution de la densité de courant de corrosion en présence de Polyéthylène glycol et 3Picolline, par rapport à celle obtenue dans le bain de Watts. Cependant, le courant de corrosion augmente pour les dépôts obtenus avec les autres brillanters.

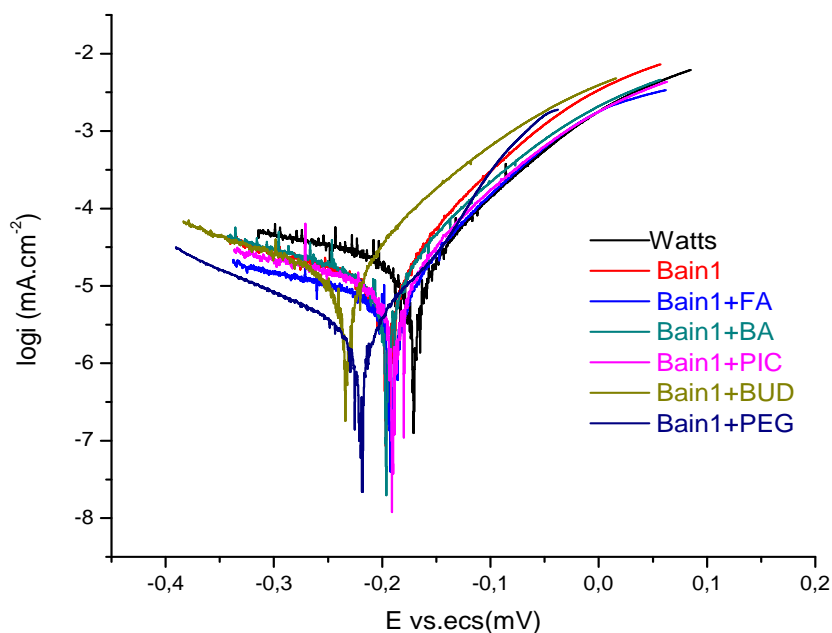


Figure IV.8 : Courbe de polarisation de bain de Watts, de bain de Watts+ les additifs dans un milieu agressif NaCl 3%

Tableau 5: Les valeurs expérimental de (E_M , i_{cor}) de bain de Watts, de bain de Watts+ brillanters dans un milieu agressif NaCl 3%.

Electrolyte	E_M (mV)	i_{corr} (mA/cm ⁻²)
Bain1+PEG	-0.1998	7,0661E-06
Bain1+PIC	-0.1909	1,0636E-05
Watts	-0.1938	1,0796E-05
Bain1+BA	-0.2007	1,1926E-05
Bain1+BUD	-0.2352	1,4976E-05
Bain1+FA	-0.4332	1,9592E-05

Ci-dessous, on a résumé l'évolution de la brillance et de la densité de courant pour les dépôts avec et sans brillanters. Il est clair que c'est le PEG qui combine les meilleurs résultats de brillance et de protection contre la corrosion.

Tableau 6: Evolution de la brillance et de la densité de courant de corrosion des dépôts obtenu à partir de : bain de Watts, bain de Watts+ brillanters.

Propriété de dépôt	Evolution de la brillance et de la densité de courant de corrosion
La brillance	FA>PEG>BA>BUD>PIC>Watts
i_{corr} (mA/cm ⁻²)	PEG>PIC>Watts>BA>BUD>FA

IV.4. L'ADSORPTION DES ADDITIFS

L'adsorption des additifs pendant la formation électrochimique de dépôt est un mécanisme relativement complexe. On sait que l'additif s'adsorbe à la surface et modifie la cinétique des réactions par effet d'inhibition, cette adsorption est fonction de la nature et la dimension des molécules. Lorsque l'additif bloque une fraction de la surface, le taux de recouvrement est déterminé par la relation : $\theta = 1 - I_{0(\text{add})}/I_0$

θ , $I_{0(\text{add})}$ et I_0 , représentant respectivement le taux de recouvrement, les densités de courants d'échange avec et sans additif

Nous avons choisi de comparer les taux de recouvrement obtenus avec le formaldéhyde et le polyéthylène glycol (Tableau 7), étant donné que le premier a donné le meilleur résultat de brillance alors que le second a donné le meilleur résultat de protection.

On remarque que le taux de recouvrement en présence de formaldéhyde est supérieur à celui obtenu avec le polyéthylène glycol dans tout le domaine de concentration et en particulier dans le domaine de concentration avec qui on a obtenus de bonnes brillances. Ceci montre que la bonne brillance obtenu avec FA est du en partie au taux de recouvrement élève. Cependant il semble que la bonne protection de PEG est du à la structure des dépôts obtenu avec ce brillanteur. La molécule de PEG sont plus longues que celle du FA ce qui peut favoriser une meilleur organisation microstructurale qui peut être traduite par une meilleur compacité du dépôt.

Tableau 7 : Densité de courant d'échange et taux de recouvrement des additifs de bain de nickelage à différents concentration.

Concentration ($\mu\text{l}/30\text{ml}$)	Additifs			
	FA		PEG	
	i_{corr}	θ	i_{corr}	θ
100	0,0000195	0,0521067	0,0000106	0,0013096
200	0,0001454	0,2271512	0,0000243	0,0710855
300	0,0001398	0,2237953	0,0000330	0,0977104
400	0,0000430	0,1208866	0,0000379	0,1098125

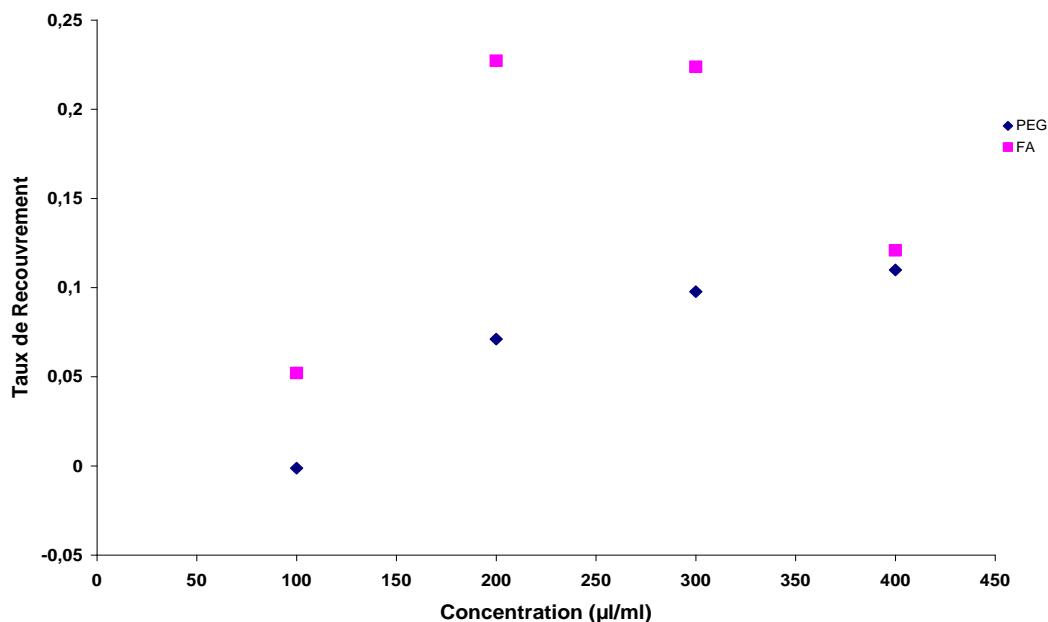


Figure IV.9 : Variation de la surface recouverte (θ) avec les concentrations des brillanteurs

IV.5. CARACTERISATION DE LA SURFACE PAR LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Pour observer nos échantillons nous avons utilisé tout d'abord l'instrument le plus simple : l'œil. Celui-ci permet d'effectuer un examen rapide de nos échantillons. Cet aspect qualitatif du control de l'état de surface nous donne déjà de précieuses informations: homogénéité de dépôt, notion de brillance. Ensuite, la microscopie électronique à balayage à partir d'un microscope de type **Philips: MEB XL20**, nous a permis de caractériser plus finement la morphologie de revêtements.

La microscopie électronique à balayage est une méthode de caractérisation morphologique couramment utilisée pour l'étude de tout type de matériaux, notamment à cause de sa simplicité de manipulation, sa grande commodité et sa souplesse.

La figure IV.10 montre les micrographies MEB des surfaces recouvertes par des dépôts de nickel.

- (a) Bain de Watts
- (b) Bain1+PEG
- (c) Bain1+FA

On constate que la morphologie des dépôts est influencée par l'ajout des brillanteurs : PEG et FA. Celle obtenu avec les brillanteurs présente une meilleure compacité avec des tailles de grains plus faible. Ces résultats montrent clairement l'intérêt de l'ajout des brillanteurs sur la qualité des dépôts électrolytiques.

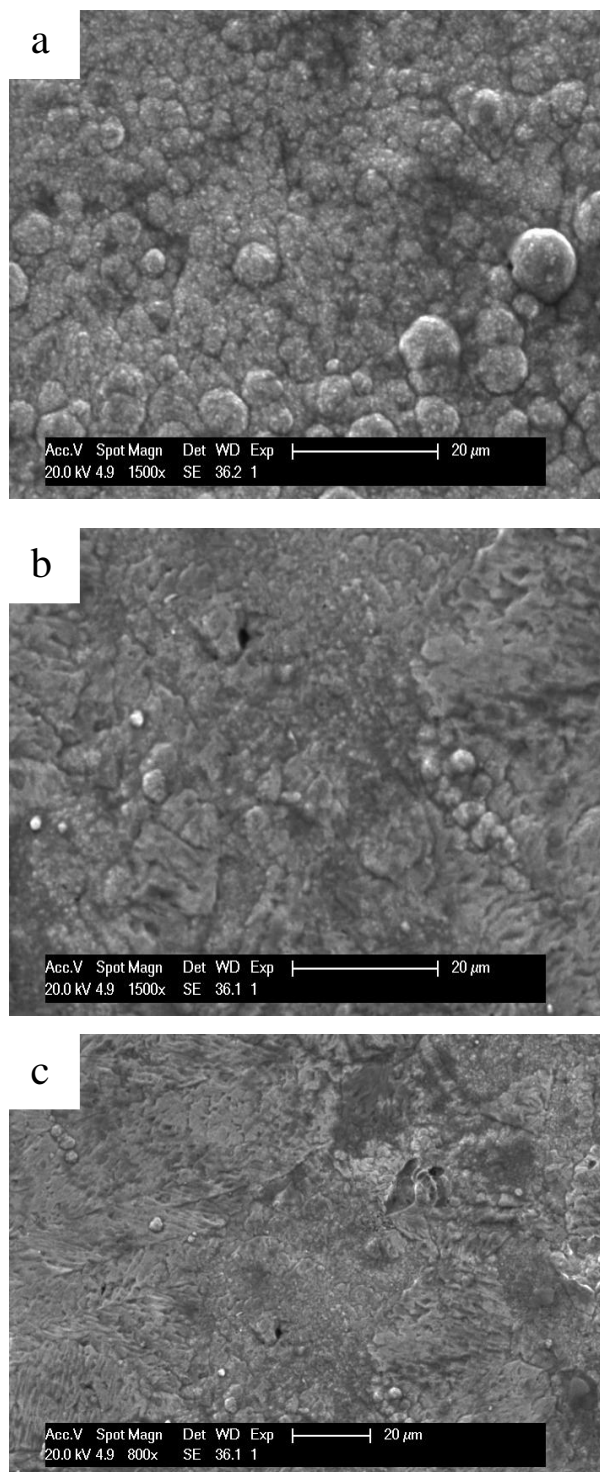


Figure IV.10: Micrographies de la surface des dépôts de nickel obtenu dans le (a) : bain de Watts, (b) : PEG, (c) : FA.

Conclusion Générale

Le nickelage électrolytique est un processus électrochimique permettant d'améliorer les propriétés de certaines surfaces métalliques. L'ajout de substances organiques dans le bain d'électrolyse pendant l'électrodéposition conduit à des changements importants sur le dépôt recherché. La quantité nécessaire de ces additifs organiques est relativement faible et leurs actions sont souvent spécifiques pour un bain donné.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'élaboration de revêtement de nickel, en portant une attention particulière à l'influence de l'ajout des additifs organiques sur la qualité du dépôt ainsi que ces propriétés.

La première partie de ce travail a été consacrée à optimiser les paramètres d'élaboration de bons dépôts. Les résultats obtenus ont montré que la brillance est maximale en présence d'un mouillant, un brillanteur primaire et autre secondaire, à une densité de courant de 4 A/dm^2 lorsque la température est fixée à 58°C , pendant 2 minutes. Ensuite on a pu classer le degré brillantage de différents additifs selon l'ordre suivant : FA > PEG > BA > BUD > PIC.

L'étude potentiodynamique a montré que l'oxydation de nickel commence à -0.3 mV/ECS . Nous avons également étudié l'influence de différents additifs sur le comportement de bain électrolytique. Nous avons trouvé que le mouillant seul dans le bain électrolytique exerce une faible activation sur le processus de réduction des ions de nickel pendant le balayage cathodique. Il ralentisse l'oxydation de nickel pendant le balayage anodique qui est prouvé par le déplacement de pic d'oxydation de ce dernier. Tous les brillanteurs exercent un effet inhibiteur sur la réduction des ions de nickel. L'inhibition des brillanteurs secondaire est plus importante que celle de brillanteur primaire.

Nous avons également vérifié que la température joue un rôle primordial dans la cinétique de réduction de nickel. L'augmentation de la température permet d'accroître la densité de courant de réduction, donc plus la température est élevée plus la vitesse de dépôt est rapide. Egalement, nous remarquons que l'augmentation de la température conduise à la diminution de la surtension de nickel ce qui traduit par une certaine séparation entre la réduction de nickel et d'hydrogène.

Le tracé des courbes de polarisation ainsi que les droites de Tafel des dépôts brillant ont montré une diminution de la densité de courant de corrosion en présence de Polyéthylène glycol, Cependant, le courant de corrosion augmente pour les dépôts obtenus avec les autres brillanters, en comparant l'évolution de la brillance et de la densité de courant pour les dépôts avec et sans brillanters, il est clair que c'est le PEG qui combine les meilleurs résultats de brillance et de protection contre la corrosion

L'étude de l'adsorption des additifs dans le dépôt électrolytique a confirmé que le taux de recouvrement en présence de Formaldéhyde est supérieur à celui obtenu avec le Polyéthylène glycol dans tout le domaine de concentration et en particulier dans le domaine de concentration avec qui on a obtenus de bonnes brillances. Ceci montre que la bonne brillance obtenu avec FA est du en partie au taux de recouvrement élève. Cependant il semble que la bonne protection de PEG est du à la structure des dépôts obtenu avec ce brillanters. La molécule de PEG sont plus longues que celle du FA ce qui peut favoriser une meilleur organisation microstructurale qui peut être traduire par une meilleur compacité du dépôt.

L'étude morphologique des dépôts par la microscopie électronique à balayage a également confirmé que la qualité des dépôts est influencée par l'additif ajouté. : PEG et FA. Celle obtenu avec les brillanters présente une meilleure compacité avec des tailles de grains plus faible. Ces résultats montrent clairement l'intérêt de l'ajout des brillanters sur la qualité des dépôts électrolytiques.

Bibliographie

- [1] Hans et Jorge Mathieu, Erich Bergmann et René Gras. Analyse et technologie des surface-couches minces et tribologie-, suisse, 2003, p139.
- [2] J.Bernard, A. Michel et J. Philibert et al, traitement thermique des métaux.
- [3] Bénard, A. Durut, Techniques de l'ingénieur, Traité de Matériaux métallique,
- [4] L. guering Yves, Grenailage de précontrainte et choc laser dans l'industrie aéronautique. Surfaces ISSN 0585-9840. pp. 59-62
- [5] BENALI, Ahmed, thèse de Magister, université de boumerdes, 2009
- [6] J. Benard, A. Michel et J. Philibert et al. Métallurgie générale
- [7] C.S. Lin, P.C. Hsu, L. Chang and C.H. Chen, Description des modes de dépôts PVD et CVD J. Appl. Electrochem.
- [8] Salima Zidane, thèse de magister, université de Guelma, Guelma 2006
- [9] BENAICHA, Mohamed, these de Magister, université de sétif, 1997.
- [10] J.Bernard, A. Michel et J. Philibert et al, cour d'électrochimie,-notion fondamentale.
- [11] M. Eyraud, Thèse Doctorat, université de Provence, Aix Marseille I, (1993)
- [12] L. Lacourcelle, Techniques de l'ingénieur, Revêtement métallique par voie électrolytique, Paris, 1979.
- [13]] A. Saraby-Reintjes and M. Fleischmann, Electrochim. Acta 29(1984) 557
- [14] P. Allongue, L. Cagnon, C. Gomes, A. Guñ del and V. Costa, Surf. Sci. 557 (2004) 41.

- [15] Cui S. Hessami and C.W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 3611.
- [16] M. Šupicová, R. Rozik, L. Trnková, R. Orinčáková and M. Gašlová, *J. Solid State Electrochem.* 10 (2006) 61.
- [17] Bockris E. Gómez, C. Müller, W.G. Proud and E. Valleś, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 872.
- [18]. Gomez I. Epelboin and R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 1577
- [19] Wiart I. Epelboin, M. Jousellin and R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.* 101 (1979) 281.
- [20] C.E. Rien Hard, *Proc, Amer. Electropl. Soc.* 37 (1950), p171.
- [21] C.E. Rien Hard, *Proc, Amer. Electropl. Soc.* 22 (1947), p155
- [22] D. G. Foulke, O. Kardos, *Proc, Amer, Electrpl. Soc* 46(1956), p172 et 181.
- [23] S.E Beacom, B.Riley, *J. Electrochem. Soc.* 46 (1959), p309.
- [24] Stoychev & Coll. *Commun, Dept. Chem. Of bulg acad. Scie* 182 (1985), p157
- [25] D. Davies & Coll. *Handbook of AUGER E. S, Ed. Perkin- Elmer* (1978)
- [26] Kruglicov & N. Kovaski. *Itogi, Nauki, Tekh Electrokhim.* 10(1975), p106
- [27] G. P. Raff, *Trans. I.M.F.* 64 (1986), p 137
- [28] R. B. Fisher, L. Ring, *Platig*, 43 (1995) p1338
- [29] M. Erchler, Y. Abyaneh and M. Fleischmann, *J. Electroanal. Chem.* 530 (2002) 89.
- [30] Clark & Simonsen, *J. Electroanal. Chem.* 530 (2002) 96.
- [31] M. Stoychev & Coll. Y. Abyaneh, W. Visscher and E. Barendrecht, *Electrochim. Acta* 28(1983) 285.

- [32] E. Frommrt & Ostrowieski, G. Maurin and D. Mercier, *J. Electroanal. Chem.* 161 (1984) 17.
- [33] J. Kardos, A.D. Jensen, P. Pocwiadowski, P.O.A. Persson, L. Hultman and P. Moller, *Chem. Phys. Lett.* 368 (2003) 732.
- [34] Hoar, G. Lemaire, P. He´bant and G.S. Picard, *J. Mol. Struct*419 (1997) 1.
- [35] Bonissent M. Saitou, T. Chinen and Y. Odo, *Surf. Coat. Technol.* 115 (1999) 282.
- [36] Nakahara, F. Lantelme, A. Seghiouer and A. Derja, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 907.
- [37] Matulis, P. Evans, C. Scheck, R. Schad and G. Zangari, *J. Magn. Mater.* 260 (2003) 467.
- [38] Isserlis, J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, N. Spyrellis and E. Trevisan-Souteyrand, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 909.
- [39] E. Mockute and G. Bernotiene, *Surf. Coat. Technol.* 135 (2000) 42.
- [40] K.R. Marikkannu, G. P. Kalaigan, T. Vasudevan, *J. Alloys and Compounds* 438 (2007) 332–336.
- [41] U.S. Mohanty, B.C. Tripathy, P. Singh and S.C. DAS, *J. applied electrochem* 31(2001) 579-583.